

The background of the cover features a complex molecular structure, possibly a polymer or a large organic molecule, rendered in a dark green color against a lighter green background. The structure consists of interconnected rings and chains of atoms, with some atoms highlighted in a lighter shade of green.

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В. Я. Денисов, Д. Л. Мурышкин
Т. Б. Ткаченко, Т. В. Чуйкова





• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА •
• КРАСНОДАР •
2014

В. Я. ДЕНИСОВ, Д. Л. МУРЫШКИН,
Т. Б. ТКАЧЕНКО, Т. В. ЧУЙКОВА

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ДОПУЩЕНО

*УМО по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов вузов,
обучающихся по направлению ВПО «Химия»
и специальности «Фундаментальная и прикладная химия»*



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА •
• КРАСНОДАР •
2014

ББК 24.2я73

Д 33

Денисов В. Я., Мурышкин Д. Л., Ткаченко Т. Б., Чуйкова Т. В.

Д 33 Сборник задач по органической химии: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2014. — 544 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-1582-3

Основную часть учебного пособия составляют задачи и вопросы, посвященные объяснению механизмов органических реакций, сравнению реакционной способности органических соединений, в зависимости от строения и влияния заместителей. Вопросы и задачи сгруппированы по отдельным разделам: «Строение и реакционная способность», «Определение структуры по свойствам», «Целевые синтезы» и др., таким образом, можно без затруднений сформировать варианты индивидуальных заданий для каждого студента.

Достаточно большой объем вопросов касается основных понятий и «языка» органической химии: номенклатуры и изомерии, пространственного строения органических соединений — без усвоения которых невозможно дальнейшее изучение органической химии. Данный сборник включает в себя около 1800 вопросов и задач, а также ответов к ним или ссылок на соответствующую литературу.

Учебное пособие может быть рекомендовано в помощь студентам, обучающимся по направлениям и специальностям химического профиля, а также преподавателям и аспирантам тех вузов, где органическая химия входит в число основных учебных курсов.

ББК 24.2я73

Рецензенты:

А. Л. ПЕРКЕЛЬ — доктор химических наук, профессор,
зав. кафедрой «Технологии основного органического синтеза» КузГТУ;
С. К. СЕИТ-АБЛАЕВА — кандидат химических наук,
доцент кафедры органической химии КемТИПП.

Обложка
Е. А. ВЛАСОВА

*Охраняется законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части
запрещается без письменного разрешения издателя.
Любые попытки нарушения закона
будут преследоваться в судебном порядке.*

© Издательство «Лань», 2014
© Коллектив авторов, 2014
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2014

ЧАСТЬ I

АЛИФАТИЧЕСКИЕ
И АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ
УГЛЕВОДОРОДЫ
И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ПРОИЗВОДНЫЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Решение задач и упражнений является необходимым условием для успешного изучения курса органической химии. Поиск решений задач способствует не только более глубокому и продуктивному усвоению основ органической химии, но и формированию химической логики.

Обширность курса органической химии, обусловленная большим числом и разнообразием свойств органических соединений, обилием фактического материала и теоретических концепций, требует от студентов систематической работы в течение всего периода изучения органической химии. При этом особое значение имеет самостоятельная работа студентов. Формы самостоятельной работы могут быть различными, однако, как показывает опыт преподавания органической химии, выполнение индивидуальных заданий по определенным темам с последующей проверкой их преподавателем представляет собой такую форму работы, которая позволяет, с одной стороны, развивать самостоятельность, с другой стороны, контролировать и корректировать ее развитие.

АЛКАНЫ

1. НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

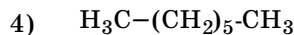
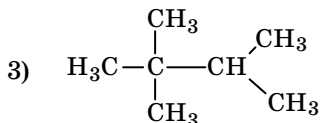
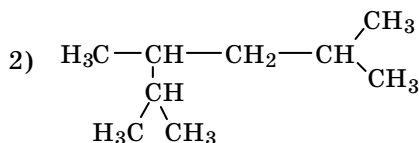
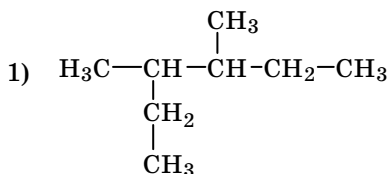
1.1. Напишите полные структурные формулы и назовите по номенклатуре IUPAC следующие соединения:

- 1) $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;
- 2) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;
- 3) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$;
- 4) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$.

1.2. Напишите структурные формулы, соответствующие следующим названиям:

- 2,2,3,3-тетрамилпентан;
- 2,2-димилпропан;
- 2,4-димил-4-тилгептан;
- 3,7-димил-4-изопропилоткан.

1.3. Дайте названия по номенклатуре IUPAC следующим соединениям:



1.4. Напишите структуры следующих соединений:

- 1) 2,4-димил-3-изопропилпентан;
- 2) 4-изопропил-4-трет-бутилдекан;
- 3) 3,8-дитил-5-втор-бутилдекан;
- 4) 2,2,4,4-тетрамил-3,3-ди-трет-бутилпентан.

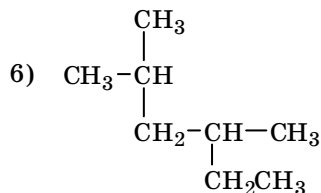
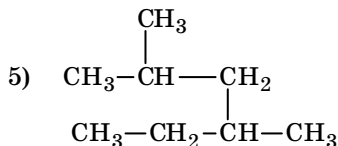
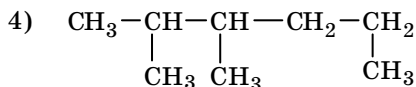
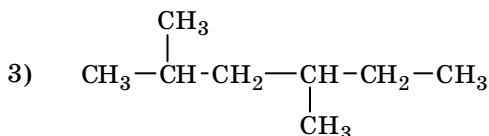
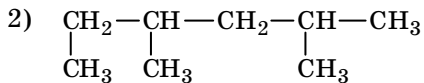
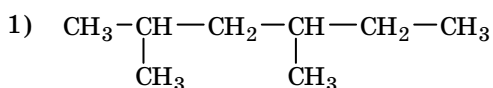
В структуре 3 укажите типы атомов углерода.

1.5. Изобразите структурные формулы изомеров октана, у которых:

- 1) три этильных группы;
- 2) две изопропильных группы;
- 3) пять атомов углерода в главной цепи;
- 4) максимальное количество метильных групп.

Назовите все соединения по номенклатуре IUPAC.

1.6. Определите, сколько разных алканов изображено ниже и назовите их по номенклатуре IUPAC:



1.7. Изобразите структуры алканов C_5H_{12} , C_8H_{18} и $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$, в которых присутствуют только первичные атомы водорода, причем все они эквивалентны. Дайте им названия по номенклатуре IUPAC.

1.8. Изобразите структурные формулы изомеров декана, соответствующие следующим требованиям:

1) в структуре содержится максимальное количество четвертичных атомов углерода;

2) в структуре содержится максимальное количество вторичных атомов водорода;

3) структура содержит две третбутильные группы;

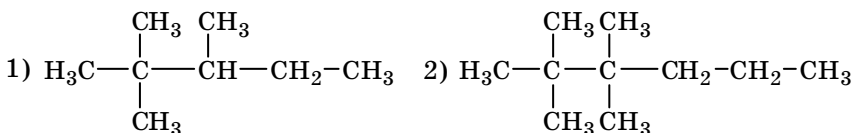
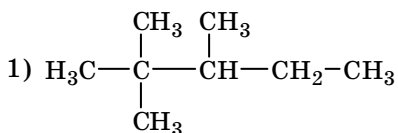
4) в структуре максимальное количество третичных атомов водорода.

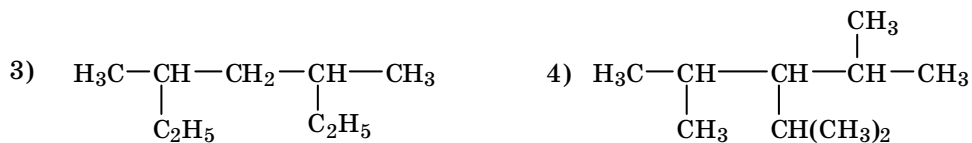
Назовите все соединения по номенклатуре IUPAC.

1.9. Найдите ошибки в названиях приведенных ниже соединений, назовите их правильно по номенклатуре IUPAC:

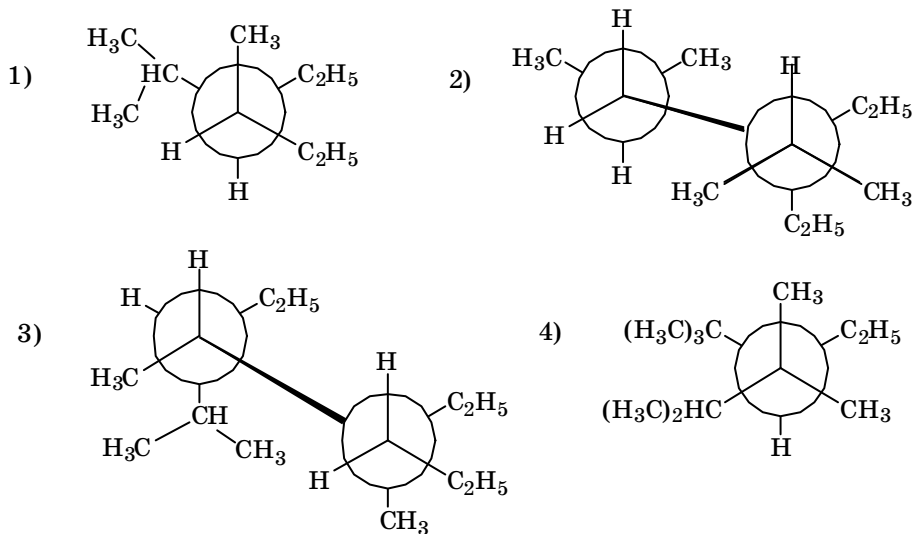
1) 2,3-триметилпентан; 2) 4,4,5,5-тетраметилгексан;

3) 2,4-диэтилпентан; 4) 2,4-диметил-3-пропилгексан.

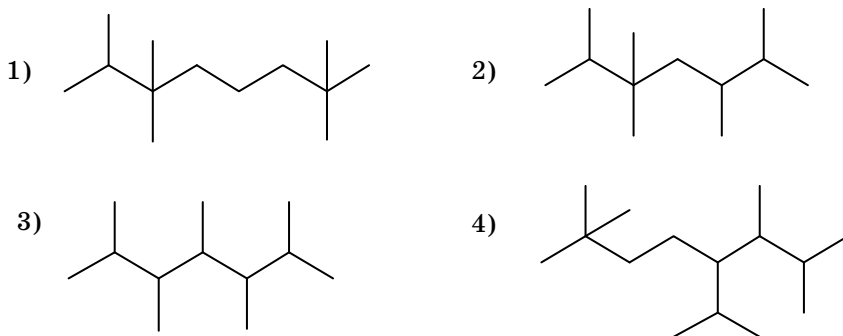




1.10. Напишите структурные формулы углеводородов, изображенных в виде проекций Ньюмена. Назовите их по номенклатуре IUPAC.



1.11. Напишите полные структурные формулы алканов, углеродные скелеты которых представлены ниже, и назовите их по номенклатуре IUPAC.

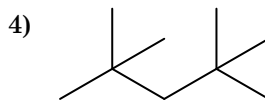
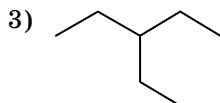
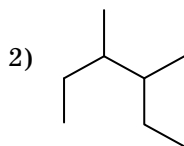
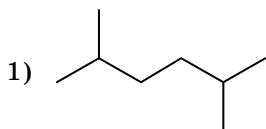


1.12. Напишите структурные формулы изомеров декана, содержащих:

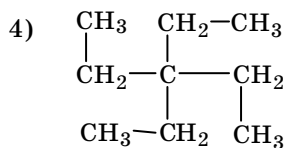
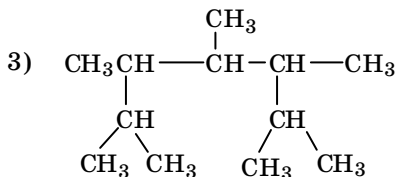
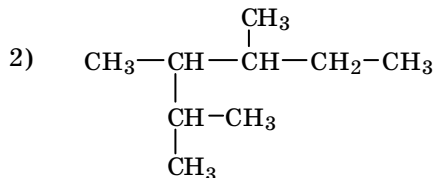
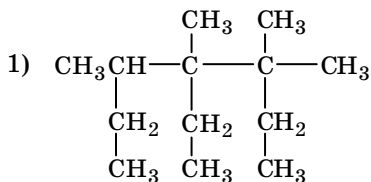
- 1) половину атомов углерода в боковых цепях;
- 2) две вторбутильные группы;
- 3) три изопропильные группы;
- 4) максимальное количество метильных заместителей.

Назовите все соединения по номенклатуре IUPAC.

1.13. Напишите полные структурные формулы алканов, углеродные скелеты которых представлены ниже, и назовите их по номенклатуре IUPAC и рациональной номенклатуре:



1.14. Назовите приведенные ниже алканы по систематической номенклатуре, для структуры 1 укажите типы атомов углерода.



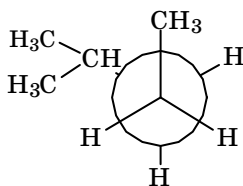
1.15. Напишите структурные формулы изомеров октана (не менее четырех), содержащих 5 атомов в главной цепи. Назовите их по номенклатуре IUPAC.

2. КОНФОРМАЦИИ АЛКАНОВ

2.1. Изобразите заслоненные и заторможенные конформации этана и пропана в виде формул Ньюмена и перспективных формул. Отличаются ли они по энергии, и если да, то в каком случае (этана или пропана) это различие больше?

2.2. Приведите конформации бутана, рассматривая вращение вокруг связи C_2-C_3 ($\varphi = 60^\circ$). Перечислите типы конформаций и расположите их по убыванию энергии.

2.3. Ниже в виде формулы Ньюмена изображен один из конформеров 2-метилпентана.



Укажите тип конформации. Проводя вращение вокруг той же С–С связи от 0 до 360°, изобразите другие возможные конформации 2-метилпентана, соответствующие экстремальным значениям энергии. Расположите их по возрастанию энергии.

2.4. Учитывая только вращение вокруг указанной связи (C₂–C₃), нарисуйте кривую изменения потенциальной энергии для 2,3-диметилбутана в зависимости от угла поворота. Укажите, какому конформеру соответствует каждый энергетический минимум или максимум.

2.5. Сколько конформеров отвечает 1,2-дихлорэтану? Изобразите их с помощью формул Ньюмена. Чем можно объяснить возрастание дипольного момента этого соединения при повышении температуры?

2.6. Кристаллизацией при низких температурах были выделены 2 изомерные формы сильно пространственно затрудненного 1,1,2,2-тетрабромэтана. Изобразите их в виде проекций Ньюмена. Поясните свой ответ.

2.7. Учитывая только вращение вокруг указанной связи, нарисуйте кривую изменения потенциальной энергии для 2-метилбутана в зависимости от угла поворота (вращение вокруг связи C₂–C₃, $\varphi = 60^\circ$). Укажите, какому конформеру соответствует каждый энергетический минимум или максимум.

2.8. Используя два типа проекционных формул (проекции Ньюмена и проекции типа «лесопильные козлы»), изобразите молекулу этана в наиболее выгодной конформации. Как можно распространить этот тип формул на систему с тремя углеродными атомами? Используйте два типа проекционных формул для изображения наиболее выгодной конформации пропана. Должны быть показаны все связи С–С.

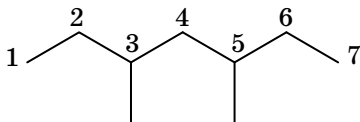
2.9. Сколько конформеров соответствуют 1-хлор-2-бромэтану? Изобразите их с помощью формул Ньюмена. Какой из них отвечает энергетическому минимуму? Будет ли это соединение обладать дипольным моментом? Будет ли меняться дипольный момент при повышении температуры?

2.10. Учитывая только вращение вокруг указанной связи, нарисуйте кривую изменения потенциальной энергии для 2,2,3,3-тетраметилбутана в зависимости от угла поворота (вращение вокруг связи C₂–C₃). Укажите, какому конформеру соответствует каждый энергетический минимум или максимум.

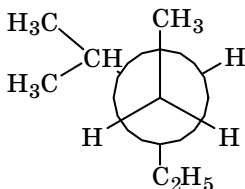
2.11. Один из углов С–С–С в молекуле 2,2,4,4-тетраметилпентана значительно больше, нежели другие. Укажите в структурной формуле, который из них. Дайте объяснение. Изобразите с помощью проекции Ньюмена наиболее выгодный конформер этого алкана, если учитывать вращение только вокруг связи C₃–C₄.

2.12. Объясните, почему при обычной температуре 1,2-дибромэтан практически не обладает полярностью, в то время как 1,2-дигидроксиэтан обнаруживает существенный дипольный момент.

2.13. Для алкана, углеродный скелет которого изображен ниже, изобразите конформации, соответствующие максимальному и минимальному значениям энергии (вращение только вокруг связи C₃–C₄).



2.14. Ниже в виде формулы Ньюмена изображена одна из конформаций алкана (какого?).



Проводя вращение вокруг той же C–C связи от 0 до 360° изобразите другие возможные конформации, соответствующие экстремальным значениям энергии. Укажите самую устойчивую конформацию.

2.15. Изобразите на диаграмме зависимость потенциальной энергии 1,1,2-трихлорэтана при вращении вокруг C–C связи от 0 до 360°. Приведите проекции Ньюмена для конформаций, соответствующих экстремумам кривой. Аргументируйте свой ответ.

3. СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

3.1. При бромировании 2,3-диметилбутана при 200°C образуется смесь, содержащая 99,6% 2-бром-2,3-диметилбутана и всего 0,4% 1-бром-2,3-диметилбутана. Оцените относительную реакционную способность первичного и третичного атомов водорода в реакции бромирования.

3.2. Определите состав реакционной смеси, образующейся в результате термического ($t = 300^\circ\text{C}$) монохлорирования 2,2,3-триметилпентана. Относительные скорости замещения атома водорода на атомы хлора при $C_{\text{перв}}:C_{\text{втор}}:C_{\text{трет}} = 1:3,3:4,4$. Приведите механизм реакции хлорирования.

3.3. Рассчитайте изомерный состав смеси, образующейся при бромировании 2,2,4-триметилпентана в газовой фазе. Относительные реакционные способности связей C–H выражаются соотношением: $C_{\text{перв}}:C_{\text{втор}}:C_{\text{трет}} = 1:32:1600$. Приведите механизм реакции бромирования.

3.4. При фотолизе диазометана CH_2N_2 образуется карбен $\text{CH}_2:$. Наиболее важной реакцией карбена является внедрение по связи C–H. Взаимодействие карбена с *n*-пентаном приводит к образованию смеси продуктов, в которой 48% *n*-гексана, 35% 2-метилпентана и 17% 3-метилпентана. Приведите расчет процентного содержания этих соединений в смеси при условии, что все связи C–H

обладают одинаковой реакционной способностью, и сравните с приведенными данными. Какой тип связи C–H благоприятствует внедрению?

3.5. При фотолизе кетена $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ или диазометана CH_2N_2 в газовой фазе в пропане были выделены не только продукты внедрения (какие?), но и побочные продукты: этан, *n*-гексан, 2-метилпентан и 2,3-диметилбутан. Объясните образование этих продуктов, если известно, что их выход увеличивается при добавлении аргона и уменьшается в присутствии кислорода.

3.6. Напишите структурные формулы продуктов монохлорирования *n*-пентана. Укажите процентное содержание каждого продукта, имея в виду, что вторичный атом водорода замещается в 3,9 раза легче, чем первичный. Объясните, почему?

3.7. В результате реакции сульфохлорирования 2-метилбутана образуется 3-метил-2-хлорсульфонилбутан. Приведите механизм сульфохлорирования. Объясните, почему в реакционной смеси среди продуктов сульфохлорирования обычно отсутствует продукт замещения третичного атома водорода на хлорсульфонильную группу. Какой побочный продукт может образоваться в этом случае?

3.8. При хлорировании эквимольной смеси этана и неопентана образуется хлористый этил и неопентилхлорид в соотношении 1:2,3. Как соотносятся реакционные способности первичных атомов водорода в этане и неопентане?

3.9. Реакция хлорирования *n*-пентана при 25°C (в условиях облучения) приводит к образованию 20% 1-хлорпентана, 53,3% 2-хлорпентана и 26,6% 3-хлорпентана. Хлорирование *n*-пентана при 450°C дает другое распределение изомеров: 16,6% 3-хлорпентана, 33,2% 2-хлорпентана и 50,0% 1-хлорпентана. Определите относительную реакционную способность атомов водорода в *n*-пентане в каждом случае. Объясните различия.

3.10. Относительные скорости замещения атомов водорода в этане в 270 раз больше, чем в метане. Рассчитайте, каким будет соотношение хлористого метила и хлористого этила, если молярное соотношение исходной смеси $\text{CH}_4:\text{C}_2\text{H}_6 = 10:1$. Объясните разницу в реакционной способности.

3.11. При фотохимическом хлорировании метана избытком хлора в продуктах реакции наряду с четыреххлористым углеродом был обнаружен гексахлорэтан. Приведите возможный механизм его образования.

3.12. Фотохимическое хлорирование изобутана при 25°C приводит к образованию смеси, содержащей 36% 2-хлор-2-метилпропана и 64% 1-хлор-2-метилпропана. Бромирование изобутана в тех же условиях дает другое соотношение продуктов замещения: 99,4% 2-хлор-2-метилпропана и 0,6% 1-хлор-2-метилпропана. Определите относительную реакционную способность атомов водорода в изобутане в каждом случае. Объясните различия.

3.13. При 150°C в темноте тетраэтилсвинец (ТЭС) катализирует хлорирование метана. Предложите механизм этого процесса. Какова роль ТЭС? Какие продукты, кроме хлорпроизводных метана, будут присутствовать в реакционной смеси?

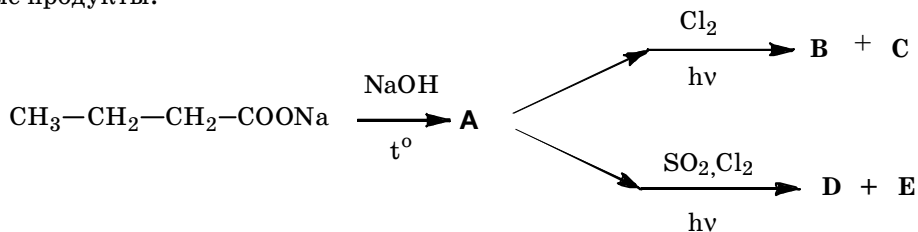
3.14. При фотолизе диазометана CH_2N_2 образуется карбен $\text{CH}_2\cdot$. Наиболее важной реакцией карбена является внедрение по связи C–H. Приведите возможный механизм внедрения карбена на примере взаимодействия карбена с *n*-бутаном.

Считается, что в условиях фотолиза генерируется *синглетный* карбен. Укажите, какие продукты при этом образуются, рассчитайте примерный состав реакционной смеси с учетом только статистического фактора.

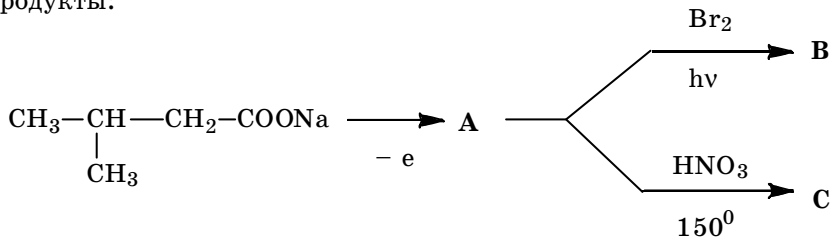
3.15. Укажите, сколько изомерных монохлоридов образуется при фотохимическом хлорировании 2,2,4-триметилпентана. Какие углеводородные радикалы предшествуют каждому из продуктов? Расположите их по убыванию стабильности. Рассчитайте состав изомерной смеси продуктов с учетом того, что относительные скорости замещения атома водорода на атомы хлора при $C_{\text{перв}}:C_{\text{втор}}:C_{\text{трет}} = 1:3,3:4,4$.

4. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

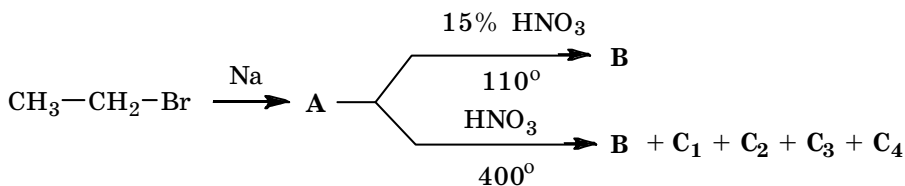
4.1. Выполните схему превращений и назовите все промежуточные и конечные продукты:



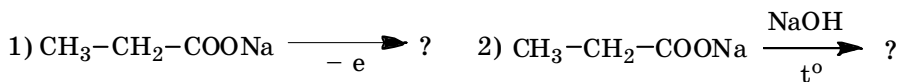
4.2. Выполните схему превращений и назовите все промежуточные и конечные продукты:



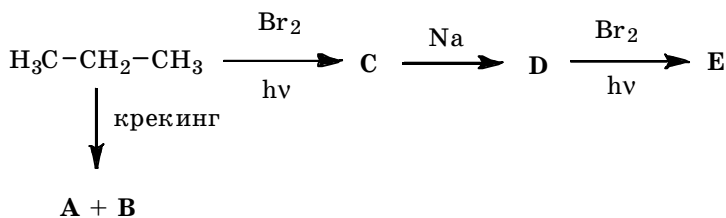
4.3. Выполните схему превращений и назовите все промежуточные и конечные продукты:



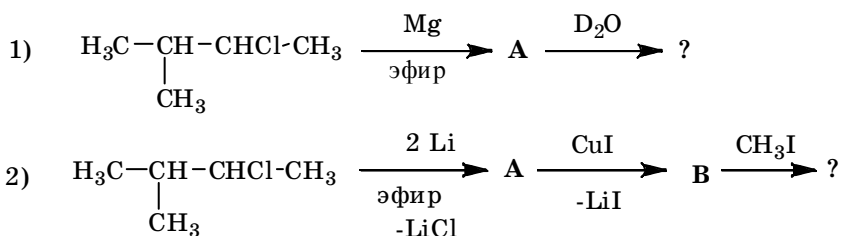
4.4. Закончите уравнения реакций, назовите конечные соединения:



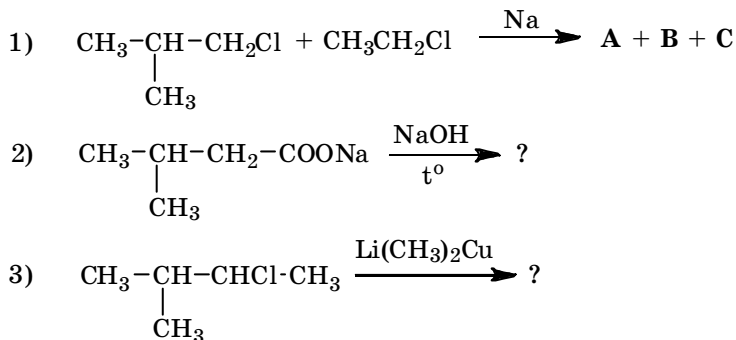
4.5. Выполните схему превращений и назовите все промежуточные и конечные продукты:



4.6. Закончите уравнения реакций, назовите конечные соединения:



4.7. Закончите уравнения реакций, назовите конечные соединения:



4.8. Проставьте недостающие реагенты:

- 1) иодистый *втор*-бутил \rightarrow *н*-бутан;
- 2) пропилмагнийбромид \rightarrow 1-Д-пропан;
- 3) 2,3-диметилбутан \rightarrow 2-нитро-2,3-диметилбутан.

4.9. Предложите путь для следующих превращений:

- 1) пропионовая кислота \rightarrow этан;
- 2) пропионовая кислота \rightarrow *н*-бутан.

4.10. Предложите пути синтеза следующих соединений:

- 1) 2-бромбутана из этана;
- 2) 2-нитро-2,3-диметилбутана из пропана.

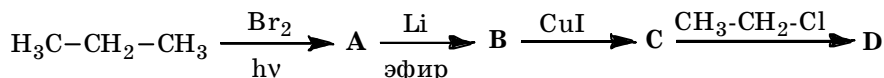
4.11. Предложите способ получения 2,5-диметилгексана из исходных соединений, содержащих в молекуле 4 и 8 атомов углерода.

4.12. Укажите, какие алкилгалогениды могут дать перечисленные алканы при реакции с диметилкупратом лития:

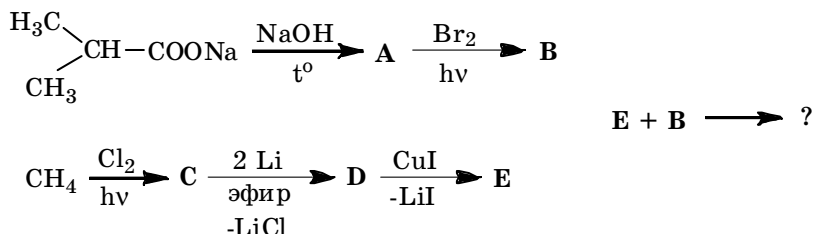
- 1) изопентан;
- 2) 3,3-диметилгексан.

4.13. Какие из изомерных октанов можно получить по реакции Вюрца без побочных продуктов? Напишите все реакции. Почему этот метод непригоден для получения всех изомеров октана?

4.14. Выполните схему превращения, назовите промежуточные и конечные продукты:



4.15. Выполните последовательность реакций, назовите промежуточные и конечные продукты:



5.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

5.1. Определите структуру углеводорода состава C_8H_{18} , который может быть получен из первичного алкилгалогенида по реакции Вюрца в качестве единственного продукта, а при нитровании образует преимущественно третичное нитропроизводное. Напишите уравнения реакций. Приведите механизм реакции нитрования.

5.2. Определите строение углеводорода C_6H_{14} , при бромировании которого образуется преимущественно третичный монобромид. Углеводород C_6H_{14} может быть синтезирован путем электролиза соли изомасляной кислоты. Напишите уравнения реакций. Приведите механизм реакции бромирования и реакции электролиза по Кольбе.

5.3. Определите структуру двух алкилхлоридов А и В, при взаимодействии которых в условиях конденсации Вюрца образуется смесь трех алканов, каждый из которых при монохлорировании образует только один изомер. Напишите уравнения всех реакций.

5.4. Каково строение углеводорода C_8H_{18} , при нитровании которого по Коновалову получается третичное нитропроизводное? Углеводород может быть получен по реакции Вюрца из вторичного алкилгалогенида без побочных продуктов. Напишите все указанные реакции.

5.5. Определите строение углеводорода C_8H_{18} , который при бромировании и нитровании дает в качестве единственного изомера первичное производное. Напишите соответствующие реакции.

5.6. Бромистый алкил А образует реактив Гриньяра, который под действием воды превращается в *n*-гексан. При обработке натрием вещество А дает 4,5-диэтилоктан. Каково строение алкилгалогенида А?

5.7. Установите структуру карбоновой кислоты, которая при сплавлении со щелочью превращается в пропан, а при электролизе по Кольбе — в 2,3-диметилбутан.

5.8. Установите структуру алкилиодида, который при нагревании с иодистоводородной кислотой превращается в изопентан, а при взаимодействии с металлическим натрием образует 3,6-диметилоктан. Напишите соответствующие реакции.

5.9. Бромистый алкил А образует реактив Гриньяра, который при обработке водой превращается в изопентан, а в условиях реакции Вюрца дает 2,3,4,5-тетраметилгексан. Каково строение соединения А? Приведите уравнения всех указанных реакций.

5.10. Алкан формулы C_5H_{12} может быть получен обработкой четырех различных алкилхлоридов $C_5H_{11}Cl$ цинком в водной кислоте. Напишите структурные формулы алкана и всех алкилхлоридов.

5.11. Определите структуру углеводорода C_8H_{18} , который может быть получен при нагревании с иодистоводородной кислотой из пяти изомерных иодидов или каталитическим гидрированием двух изомерных алкенов. Напишите структурные формулы всех упомянутых соединений.

5.12. Определите структуру изомера октана, который не может быть получен из алкена реакцией гидрирования. Предложите способ получения этого изомера октана, используя исходные соединения с меньшим числом атомов углерода.

5.13. Установите структуру алкана C_6H_{14} , который может быть получен из трех изомерных алкилгалогенидов при нагревании с иодистоводородной кислотой или каталитическим гидрированием одного алкена C_6H_{12} .

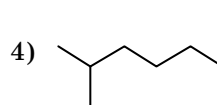
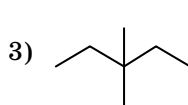
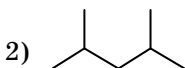
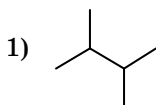
5.14. Определите структуру алкана C_5H_{12} , который при хлорировании в присутствии *трет*-бутилпероксида дает только один монохлорид. Сколько изомерных дихлоридов образуется из этого алкана при дальнейшем хлорировании? Напишите механизм реакции хлорирования. Объясните роль *трет*-бутилпероксида.

5.15. Установите строение карбоновой кислоты, которая при сплавлении со щелочью дает *n*-пентан, а при электролизе по Кольбе образует 4,5-диметилоктан. Напишите уравнения соответствующих реакций.

АЛКЕНЫ

1. НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

1.1. Напишите формулы изомерных алкенов с углеродным скелетом указанного строения.



Назовите их по номенклатуре IUPAC. Укажите те алкены, для которых возможна геометрическая изомерия. Изобразите геометрические изомеры, назовите их, используя *E*, *Z*-номенклатуру.

1.2. Напишите структурные формулы приведенных ниже алкенов:

1) 3,4-диметилгексен-3;

2) 3,4-диметилгексен-2;

3) 2-метилпентен-2;

4) пентен-2.

Выберите среди них алкены, существующие в виде геометрических изомеров. Напишите их формулы и классифицируйте, используя *E*, *Z*-номенклатуру.

1.3. Напишите структурные формулы следующих соединений:

1) (*E*) пентен-2;

2) (*Z*) гексен-3;

3) (*Z*)-3-метилпентен-2;

4) (*E*)-4,4-диметилпентен-2.

1.4. В каждой паре соединений укажите термодинамически более устойчивое. Аргументируйте свой ответ. Изобразите структурные формулы этих соединений, геометрические изомеры представьте в виде формул, соответствующих *цис*- и *транс*-конфигурации двойной связи:

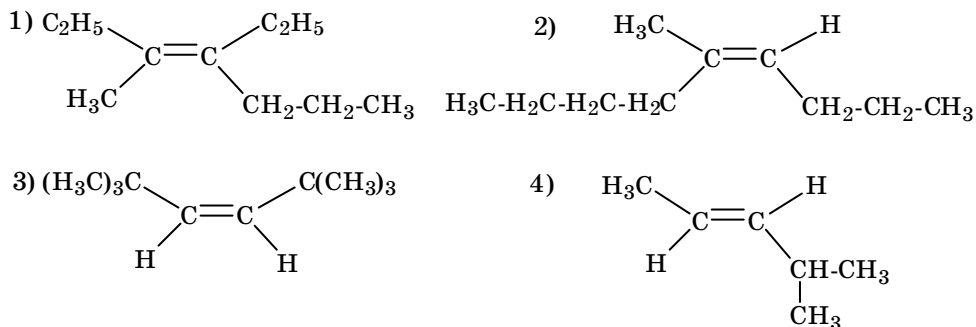
1) пентен-1 и пентен-2;

2) *цис*-гексен-3 и *транс*-гексен-3;

3) 2,3-диметилбутен-2 и 2-метилпентен-2;

4) 3,4-диметилгексен-3 и октен-4.

1.5. Назовите алкены и обозначьте конфигурацию двойной связи по *E,Z*-номенклатуре:



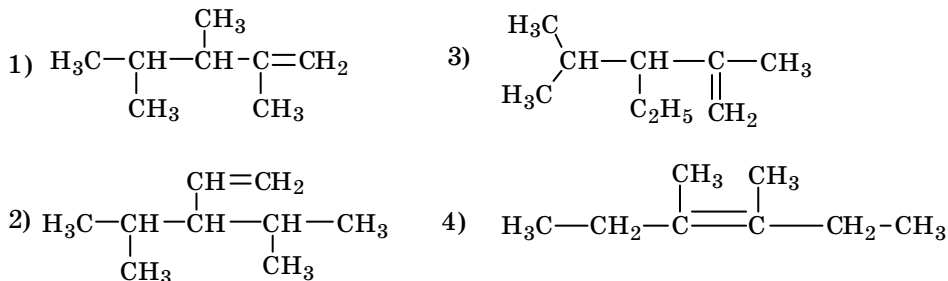
1.6. Приведите формулы всех изомерных дихлорэтен. Расположите их по убыванию результирующего дипольного момента. Определите его направление. Аргументируйте свой ответ.

1.7. Сравните дипольные моменты следующих алкенов, изобразите их формулы, аргументируйте свой ответ:

- 1) *цис*-2,3-дихлорбутен-2 и *цис*-1,2-дихлорэтен;
- 2) *транс*-1-хлорпропен-1 и *цис*-1-хлорпропен-1;
- 3) *цис*-бутен-2 и *транс*-бутен-2.

1.8. Изобразите структурные формулы симметрично замещенных производных этилена, соответствующих составу C_8H_{16} . Расположите их по убыванию термодинамической устойчивости. Аргументируйте свой ответ. Назовите их по номенклатуре IUPAC.

1.9. Назовите алкены, приведенные ниже, по номенклатуре IUPAC. Укажите те, которые существуют в виде геометрических изомеров, представьте их в виде формул, соответствующих *цис*- и *транс*-конфигурации двойной связи.



1.10. Изобразите структурные формулы симметрично замещенных производных этилена, соответствующих составу C_6H_{12} . Расположите их по убыванию термодинамической устойчивости. Аргументируйте свой ответ. Назовите их по систематической номенклатуре.

1.11. Напишите структурные формулы всех перечисленных ниже алкенов:

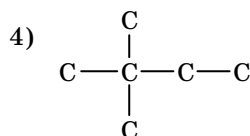
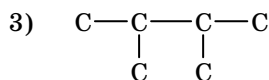
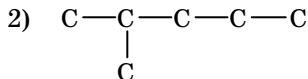
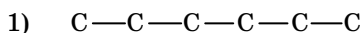
- 1) 3-изопропилгексен-1;
- 2) 2,6-диметил-3-изопропилгексен-3;

- 3) 2,3-диметилпентен-2;
 4) 2,3,4,5-тетраметилгексен-3.

Среди приведенных алкенов укажите те, которые существуют в виде геометрических изомеров. Представьте их в виде формул, соответствующих *цис*- и *транс*-конфигурации двойной связи.

1.12. Укажите среди изомерных алкенов, углеродные скелеты которых приведены ниже, следующие соединения:

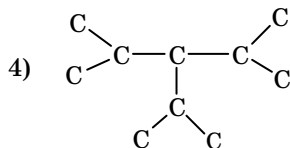
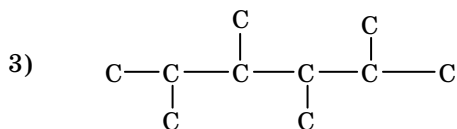
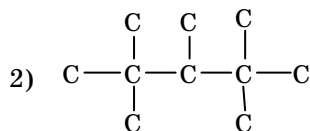
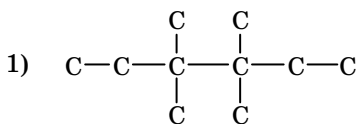
- 1) то, которое не имеет геометрических изомеров;
- 2) имеет максимальное число изомеров положения;
- 3) вообще не имеет позиционных изомеров.



Напишите структурные формулы всех соединений, назовите их по номенклатуре IUPAC. При наличии геометрических изомеров укажите конфигурацию двойной связи, используя *E,Z*-номенклатуру.

1.13. Выберите среди приведенных ниже углеродных скелетов те, которые соответствуют следующим требованиям:

- 1) данный углеродный скелет не может присутствовать в алкене;
- 2) алкен с данным углеродным скелетом не имеет позиционных изомеров;
- 3) алкен с данным углеродным скелетом имеет максимально возможное число изомеров положения.



Напишите структурные формулы всех соединений, назовите их по номенклатуре IUPAC.

1.14. Напишите структурные формулы всех изомерных алкенов состава C_8H_{16} , имеющих в главной цепи 5 атомов углерода. Назовите их по номенклатуре IUPAC. Выберите среди них те, которые могут существовать в виде геомет-

рических изомеров и представьте их формулы, указав конфигурацию двойной связи по *E,Z*-номенклатуре.

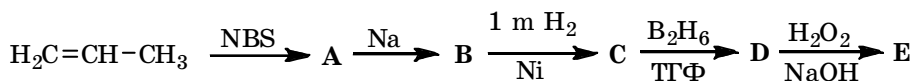
1.15. Напишите структурные формулы перечисленных ниже алкенов:

- 1) 2,5-диметилгексен-3;
- 2) 2-этилбутен-1;
- 3) 3,6-диметилоктен-4;
- 4) 3,4-диэтилгексен-3.

Укажите те алкены, которые существуют в виде геометрических изомеров. Изобразите их формулы. Укажите конфигурацию двойной связи по *E,Z*-номенклатуре.

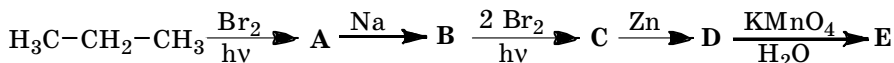
2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

2.1. Выполните схему превращений:



Укажите стадию, на которой реализуется замещение в аллильное положение (S_R). Приведите ее механизм.

2.2. Выполните схему превращений:



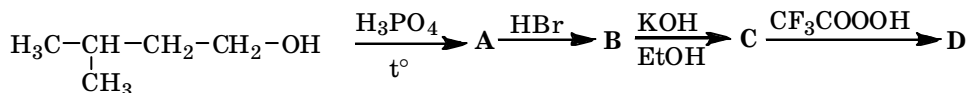
Приведите строение промежуточного продукта — предшествующего образованию соединения Е.

2.3. Выполните схему превращений:



Укажите стадии, на которых осуществляется оксимеркурирование-демеркурирование, приведите механизм.

2.4. Выполните схему превращений:

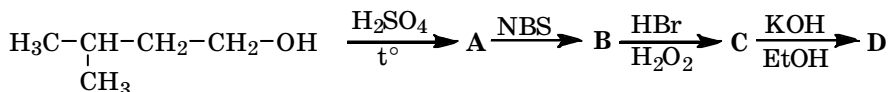


Укажите стадию, на которой осуществляется электрофильное присоединение (A_E), приведите ее механизм.

2.5. Выполните схему превращений. Укажите стадию, на которой реализуется замещение в аллильное положение (S_R). Приведите ее механизм.

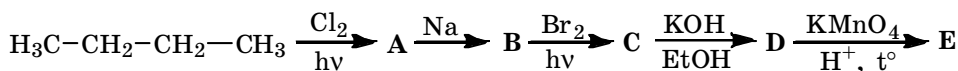


2.6. Выполните схему превращений:



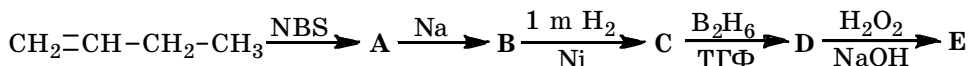
Укажите стадию, на которой осуществляется радикальное присоединение (A_R). Приведите ее механизм.

2.7. Выполните схему превращений:



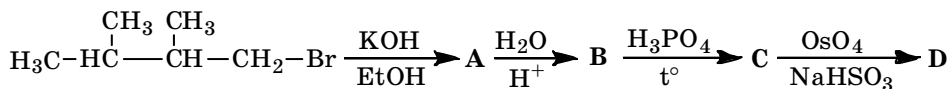
Укажите стадию, на которой реализуется реакция элиминирования (E). Каким правилом определяется ориентация элиминирования?

2.8. Выполните схему превращений:



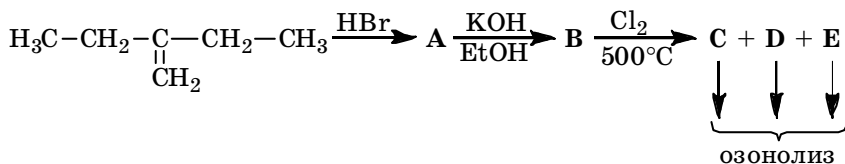
На какой стадии осуществляется окислительное гидроборирование? Объясните ориентацию присоединения в этой реакции.

2.9. Выполните схему превращений:

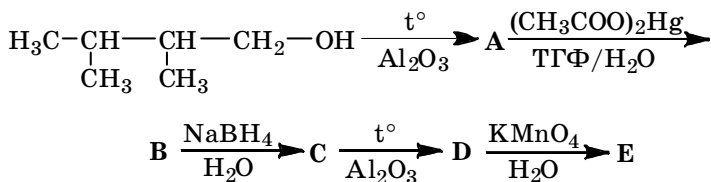


Приведите строение промежуточного продукта, предшествующего образованию соединения D.

2.10. Выполните схему превращений. Укажите стадию, на которой происходит реакция A_E -типа, приведите ее механизм.

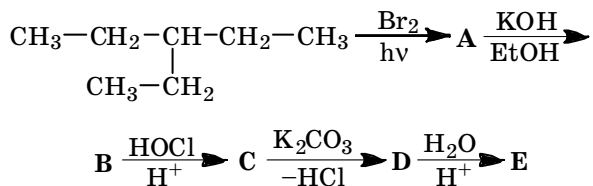


2.11. Выполните схему превращений:



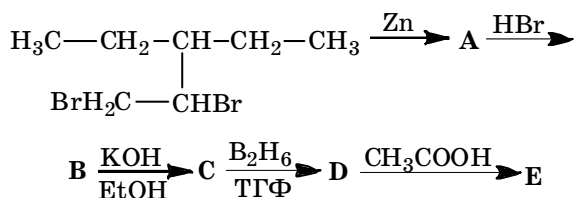
Укажите стадию, на которой происходит гидроксилирование по Вагнеру. Какой промежуточный продукт образуется в ходе этой реакции?

2.12. Выполните схему превращений:



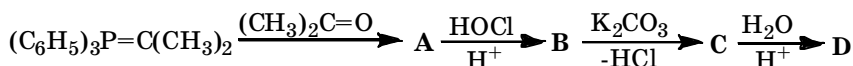
Укажите стадию, на которой происходит реакция А_Е-типа, приведите ее механизм, объясните ориентацию.

2.13. Выполните схему превращений:

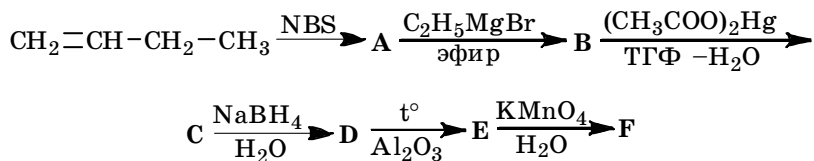


Укажите стадии, на которых происходит восстановительное гидроборирование.

2.14. Выполните схему превращений. Укажите стадию, на которой происходит реакция А_Е-типа, приведите ее механизм, объясните ориентацию.



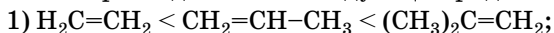
2.15. Выполните схему превращений:

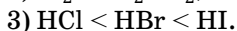
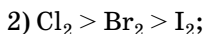


Укажите стадию, на которой реализуется замещение в аллильное положение. Приведите ее механизм.

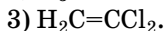
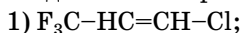
3. СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

3.1. Объясните изменение реакционной способности в реакциях электрофильного присоединения в следующих рядах:





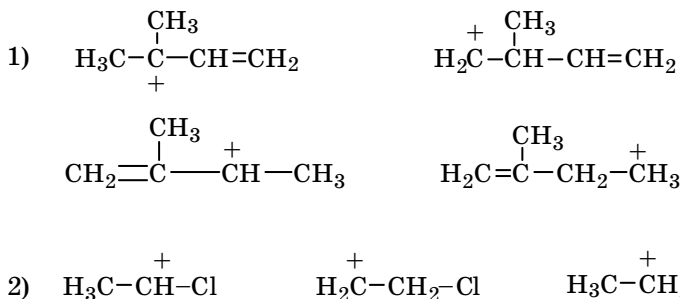
3.2. Напишите продукты, преимущественно образующиеся в результате присоединения хлористого водорода к каждому из алкенов, приведенных ниже:



Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции и эффектах заместителей.

3.3. Сравните результат взаимодействия с бромом (при освещении) следующих соединений — 2,4-диметилпентен-2 и 2,4-диметилпентана. Опишите механизмы этих реакций.

3.4. В каждом ряду расположите карбокатионы в порядке возрастания их стабильности. Аргументируйте свой ответ.



3.5. Объясните, почему в обычных условиях бромистый аллил реагирует с бромистым водородом с образованием 1,3-дибромпропана, а тщательно очищенный от кислорода и перекисей — с образованием 1,2-дибромпропана.

3.6. Укажите характер продуктов и напишите механизм, соответствующий реакции брома с триметилэтиленом, растворенным в метиловом спирте, содержащем хлористый водород.

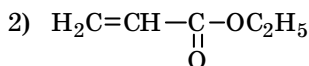
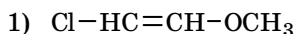
3.7. Изобутилен конденсируется с этиленом в присутствии хлористого водорода, образуя 3,3-диметил-1-хлорбутан. Приведите механизм этой реакции.

3.8. Напишите механизмы следующих реакций:

а) катионной полимеризации пропилена в присутствии кислот;

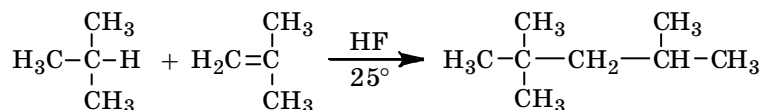
б) анионной полимеризации акрилонитрила в присутствии металлоорганического катализатора (бутиллития).

3.9. Напишите продукты, преимущественно образующиеся в результате присоединения хлористого водорода (а) или Br_2 в присутствии меченого $\text{LiBr}^*(\text{б})$ к каждому из приведенных ниже алкенов:



Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции и эффектах заместителей.

3.10. Установлено, что карбокатионы способны быстро отрывать гидридион от третичного атома углерода алкана. На основании этого предложите механизм присоединения изобутана к изобутилену в присутствии HF.



3.11. Какие продукты образуются при присоединении HCl (а) или Cl₂ в воде (б) к следующим соединениям:

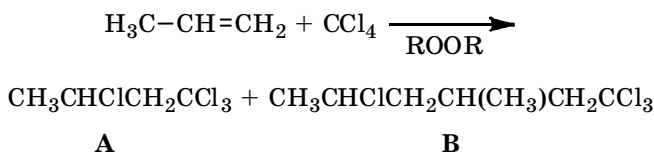
- 1) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$
- 2) $\text{H}_3\text{C}-\text{HC}=\text{CH}-\text{OCH}_3$

Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции и эффектах заместителей.

3.12. При обработке 3,3-диметилбутена-1 хлористым водородом образуется смесь, содержащая 3-хлор-2,2-диметилбутан и 2-хлор-2,3-диметилбутан. Предложите возможный механизм этой реакции.

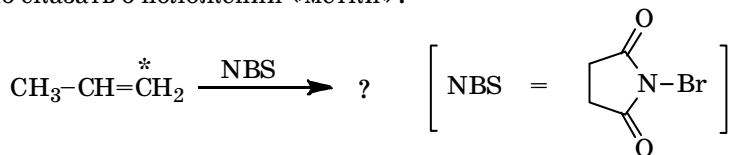
3.13. Изобутан, содержащий следы изобутилена, при действии избытка дейтерированной серной кислоты D₂SO₄ быстро превращается в изобутан, содержащий 9 атомов дейтерия. Напишите ионный механизм для этой реакции. Объясните, почему из 10 атомов водорода дейтерообмену подвергаются только 9.

3.14. Присоединение CCl₄ в присутствии перекиси к алкенам приводит к образованию продуктов А и В.



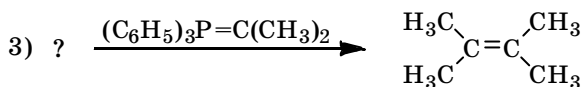
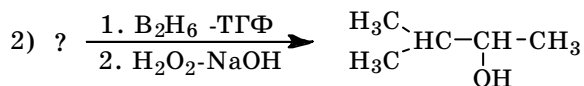
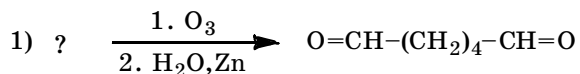
Предложите механизм, объясняющий образование этих соединений.

3.15. Пропилен, имеющий меченый атом углерода (в положении, обозначенном звездочкой, имеется атом углерода ¹³C), превратили в бромистый аллил в результате свободнорадикального бромирования N-бромсукцинимидом (NBS). Что можно сказать о положении «метки»?

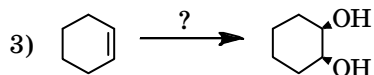
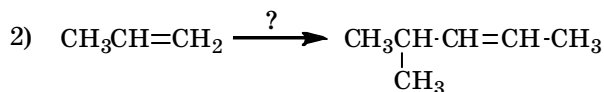
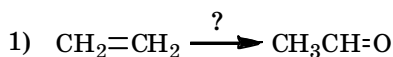


4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

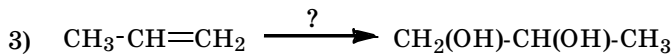
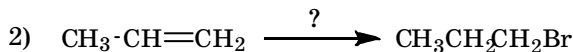
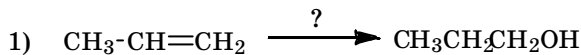
4.1. Закончите уравнения реакций:



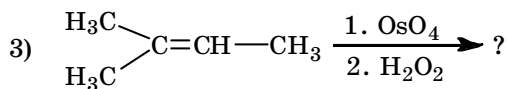
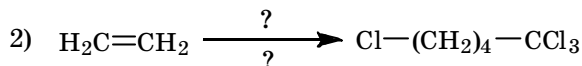
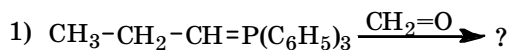
4.2. Проставьте недостающие реагенты в следующих реакциях:



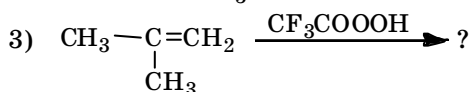
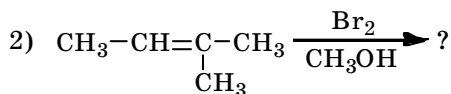
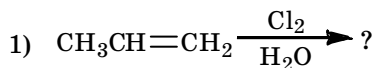
4.3. Проставьте недостающие реагенты в следующих реакциях:



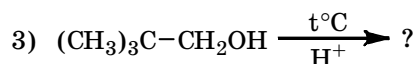
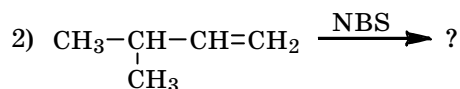
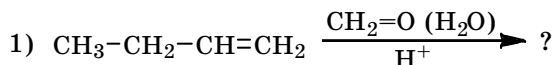
4.4. Заполните пропуски в приведенных ниже схемах реакций:



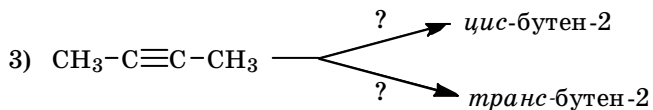
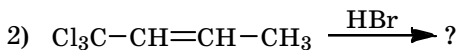
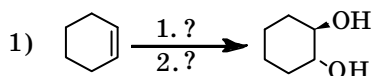
4.5. Закончите уравнения реакций:



4.6. Закончите уравнения реакций:



4.7. Заполните пропуски в приведенных ниже схемах реакций:



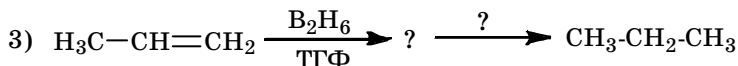
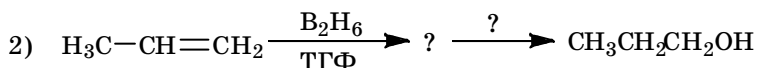
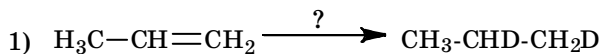
4.8. Предложите пути химического различия:

1) *n*-гексана и 2-гексена;

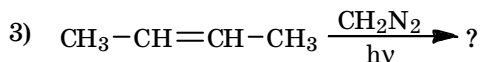
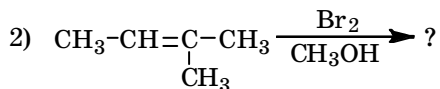
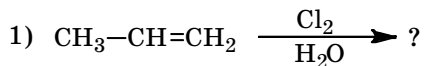
2) 2-гексена и 3-гексена;

3) 2,3-диметил-2-бутена и 3-гексена.

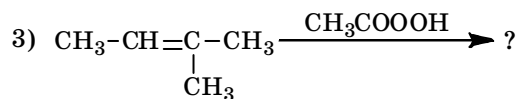
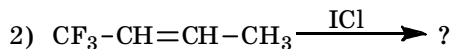
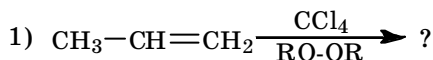
4.9. Приведите реагенты, необходимые для указанных превращений:



4.10. Закончите уравнения реакций:



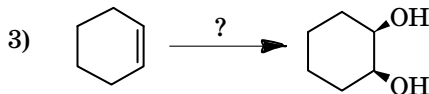
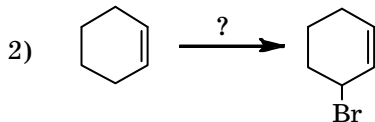
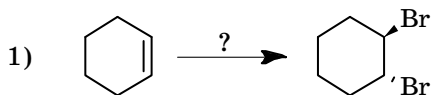
4.11. Закончите уравнения реакций:



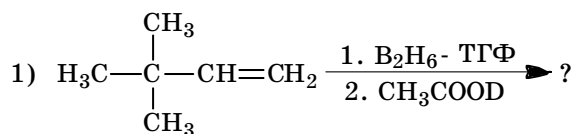
4.12. Как химически различить следующие соединения:

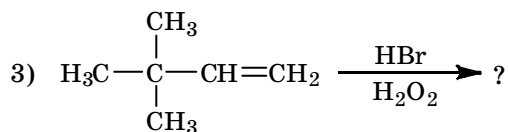
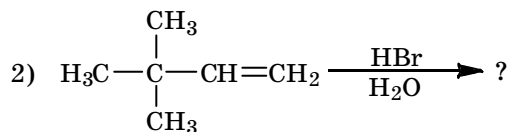
- 1) пентан и пентен-2;
- 2) 2-метилпентен-1 и 4-метилпентен-1;
- 3) циклопентан и циклопентен?

4.13. Вставьте пропущенные реагенты, необходимые для осуществления приведенных ниже реакций:

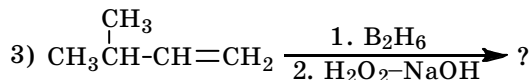
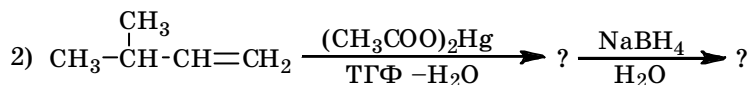
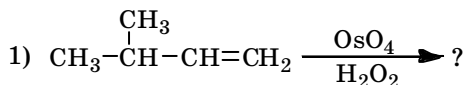


4.14. Закончите приведенные ниже реакции:





4.15. Закончите приведенные ниже реакции:



5. ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

Используйте любые неорганические реагенты, все необходимые органические реагенты получите из исходного органического соединения.

5.1. Синтезируйте из пропилена:

- 1) 1-Д-пропан;
- 2) 1-бром-4-метилпентан.

5.2. Предложите путь синтеза из 1-бромбутана:

- 1) 3-бромбутена-1;
- 2) 2,3-дибромбутана.

5.3. Синтезируйте из *n*-бутилбромида:

- 1) 3,4-диметилгексен-3;
- 2) уксусный альдегид.

5.4. Предложите путь превращения *n*-бутанола в следующие вещества:

- 1) 1-Д-бутан;
- 2) бутандиол-2,3.

5.5. Осуществите синтез:

- 1) 1-хлорпропанола-2 из *n*-пропилиодида;
- 2) 1,2,5,6-тетрагидроксигексана из пропилена.

5.6. Осуществите синтез:

- 1) 2,3-диметилбутана из 2-хлор-3,3-диметилбутана;
- 2) 4-метилпентена-2 из пропилена.

- 5.7.** Предложите путь превращения пропана в следующие вещества:
1) 3,4-дибромгексадиен-1,5;
2) 1-хлор-2,3-диметилбутен-2.
- 5.8.** Осуществите синтез:
1) 2-метилпропанола-1 из изобутана;
2) 2,2,4-триметилпентандиола-3,4 из изобутилена.
- 5.9.** Предложите путь превращения пропана в следующие вещества:
1) 1,2-дибром-3-хлорпропан;
2) 2-D-пропан.
- 5.10.** Предложите путь превращения 2,3-дибром-2,3-диметилбутана в следующие соединения:
1) 1-хлор-2,3-диметилбутен-2;
2) ацетон (CH_3COCH_3).
- 5.11.** Осуществите синтез:
1) 1,2-бутандиола из бутанола-1;
2) ацетона из 3,3-диметилбутена-1.
- 5.12.** Предложите путь превращения изобутилена в следующие соединения:
1) 1-бром-2,4,4-триметилпентен-2;
2) 2,2,4-триметилпентанол-3.
- 5.13.** Предложите путь превращения пропилена в следующие соединения:
1) 1,6-дидейтерогексан;
2) 4-метилпентен-1.
- 5.14.** Предложите путь превращения пропилена в следующие соединения:
1) 4-метилпентанол-1;
2) бутандиаль (янтарный диальдегид).
- 5.15.** Предложите путь синтеза из 1-бутена:
1) 1-D-бутанола-3;
2) 2,3-дидейтеробутана.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

6.1. Углеводород **A** в присутствии платинового катализатора присоединяет 1 моль водорода и образует *n*-гексан. Когда углеводород **A** окисляют перманганатом калия при нагревании, он превращается в карбоновую кислоту, содержащую 3 атома углерода. Определите структуру **A**, напишите все реакции.

6.2. Определите структуру алкена, при димеризации которого в кислой среде образуется смесь двух изомерных алкенов C_8H_{16} . Озонолиз последних приводит к смеси карбонильных соединений, среди которых были идентифицированы формальдегид ($\text{CH}_2=\text{O}$) и ацетон ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$).

6.3. Два изомерных алкена состава C_8H_{16} с концентрированной бромистоводородной кислотой образуют один и тот же алкилгалогенид, который может быть получен фотохимическим бромированием 2,2,4-триметилпентана. Установите строение алкенов, напишите уравнения всех реакций.

6.4. Определите структуру алкена, который путем последовательной обработки бромистоводородной кислотой в присутствии перекиси и нагревании полученного продукта с металлическим натрием, может быть превращен в 2,5-диметилгексан.

6.5. Установите строение мономера, если известно, что его димер при озонлизе превращается в смесь уксусного и изомасляного альдегидов. Напишите уравнения реакций димеризации и озонлиза димера.

6.6. Установите структуру первичного бромистого алкила, который при нагревании со спиртовым раствором щелочи превращается в углеводород C_5H_{10} . Полученный углеводород при реакции с ацетатом ртути и последующей обработке полученного продукта $NaBH_4$ образует 3-метилбутанол-2. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

6.7. Определите структуру алкилхлорида, который получен путем высокотемпературного хлорирования алкена C_4H_8 , а при последовательной обработке магнием в эфире и разложении полученного реактива Гриньяра водой превращается в 2-метилпропен. Напишите уравнения всех реакций.

6.8. Два изомерных пентиловых спирта при дегидратации превращаются в один и тот же алкен, который при озонлизе образует ацетон и уксусный альдегид. Определите структуру спиртов и алкена. Напишите уравнения всех реакций.

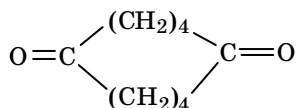
6.9. Определите структуру алкена, который при каталитическом гидрировании превращается в 2,5-диметилгексан, а в результате жесткого окисления образует только изомасляную кислоту $(CH_3)_2CH-COOH$.

6.10. Углеводород состава C_6H_{12} обесцвечивает бромную воду, при гидрировании дает *n*-гексан, а при окислении в жестких условиях — смесь двух карбоновых кислот. Укажите строение углеводорода, напишите уравнения всех реакций.

6.11. Определите структуру алкена C_5H_{10} , который может существовать в форме 2-х геометрических изомеров, а при гидробромировании превращается в смесь вторичных алкилбромидов.

6.12. Спирт состава $C_6H_{14}O$ путем дегидратации превращается в алкен C_6H_{12} , а при окислении последнего образуется ацетон. Каково строение спирта и алкена? Напишите уравнения всех реакций.

6.13. Определите структуру ненасыщенного углеводорода $C_{10}H_{16}$, который обесцвечивает бромную воду, гидрируется над платиновым катализатором, превращаясь в соединение $C_{10}H_{18}$, а после озонлиза превращается в циклический дикетон симметричного строения.



6.14. Определите структуру алкена, содержащего 6 атомов углерода, обесцвечивающего бромную воду, а в условиях жесткого окисления, образующего адипиновую (гександиовую) кислоту, в качестве единственного продукта.

6.15. При дегидратации двух изомерных спиртов А и В состава $C_8H_{18}O$ образуется один и тот же алкен. При энергичном окислении последнего получается смесь валериановой кислоты $(CH_3CH_2CH_2CH_2COOH)$ и ацетона $(CH_3-CO-CH_3)$. Каковы структуры А и В? Напишите уравнения всех реакций.

АЛКИНЫ И АЛКАДИЕНЫ

1. НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

1.1. Напишите структурные формулы соединений:

- 1) пропадиена;
- 2) бутадиена-1,2;
- 3) 2-метилбутадиена-1,3;
- 4) гексадиена-1,5.

Классифицируйте тип диена (изолированный, сопряженный или кумулированный).

Для соединения 3 напишите все структурные формулы изомеров ряда алкинов. Назовите их по номенклатуре IUPAC.

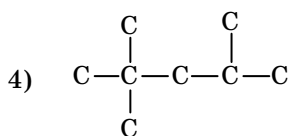
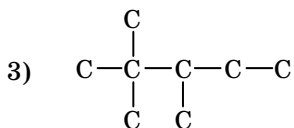
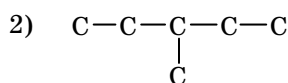
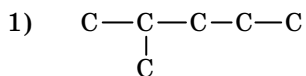
1.2. Напишите структуры следующих углеводородов:

- 1) дивинила;
- 2) изопрена;
- 3) диизопропилацетилена;
- 4) винилацетилена.

Назовите все соединения по номенклатуре IUPAC. Укажите среди них сопряженные диены.

1.3. Напишите структурные формулы всех диенов и алкинов с молекулярной формулой C_4H_6 . Назовите их по систематической номенклатуре, где возможно, дайте тривиальные названия.

1.4. Сколько диенов с сопряженной системой двойных связей могут иметь следующие углеродные скелеты?



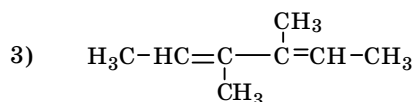
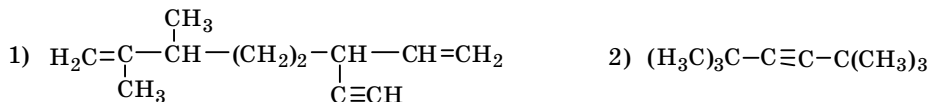
Сколько алкинов может соответствовать этим же углеродным остовам? Назовите все соединения.

1.5. Напишите структурные формулы следующих углеводородов:

- 1) 3-метилпентадиен-1,3;
- 2) 3,3-диметилпентин-1;
- 3) пентадиин-1,4;
- 4) 3,4-диметилгексадиен-2,4.

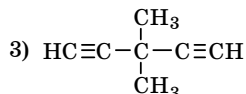
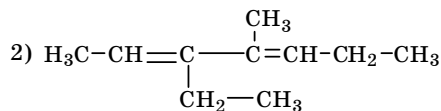
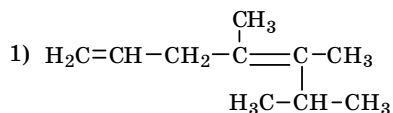
Укажите диен, существующий в виде геометрических изомеров. Изобразите формулы этих изомеров в *s-трансoidной* конформации.

1.6. Назовите соединения, структуры которых приведены ниже:

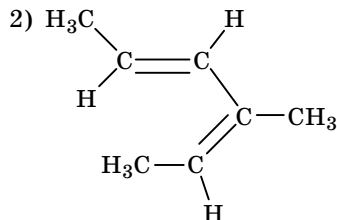
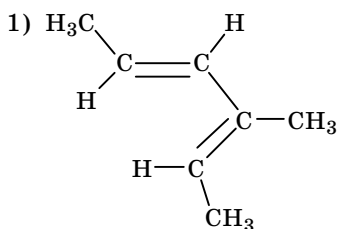


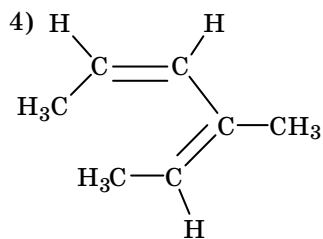
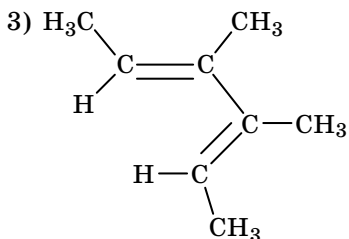
Для соединения 3 изобразите формулы всех возможных геометрических изомеров в *s-цисoidной* конформации.

1.7. Назовите приведенные ниже соединения. Для диенов, в случае возможной геометрической изомерии, представьте соответствующие формулы. Укажите конфигурацию двойных связей по *E, Z*-номенклатуре.



1.8. Назовите приведенные ниже диены с учетом их пространственного строения:





Для соединения 4 напишите возможные структуры изомерных алкинов, имеющих в главной цепи 5 атомов углерода, и назовите их.

1.9. Изобразите все возможные геометрические изомеры 3,5-октадиена в *s-транс* и *сис* конформации. Назовите все изомеры по системе *E*, *Z*- и *сис*-, *транс*-. Укажите наиболее стабильный геометрический изомер, аргументируйте свой ответ.

1.10. Приведите структуры изомерных сопряженных диенов и алкинов, отвечающих молекулярной формуле C_6H_8 . Назовите все соединения по номенклатуре IUPAC. Среди диенов выберите те, которые могут существовать в форме геометрических изомеров. Изобразите их формулы и обозначьте пространственное строение, используя *E*, *Z*-номенклатуру.

1.11. Напишите структурные формулы следующих углеводородов:

- 1) 2,3-диметилгептадиен-2,4;
- 2) дивинилацетилен;
- 3) 3,3,4-триметилпентин-1;
- 4) *s-транс-сис,сис*-3,4-диметилгексадиен-2,4.

Приведите название соединения 2 по номенклатуре IUPAC, структуру соединения 4 изобразите в виде формулы с учетом указанной конфигурации двойных связей.

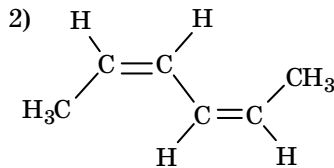
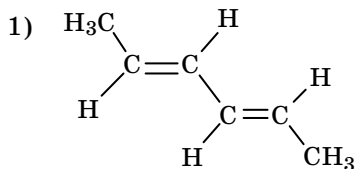
1.12. Напишите структурные формулы следующих углеводородов:

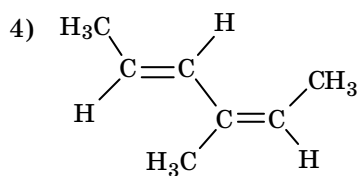
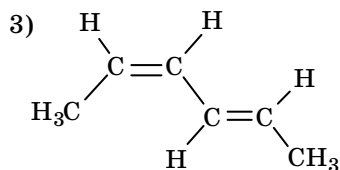
- 1) 3,4-диэтилгептадиен-2,4;
- 2) бутадиин-1,3;
- 3) 3,4,5-триметилгексин-1;
- 4) *s-сис-транс,транс*-3,4-диметилгексадиен-2,4.

Структуру соединения 4 изобразите в виде формулы с учетом указанной конфигурации двойных связей.

1.13. Приведите все изомерные алкины и алкадиены, соответствующие составу C_5H_8 . Назовите их по номенклатуре IUPAC и, если это возможно, приведите тривиальные названия, а также названия по рациональной номенклатуре. Укажите типы диенов.

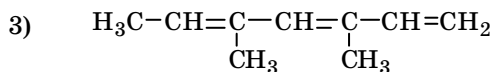
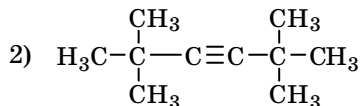
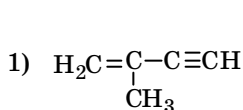
1.14. Назовите приведенные ниже диены с учетом их пространственного строения:





Для соединения 3 напишите возможные структуры изомерных алкинов, имеющих в главной цепи 5 атомов углерода и назовите их.

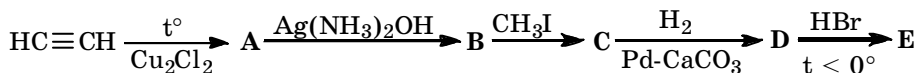
1.15. Назовите углеводороды, структурные формулы которых приведены ниже:



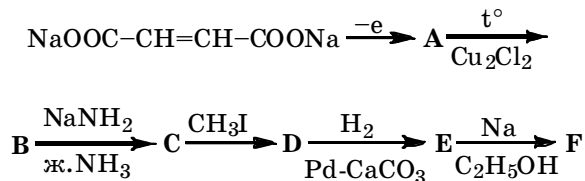
Для соединения 3 изобразите геометрические изомеры, укажите конфигурацию двойных связей в этих изомерах, используя *E*, *Z*-номенклатуру.

2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

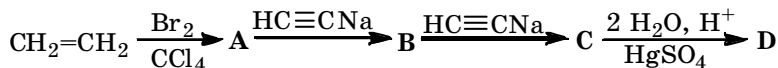
2.1. Выполните схему превращений. Укажите пространственную конфигурацию двойной связи соединения **D**.



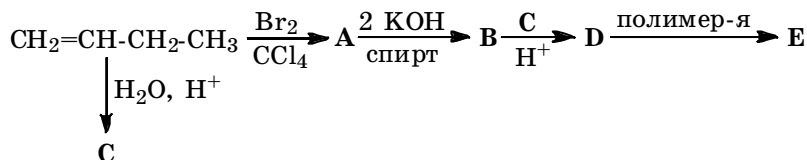
2.2. Выполните схему превращений. Рассмотрите механизм реакции, происходящей на последней стадии.



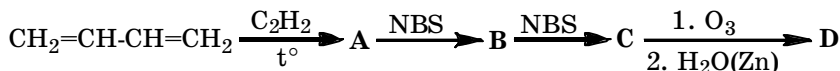
2.3. Укажите структуры промежуточных и конечного продуктов в приведенной ниже схеме. Приведите именное название последней реакции.



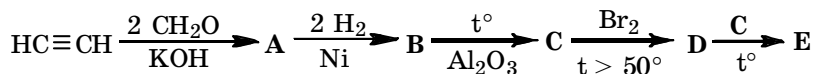
2.4. Выполните схему превращений. Приведите механизм реакции превращения **В** в **Д**.



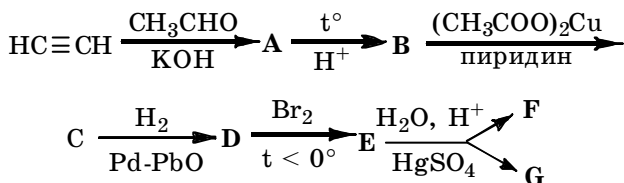
2.5. Выполните схему превращений. Назовите первую реакцию.



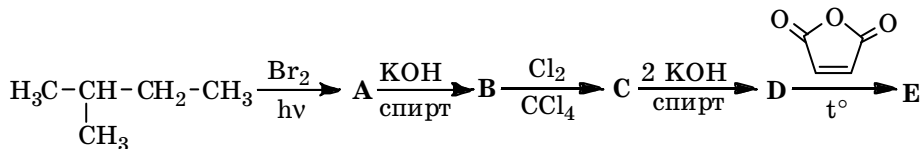
2.6. Выполните схему превращений. Приведите механизм стадии превращения **С** в **Д**.



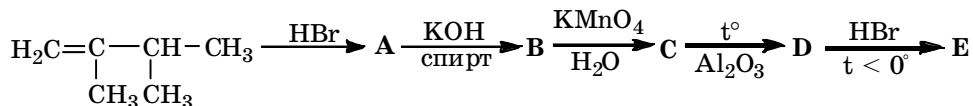
2.7. Выполните схему превращений, приведите механизм стадии превращения **Д** в **Е**.



2.8. Выполните схему превращений. Укажите типы всех происходящих реакций. Приведите именное название последней реакции.

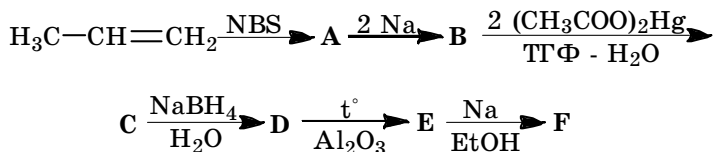


2.9. Приведите структуры промежуточных и конечного продуктов в схеме превращений:

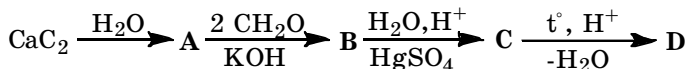


Рассмотрите механизм реакции на последней стадии.

2.10. Приведите структуры промежуточных и конечного продуктов в схеме превращений. Рассмотрите механизм реакции на последней стадии.

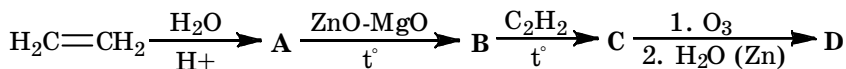


2.11. Приведите структуры промежуточных и конечного продуктов в схеме превращений:



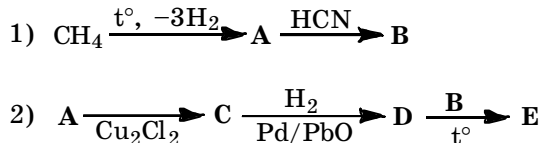
Приведите именное название реакции, происходящей на стадии превращения **A** в **B**.

2.12. Приведите структуры промежуточных и конечного продуктов в схеме превращений:



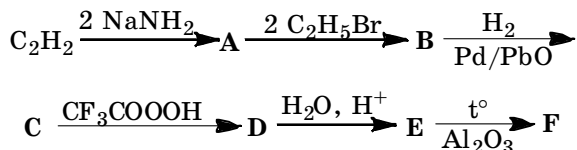
Приведите именное название реакции, происходящей на стадии превращения **A** в **B**.

2.13. Приведите структуры промежуточных и конечного продуктов в схеме превращений:



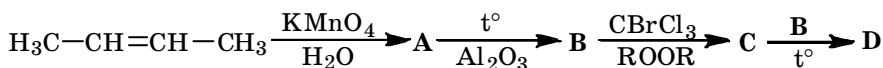
Укажите, на какой стадии происходит реакция винилирования.

2.14. Выполните схему превращений:



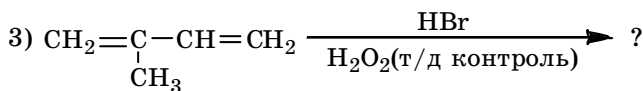
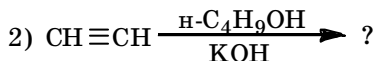
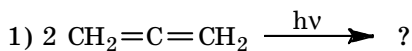
Укажите в схеме реакцию, подтверждающую CH -кислотность терминальных алкинов.

2.15. Выполните схему превращений. Укажите механизм превращения соединения **B** в **C**.

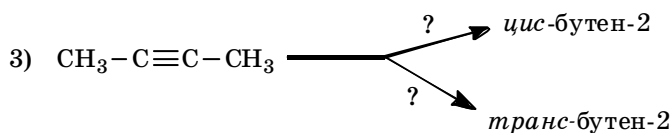
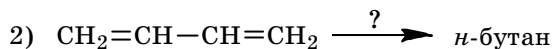
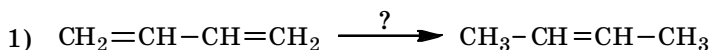


3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

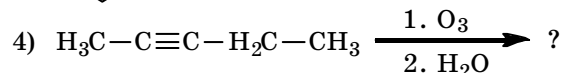
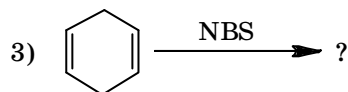
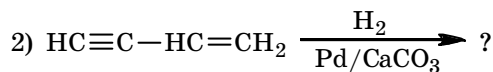
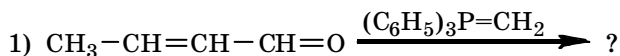
3.1. Закончите реакции:



3.2. Проставьте недостающие реагенты:

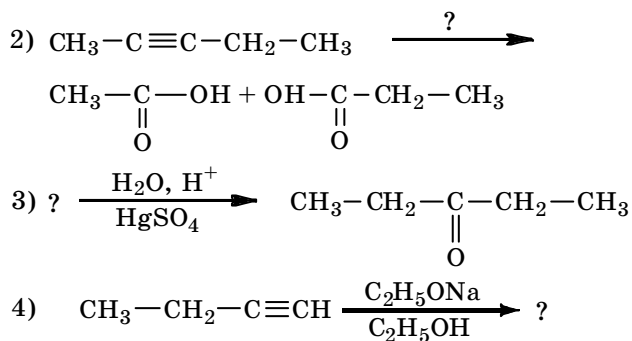


3.3. Закончите реакции:

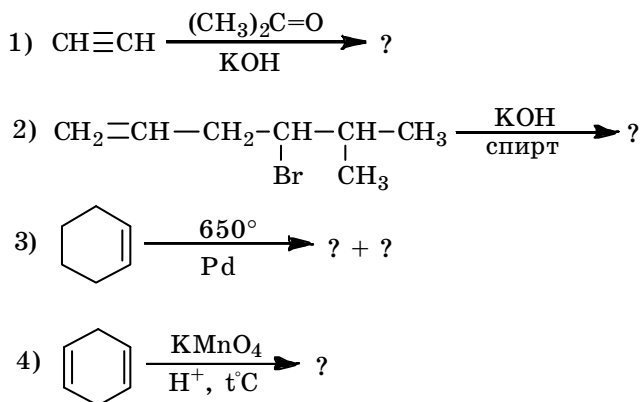


3.4. Заполните пропуски в следующих схемах:

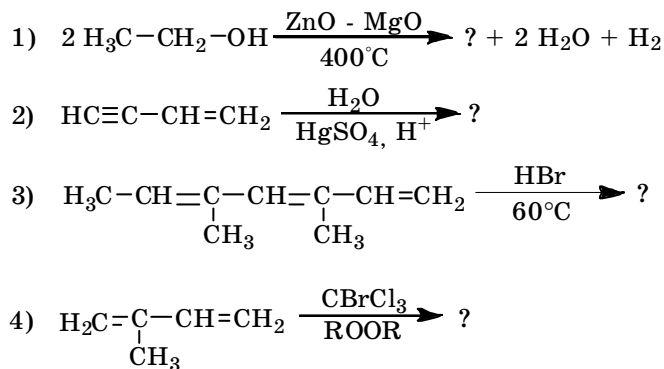




3.5. Закончите следующие реакции:



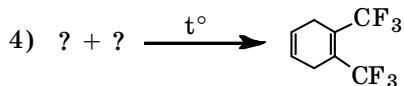
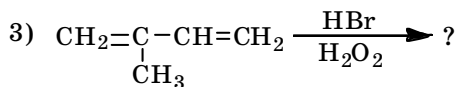
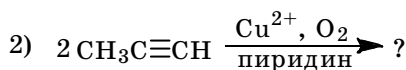
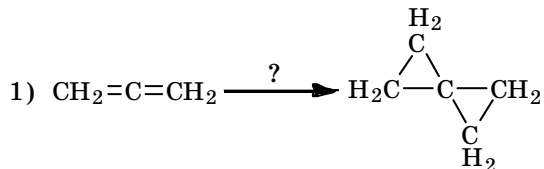
3.6. Напишите структуры продуктов, образующихся в реакциях:



3.7. Предложите реагенты и условия, необходимые для того, чтобы превратить 2,3-диметилбутадиен-1,3 в следующие соединения (в одну стадию):

- 1) бутандион-2,3;
- 2) 2,3-диметилбутен-2;
- 3) 4,5-диметилциклогексен;
- 4) 2-бром-2,3-диметилбутен-3.

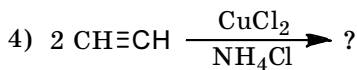
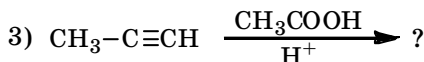
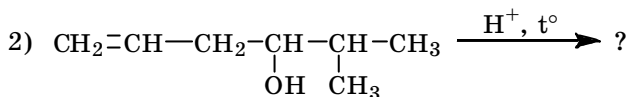
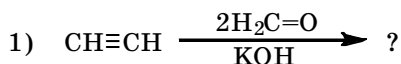
3.8. Заполните пропуски в следующих схемах:



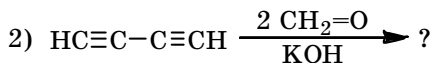
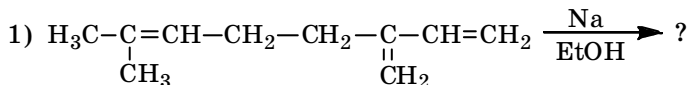
3.9. Предложите реагенты и условия, необходимые для того, чтобы превратить вилацетилен в следующие соединения (в одну стадию):

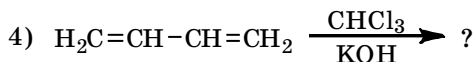
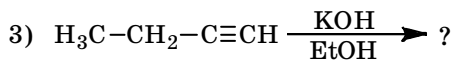
- 1) метилвинилкетон;
- 2) бутадиен-1,3;
- 3) 1,3,5-тривинилбензол;
- 4) щавелевую кислоту (HOOC-COOH).

3.10. Закончите следующие реакции:

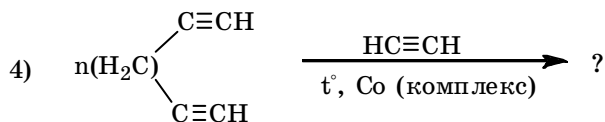
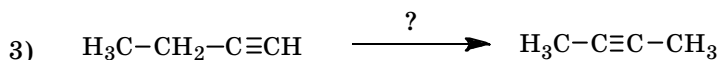
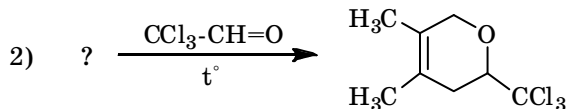
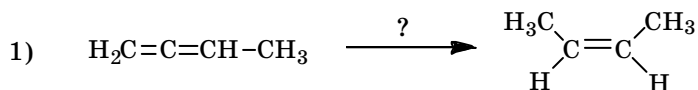


3.11. Закончите следующие реакции:

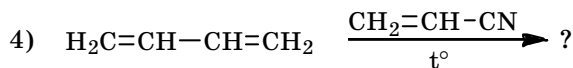
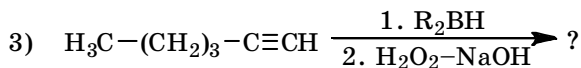
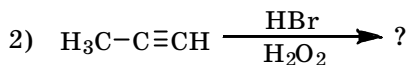
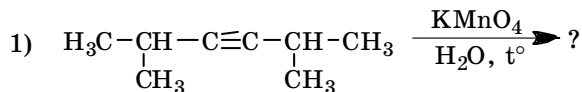




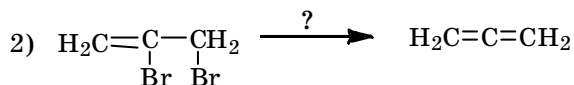
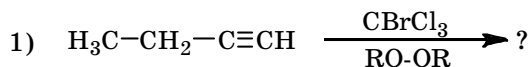
3.12. Заполните пропуски в следующих схемах:

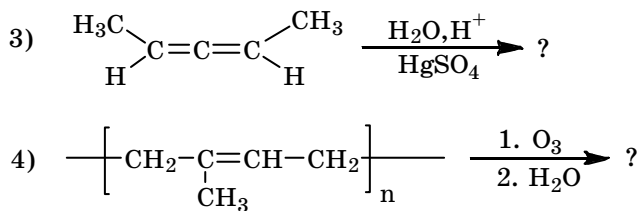


3.13. Закончите следующие реакции:

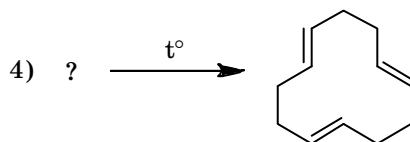
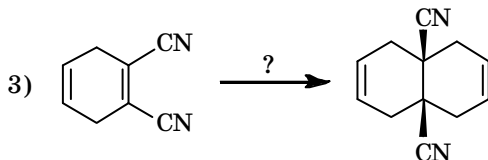
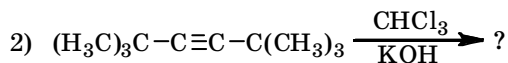
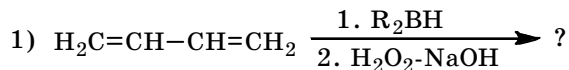


3.14. Заполните пропуски в следующих схемах:





3.15. Заполните пропуски в следующих схемах:



4. ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

Все необходимые органические реагенты необходимо синтезировать из исходного соединения.

4.1. Предложите пути синтеза следующих соединений:

- 1) 1,4-дибромбутана из 1-бромбутана;
- 2) изопрена из ацетилен.

4.2. Предложите пути превращения:

- 1) ацетилен в *цис*-гексен-3;
- 2) пропилен в гексадиен-2,4.

4.3. Предложите путь превращения:

- 1) ацетилен в метилвинилкетон;
- 2) этанола в циклогексен.

4.4. Предложите путь превращения:

- 1) пропина в гексен-5-ин-2;
- 2) 2-метилпентин-3-ол-2.

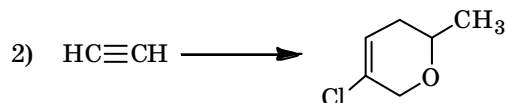
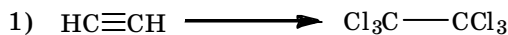
4.5. Предложите путь превращения:

- 1) ацетилена в гександиол-3,4;
- 2) ацетилена в полибутадиен (СК).

4.6. Предложите пути синтеза следующих соединений:

- 1) гександиона-2,5 из ацетилена;
- 2) 1,4-циклогексадиена из этилена.

4.7. Предложите пути превращения следующих соединений:



4.8. Предложите способ синтеза следующих соединений:

- 1) 1,2,3-трихлорбутана из ацетилена;
- 2) изопрена из 3-метилбутанола-1.

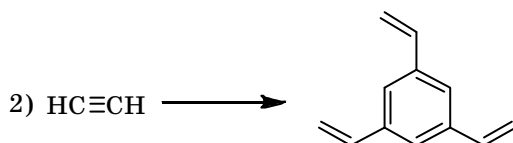
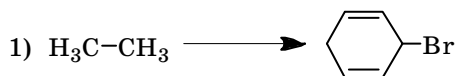
4.9. Получите из ацетилена:

- 1) гексен-3-диол-2,5 (*цис*-изомер);
- 2) адипиновую (гександиовую) кислоту.

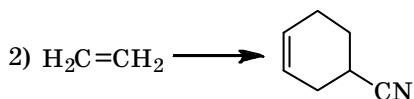
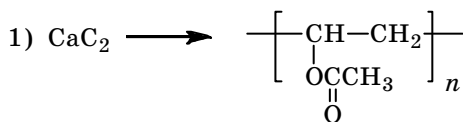
4.10. Осуществите превращение пропина в следующие соединения:

- 1) 2,3-диметилбутадиен-1,3;
- 2) *цис*-2-метилпентадиен-1,3.

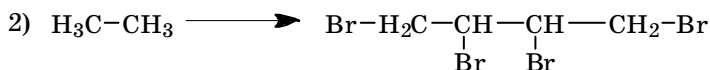
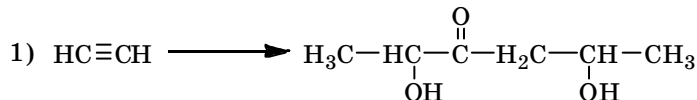
4.11. Предложите пути превращения:



4.12. Предложите пути превращения:



4.13. Предложите пути превращения:



4.14. Осуществите превращение:

1) ацетилен в гексатриен-1,3,5;

2) пропилен в аллен.

4.15. Предложите путь синтеза:

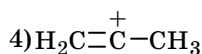
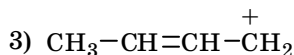
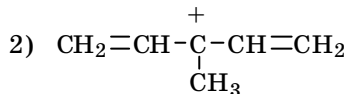
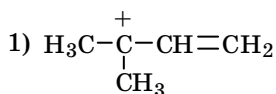
1) гексадиена-2,4 из пропилена;

2) 1,2,3,4-тетрабром-2-хлорбутана из ацетилен.

5.

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

5.1. Расположите приведенные ниже карбокатионы по возрастанию устойчивости, аргументируйте ответ.



5.2. Сравните по реакционной способности в реакции гидробромирования следующие пары соединений:

1) пропилен и аллен;

2) аллен и бутадиен-1,3;

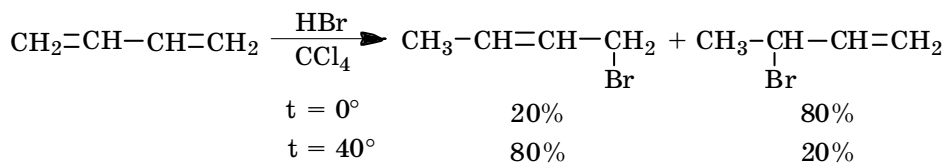
3) пропин и пропилен;

4) пентадиен-1,4 и пентадиен-1,3.

Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме электрофильного присоединения.

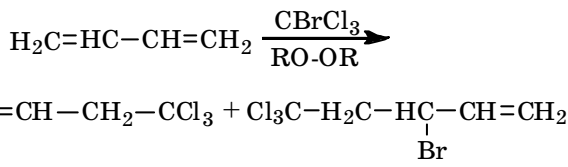
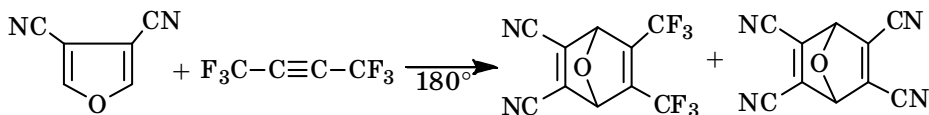
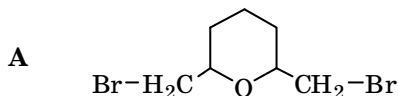
5.3. Сравните реакционную способность аллена, дивинила и диаллила в реакциях электрофильного присоединения. Какой диен является наиболее реакционноспособным и почему?

5.4. Объясните влияние условий на соотношение изомеров в следующей реакции:

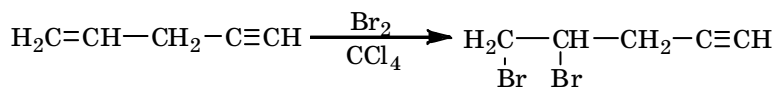


$$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{CCl}_4, 50^\circ]{\text{HBr}} \underset{\text{CH}_3}{\text{H}_3\text{C}-\text{C}}=\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CH}_2 + \underset{\text{Br}}{\text{H}_2\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_3$$

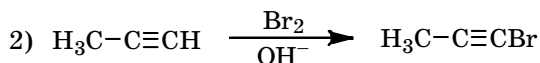
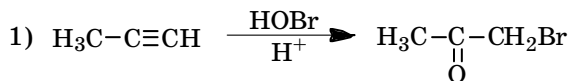
A (92%) **B (8%)**



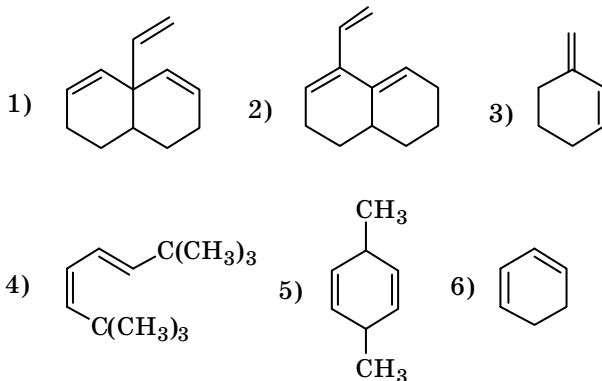
5.12. Объясните результат реакции бромирования аллилацетилена, используя представления о механизме электрофильного присоединения:



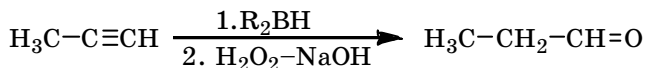
5.13. Приведите механизмы реакций для объяснения результатов взаимодействия пропина с указанными реагентами:



5.14. Укажите, какой из приведенных диенов может вступать в реакцию Дильса — Альдера с *цис*-дицианэтиленом, аргументируйте свой выбор. Напишите структуры аддуктов с указанием пространственного расположения заместителей.



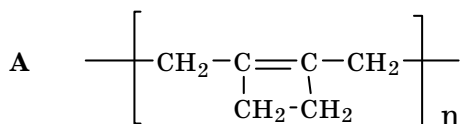
5.15. Объясните результат окислительного гидроборирования пропина на основе представлений о механизме электрофильного присоединения.



6.

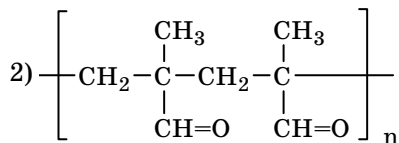
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

6.1. Определите структуру углеводорода C_3H_4 , который не взаимодействует с реактивом Толленса, при фотохимическом воздействии превращается в димер C_6H_8 , который, полимеризуясь, образует полимерное соединение А. Напишите результат озонлиза полимера А.



6.2. Определите структуру полимера, образующегося из изопрена, если продуктом озонлиза полимерной цепи является:

1) пентанон-4-аль;

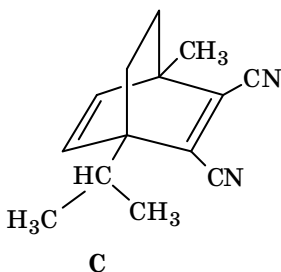
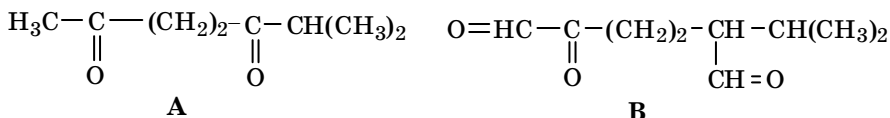


6.3. Определите структуру углеводорода, который при взаимодействии с этиленом превращается в продукт А состава C_7H_{12} . Соединение А при озонлизе образует единственный продукт — дикарбонильное соединение В:



6.4. Определите структуру двух изомерных терпенов: α - и β -фелландренов ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$): в случае озонлиза α -изомера образуются глиоксаль ($\text{CHO}-\text{CHO}$) и дикетон А; в случае озонлиза β -изомера образуются формальдегид (CH_2O) и трикарбонильное соединение В.

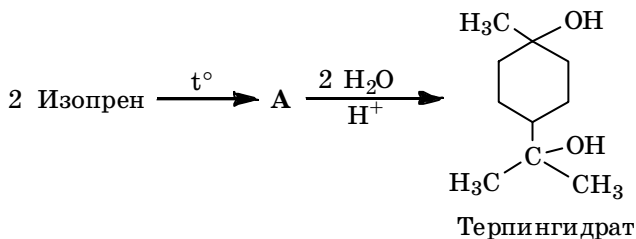
α -Фелландраль легко вступает в реакцию Дильса — Альдера, образуя с дицианаэтиленом аддукт С.



Почему β -изомер в аналогичных условиях реакции Дильса — Альдера не образует аддукта?

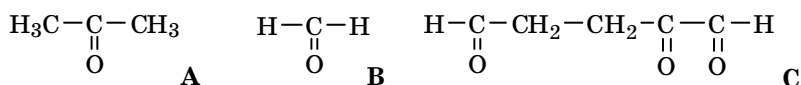
6.5. Определите строение соединения C_5H_8 , если оно реагирует с аммиачным раствором Cu_2Cl_2 с образованием осадка, а при нагревании со спиртовым раствором щелочи изомеризуется в углеводород, одним из продуктов окисления которого является ацетон.

6.6. Терпингидрат — известное средство, применяемое от кашля, может быть получен по следующей схеме:

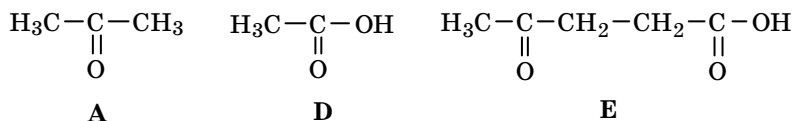


Расшифруйте структуру соединения **А** в схеме получения терпингидрата.

6.7. Мирцен $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ — природный терпен, выделенный из эвкалиптового масла, при гидрировании поглощает три моля водорода с образованием углеводорода $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$. При озоноллизе мирцена образуется смесь, состоящая из соединений **А–С**.



При восстановлении мирцена действием металлического натрия в спирте получают дигидромирцен $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, каждая молекула которого способна присоединить 2 молекулы водорода, образуя соединение $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$. При деструктивном окислении перманганатом в кислой среде дигидромирцен образует смесь соединений **А, D и E**.



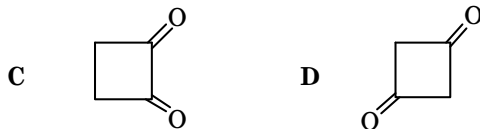
Определите структуры мирцена и дигидромирцена.

Подсказка! Используйте изопреновое правило.

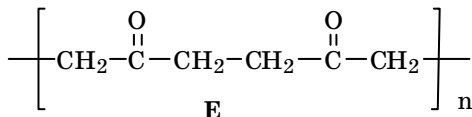
6.8. Установите структуру углеводорода **А**, который реагирует с метилмагний-йодидом с выделением газа, а при взаимодействии с ацетоном в присутствии щелочи образует продукт состава $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$. Этот продукт гидратируется в присутствии солей ртути с образованием двух изомеров **В₁** и **В₂**. Изомер **В₁** легко подвергается дегидратации при нагревании в кислой среде, образуя соединение **С**. Продуктами озоноллиза **С** являются ацетон и дикарбонильное соединение **D**: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}-\text{CHO}$. Изомер **В₂** дегидратируется с трудом, образуя соединение **E**, озоноллиз которого приводит к образованию формальдегида и дикарбонильного соединения **F**:



6.9. При фотохимической димеризации углеводорода **X** состава C_3H_4 , который обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия, но не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, образуется смесь двух изомерных димеров **A** и **B** состава C_6H_8 , каждый из которых обесцвечивает бромную воду и подвергается озонолиту, превращаясь в изомерные кетоны **C** и **D**.



Соединение **A** легко полимеризуется, полученный полимер обесцвечивает бромную воду, а при озонолите превращается в полимерное поликарбонильное соединение **E**.



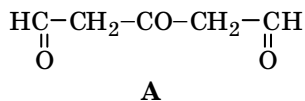
Определите структуры всех продуктов, напишите уравнения указанных реакций.

6.10. При термической полимеризации бутадиена-1,3 в качестве побочного продукта образуется соединение **A** состава C_8H_{12} , не склонное к дальнейшей полимеризации. Это вещество обесцвечивает бромную воду, образуя тетрабромид, при гидрировании превращается в соединение C_8H_{16} , дающее отрицательную пробу на ненасыщенность. В результате окисления в жестких условиях соединение **A** превращается в 3-карбоксигександиовую кислоту.

Определите структуру соединения **A** и продуктов всех его превращений.

6.11. Углеводород состава C_5H_8 восстанавливается натрием в спирте с образованием соединения C_5H_{10} , при озонолите которого образуется смесь ацетона и уксусного альдегида. Установите структуру соединения C_5H_8 и приведите схемы указанных реакций.

6.12. Ненасыщенный углеводород состава $C_{10}H_{12}$ под действием NBS образует только один изомер $C_{10}H_{11}Br$, а в результате озонолита дает только один продукт — трикарбонильное соединение **A**.

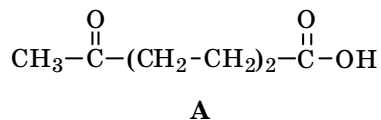


Определите структуру исходного углеводорода, напишите уравнения всех реакций.

6.13. Определите структуру соединения C_6H_{10} , которое при взаимодействии с метилмагниййодидом реагирует с выделением газа, а при окислении превращается в пивалиновую кислоту $(CH_3)_3C-COOH$.

6.14. Определите структуру углеводорода **A** состава C_9H_4 , который при исчерпывающем гидрировании превращается в продукт C_9H_{20} , а при взаимодействии с избытком реактива Толленса образует соединение состава C_9Ag_4 .

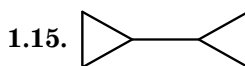
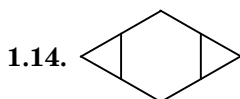
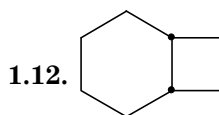
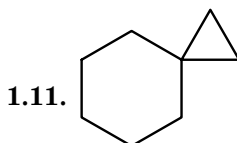
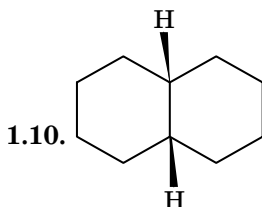
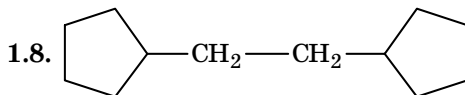
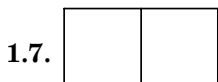
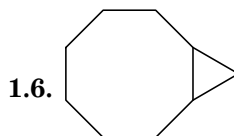
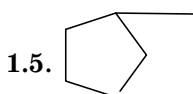
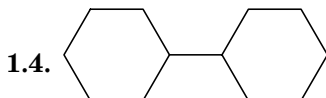
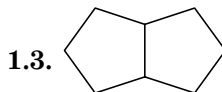
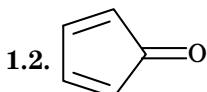
6.15. Определите строение углеводорода состава C_5H_6 , который образует осадок с реактивом Толленса, обесцвечивает бромную воду. При гидрировании над катализатором Линдлара образуется углеводород состава C_5H_8 , который при нагревании с этиленом и последующем жестком окислении получившегося продукта образует кетокислоту **A** в качестве единственного продукта.



АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

1. НОМЕНКЛАТУРА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Назовите алициклическое соединение. Предложите способ его получения из нециклических соединений.



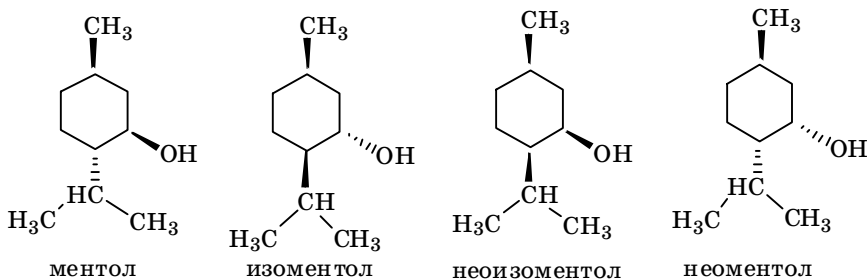
2. СТРОЕНИЕ И СТЕРЕОХИМИЯ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1. Изобразите структуры всех возможных циклических углеводов общей формулы C_6H_{12} . Определите среди них наиболее и наименее стабильный углеводород. Ответ поясните. Укажите, какие из соединений могут быть расщеплены на оптические антиподы. Приведите формулы оптических антиподов.

2.2. Приведите возможные кресловидные конформации *цис*- и *транс*-изомеров 1,2-, 1,3- и 1,4-диэтилциклогексанов. Дайте оценку относительной стабильности конформеров в каждом случае (ответ поясните). Укажите, какие из соединений могут быть расщеплены на оптические антиподы. Приведите формулы оптических антиподов.

2.3. Приведите кресловидные конформации ментола, изоментола, неоментола и неоизоментола. Сравните их стабильность. Укажите наиболее и наименее стабильный диастереомеры.

Примечание: конформационные энергии заместителей в замещенных циклогексанах составляют для CH_3 -группы — 7,1; для *изо*- C_3H_7 -группы — 9,0; для OH -группы — 2,2 кДж/моль.



Каждый из диастереомеров может быть расщеплен на оптические антиподы. Приведите формулы оптических антиподов для ментола и изоментола.

2.4. Изобразите возможные кресловидные конформации *цис*- и *транс*-изомеров 1-метил-3-изопропилциклогексана. Сравните их стабильность. Укажите наиболее и наименее стабильный конформеры (ответ поясните). Сколько стереоизомеров, обладающих оптической активностью, может иметь 1-метил-3-изопропилциклогексан? Приведите формулы оптических антиподов.

2.5. Изобразите кресловидную конформацию 1,2-дибромциклогексана. Идентична ли она своему зеркальному изображению? Почему *цис*-1,2-дибромциклогексан нельзя разделить на оптические антиподы? Можно ли разделить на оптические антиподы *транс*-1,2-дибромциклогексан, *цис*- и *транс*-1,3-дибромциклогексаны, *цис*- и *транс*-1,4-дибромциклогексаны? Приведите формулы энантиомеров и диастереомеров.

2.6. Изобразите возможные кресловидные конформации *цис*- и *транс*-изомеров 2-*tert*-бутил- и 3-*tert*-бутилциклогексанола. Дайте оценку стабильности конформеров (ответ поясните). Укажите сколько стереоизомеров, обладаю-

щих оптической активностью, могут иметь 2-*трет*-бутил- и 3-*трет*-бутил-циклогексанола. Приведите формулы энантиомеров.

2.7. Декалол-1 (1-гидроксидекагидронафталин) существует в виде четырех диастереомеров. Изобразите их формулы, принимая во внимание то, что декалин (декагидронафталин), построен из двух циклогексановых колец, находящихся в форме кресла. Дайте оценку стабильности диастереомеров (ответ поясните). Для декалола-1 возможна не только диастереомерия, но и энантиомерия. Сколько стереоизомеров, обладающих оптической активностью, может иметь декалол-1?

2.8. Шестиатомный циклический спирт 1,2,3,4,5,6-гексагидроксициклогексан, называемый инозитом, может существовать в виде восьми диастереомеров. Приведите их формулы, укажите наиболее стабильные стереоизомеры. Один из стереоизомеров инозита может быть расщеплен на оптические антиподы. Определите этот диастереомер, изобразите формулы оптических антиподов.

2.9. Для 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана возможны восемь диастереомеров. Приведите их формулы, укажите наиболее и наименее стабильные из восьми стереоизомеров (относительно стабильны только пять). Какой из стереоизомеров может быть расщеплен на оптические антиподы? Приведите формулы оптических антиподов.

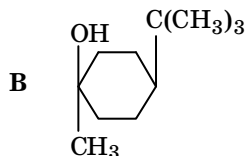
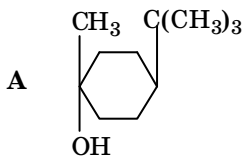
2.10. Принимая во внимание то, что декалин (декагидронафталин) построен из двух циклогексановых колец, находящихся в форме кресла, изобразите формулы четырех возможных диастереомеров декалола-2 (2-гидроксидекагидронафталина) и дайте оценку их относительной стабильности. Для декалола-2 возможна не только диастереомерия, но и энантиомерия. Сколько стереоизомеров, обладающих оптической активностью, может иметь декалол-2?

2.11. При изучении 1,2,4,5-тетраметилциклогексана было установлено, что при температуре 300°C в термодинамическом равновесии находятся пять диастереоизомеров (не конформеров!) в соотношении 53,2:35,1:9,3:0,5. Приведите формулы диастереомеров. Укажите наиболее и наименее стабильный из них (ответ поясните). Какие из диастереомеров могут быть расщеплены на оптические антиподы? Приведите формулы оптических антиподов.

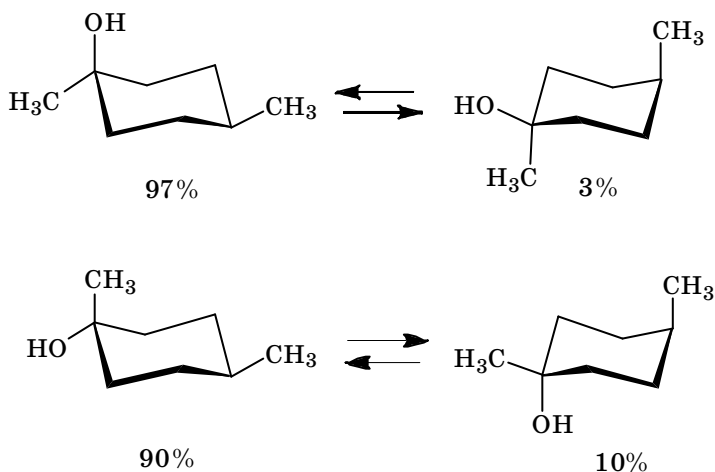
2.12. Изобразите возможные кресловидные конформации *цис*- и *транс*-изомеров 3-метил-1-*трет*-бутилциклогексана и 4-метил-1-*трет*-бутилциклогексана. Дайте оценку относительной стабильности конформеров в каждом случае (ответ поясните). Сколько стереоизомеров, обладающих оптической активностью, могут иметь 3-метил-1-*трет*-бутилциклогексан и 4-метил-1-*трет*-бутилциклогексан? Приведите формулы энантиомеров.

2.13. Объясните, почему для полной *цис*-конфигурации гексаметилциклогексана возможна только одна конформация? Изобразите ее.

2.14. Сколько конформаций существует у соединений А и В? Изобразите их.

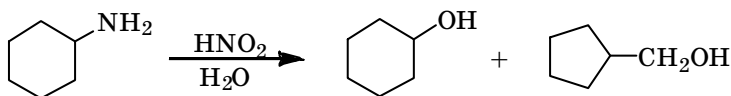


2.15. Объясните соотношение конформационных изомеров в равновесной смеси. Какой из заместителей обладает большей конформационной энергией?



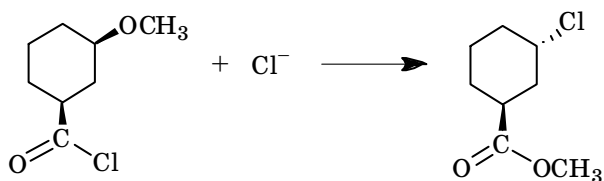
3. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. Циклогексиламин при обработке азотистой кислотой превращается в смесь циклогексанола и гидроксиметилциклопентана.



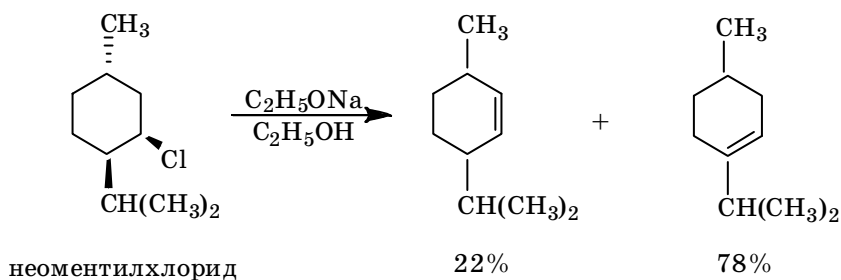
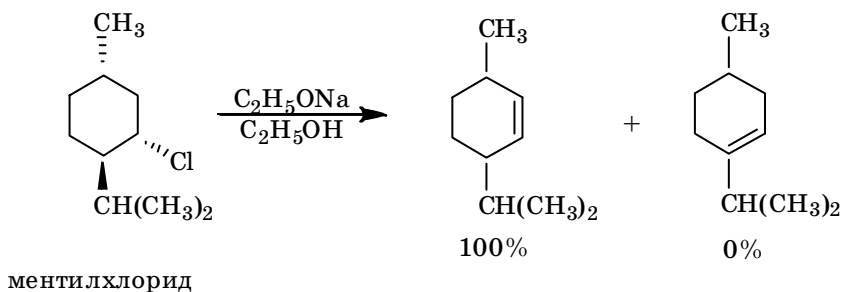
Рассмотрите механизм реакции. Ответьте, какая конформация циклогексиламина (с экваториальной или аксиальной аминогруппой) благоприятна для протекания реакции сужения цикла.

3.2. Предложите механизм, который объяснял бы структуру и стереохимию продуктов следующей реакции:

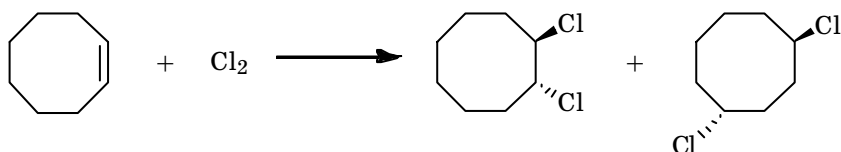


3.3. Объясните, почему в приведенных ниже реакциях элиминирования выходы изомерных циклоалкенов различны.

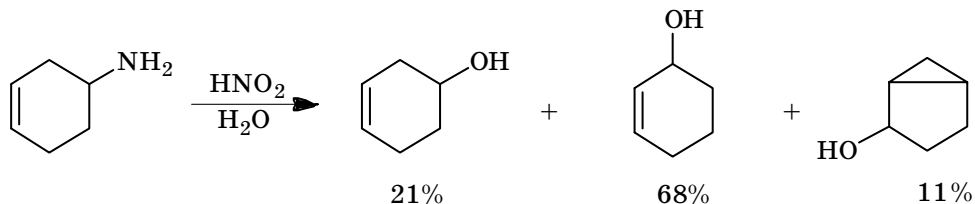
Дегидрогалогенирование ментилхлорида, приводящее к образованию только одного циклоалкена, протекает много медленнее, чем дегидрогалогенирование неоментилхлорида. Дайте объяснение этому факту.



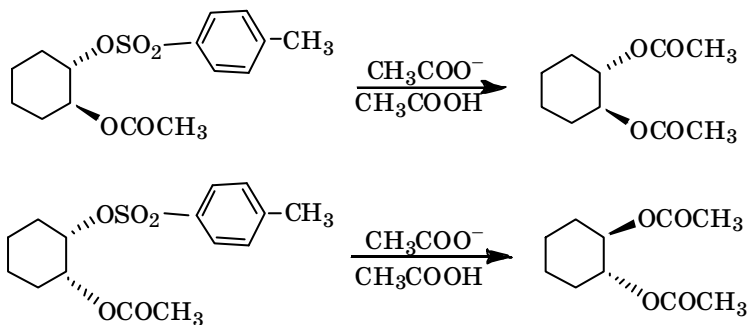
3.4. Предложите механизм, который объяснял бы структуру и стереохимию продуктов следующей реакции:



3.5. Предложите механизм, который объяснял бы структуру продуктов следующей реакции:



3.6. При изучении сольволиза (в уксусной кислоте при 100°C) *цис*- и *транс*-изомеров 2-ацетоксикиклогексил-*n*-толуолсульфоната установлено, что *транс*-изомер в 670 раз реагирует быстрее, чем *цис*-изомер, при этом в случае *транс*-изомера реакция сольволиза идет с сохранением конфигурации, а в случае *цис*-изомера — с обращением конфигурации. Установлено также, что при сольволизе оптически активного *транс*-ацетоксикиклогексил-*n*-толуолсульфоната получается рацемический *транс*-диацетат.



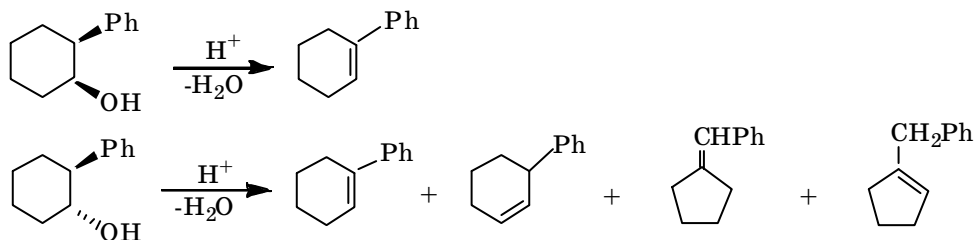
Предложите механизм реакций сольволиза и дайте объяснение указанным выше фактам.

3.7. Основываясь на представлениях о механизме реакций присоединения, определите структуру и стереохимию продуктов следующих реакций:

- 1) присоединение брома к 1,2-диметилциклогексену;
- 2) действие на 1,2-диметилциклогексен щелочного раствора перманганата калия;

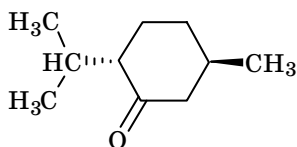
3) эпексидирование 1,2-диметилциклогексена надбензойной кислотой с последующим размыканием эпексидного цикла подкисленной водой.

3.8. Дегидратация *цис*-2-фенилциклогексанола под действием кислоты протекает сравнительно легко и приводит к 1-фенилциклогексену как основному продукту реакции (выход около 90%). *Транс*-изомер при дегидратации образует 1-фенилциклогексен (21%), 3-фенилциклогексен (9%) и около 50% смеси 1-бензилиденциклопентана и 1-бензилциклопентена.



Объясните различия в поведении *цис*- и *транс*-2-фенилциклогексанолов. Предложите пути образования указанных выше продуктов реакции.

3.9. В циклическом кетоне (–)-ментоне алкильные группы расположены в *транс*-положении относительно плоскости кольца.

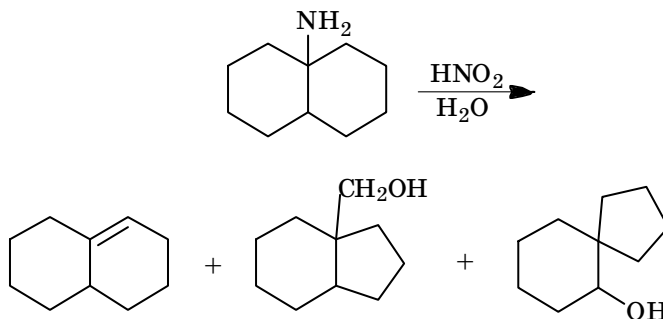


Восстановление кетогруппы (–)-ментона приводит к получению двух циклических спиртов: (–)-ментола и (+)-неоментола. Реакции этих двух спиртов существенно различаются: (+)-неоментол под действием муравьиной кислоты

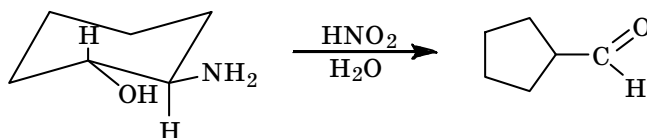
дегидратируется в ментен, тогда как (-)-ментол при обработке муравьиной кислотой образует формиат.

Уточните структуру (-)-ментола и (+)-неоментола. Объясните, почему при действии муравьиной кислоты они ведут себя различным образом. Каким должно быть строение ментена, образующегося при дегидратации (+)-неоментола?

3.10. Приведите механизм реакции, который объяснял бы структуру продуктов, образующихся при действии азотистой кислоты на аминокислоты:

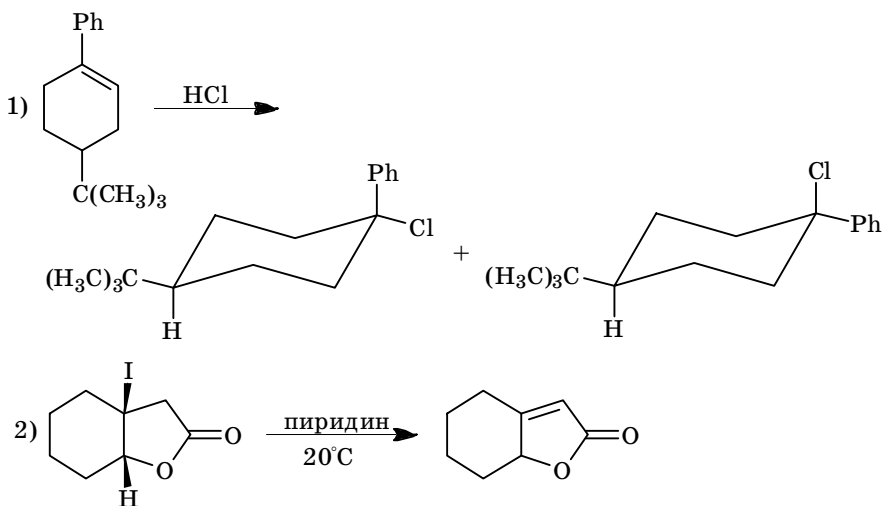


3.11. Предложите механизм для приведенного ниже превращения *транс*-2-аминоциклогексанола:

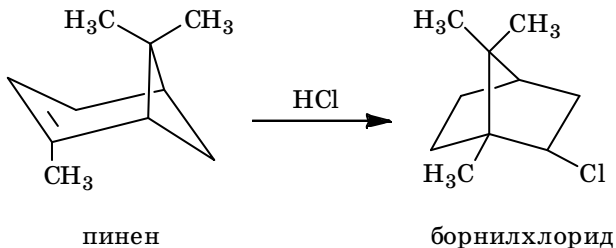


Таким же или иным будет поведение *цис*-изомера в реакции с азотистой кислотой?

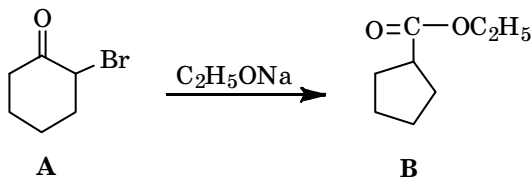
3.12. Предложите механизмы, которые объясняли бы структуру и стереохимию продуктов следующих реакций:



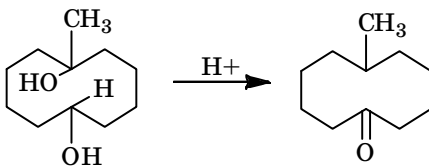
3.13. Предложите механизм, объясняющий превращение пинена в борнилхлорид.



3.14. Предложите механизм превращения α -галогенкетона **A** в циклический эфир **B**.



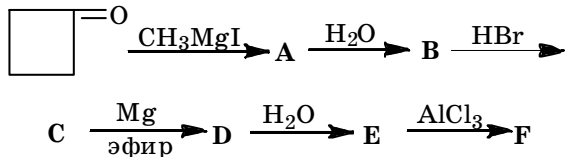
3.15. Предложите механизм для приведенного ниже превращения:



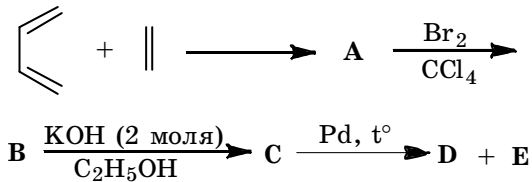
4. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

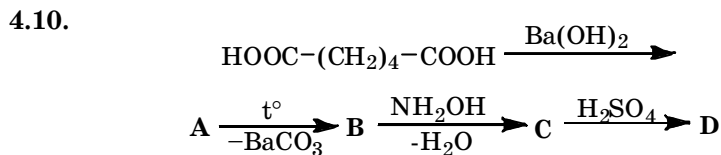
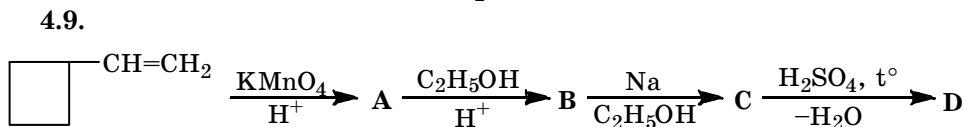
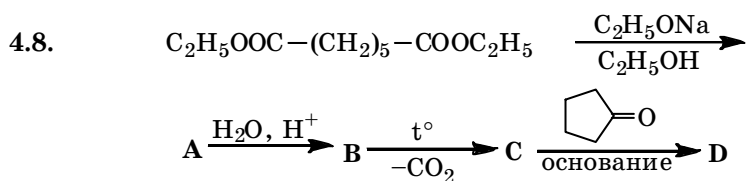
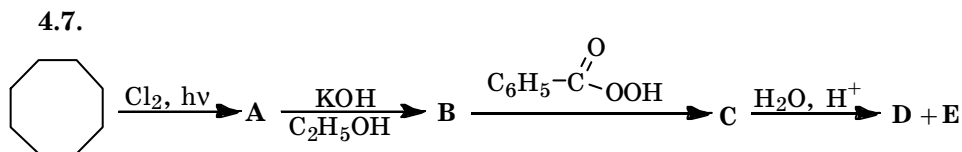
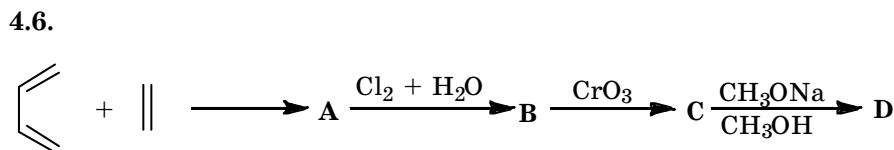
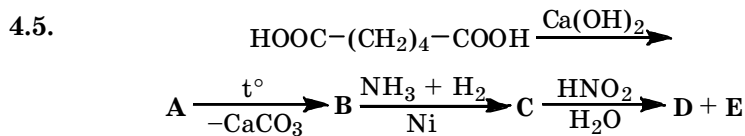
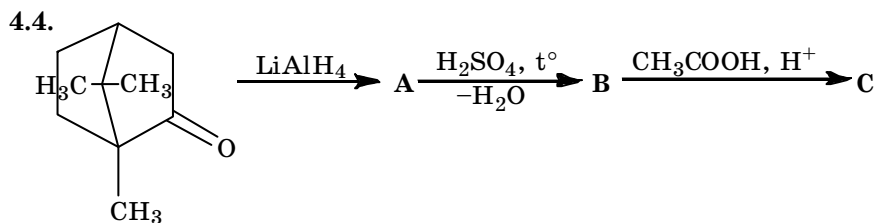
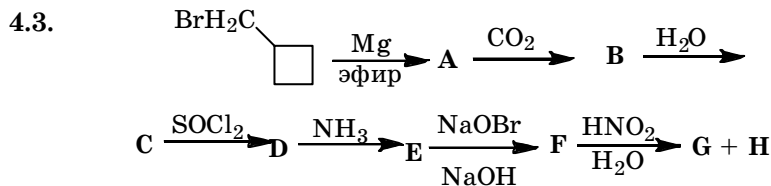
Укажите структуру промежуточных продуктов и конечного продукта в приведенных ниже схемах реакций:

4.1.

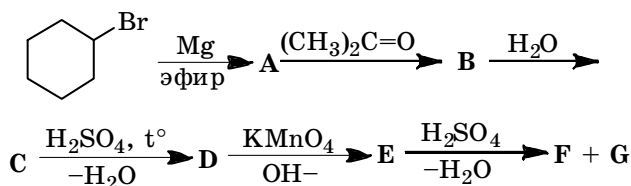


4.2.

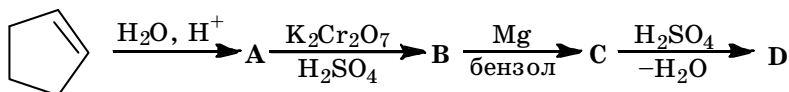




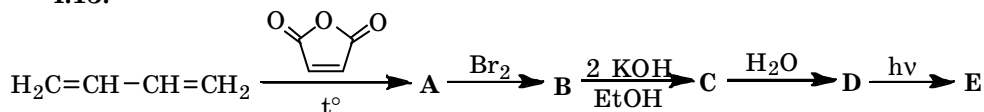
4.11.



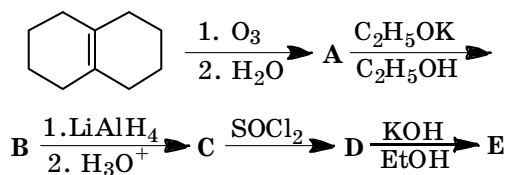
4.12.



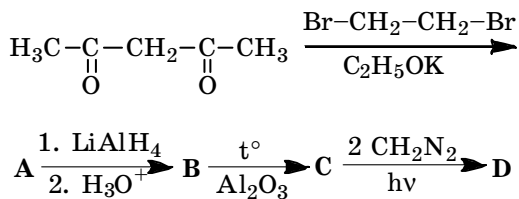
4.13.



4.14.



4.15.



5.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Опишите простейшие химические пробы, которые позволяют различить следующую пару соединений:

5.1. Циклопропан и пропан.

5.2. Циклопропан и пропен.

5.3. 1,2-Диметилциклопропан и циклопентан.

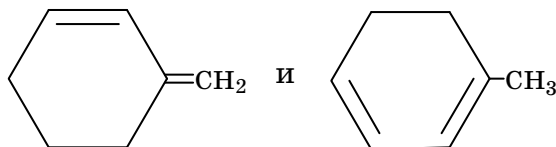
5.4. Циклопентан и пентен-1.

5.5. Циклобутан и бутен-1.

5.6. Циклопентан и цикlopентен.

5.7. Циклогексан и циклогексен.

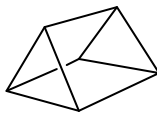
- 5.8. Циклопентен и циклопентадиен.
 5.9. Циклогексанол и циклогексанон.
 5.10. Циклогексан и *n*-гексан.
 5.11. Циклогексен и циклогексадиен-1,3.
 5.12. Циклогексадиен-1,3 и циклогексадиен-1,4.
 5.13. Циклобутан и циклопропан.
 5.14. 1-метилениклогексен-2 и 1-метилциклогексадиен-1,3.



- 5.15. Бензол Дьюара и призмат.



Бензол Дьюара



Призмат

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

6.1. Установите строение углеводорода C_5H_{10} , если известно, что при каталитическом гидрировании он поглощает 1 моль водорода, способен присоединять бром и может быть расщеплен на оптические антиподы.

6.2. Углеводород C_8H_{12} может быть расщеплен на оптические антиподы. Он способен присоединять 2 моля водорода или 2 моля брома, может присоединять малеиновый ангидрид. При нагревании над палладием углеводород C_8H_{12} диспропорционирует на углеводороды C_8H_{10} и C_8H_{16} , которые не способны существовать в оптически активной форме. Установите строение углеводорода C_8H_{12} .

6.3. Установите строение углеводорода $C_{10}H_{16}$, который при каталитическом гидрировании поглощает только 1 моль водорода, превращаясь при этом в декалин, а при озонлизе дает циклический дикетон.

6.4. Формуле C_8H_{14} отвечают два циклоалкена. Оба они при каталитическом гидрировании дают циклооктан, а при восстановительном озонлизе — диальдегид $O=CH-(CH_2)_6-CH=O$. Известно также, что один из циклоалкенов может существовать в виде пары оптических антиподов. Приведите формулы циклоалкенов.

6.5. Установите строение углеводорода C_5H_8 , если известно, что он может существовать в виде пары оптических антиподов, легко присоединяет 1 моль водорода, обесцвечивает раствор брома в CCl_4 , при озонлизе дает алифатический диальдегид.

6.6. 2,5-Диметилциклопентан-1,1-дикарбоновая кислота может существовать в виде двух оптически неактивных веществ (**A** и **B**), различающихся по температурам плавления. При нагревании вещество **A** дает две 2,5-диметилциклопентандикарбоновые кислоты (**C** и **D**), тогда как вещество **B** — только одну кислоту (**E**). Приведите структуры веществ **A–E**.

6.7. Углеводород C_7H_{10} при каталитическом гидрировании поглощает 2 моля водорода, присоединяет малеиновый ангидрид, вступает в кротоновую конденсацию с альдегидами и кетонами. При озоноллизе он образует смесь карбонильных соединений, одним из которых является пентандион-2,4. Какое строение имеет углеводород C_7H_{10} ?

6.8. Углеводород C_6H_{10} , обладающий оптической активностью, при каталитическом гидрировании поглощает 1 моль водорода, переходя в углеводород C_6H_{12} , который не способен существовать в оптически активной форме. Углеводород C_6H_{12} можно получить также нагреванием этилциклобутана с безводным хлоридом алюминия. Какое строение можно приписать углеводороду C_6H_{10} ?

6.9. Какое строение может иметь циклическое соединение $C_6H_8O_4$, обладающее следующими свойствами: соединение не способно существовать в оптически активной форме; с гидрокарбонатом натрия оно дает соль $C_6H_6O_4Na_2$, а при нагревании легко превращается в соединение $C_6H_6O_3$. Можно ли для соединения $C_6H_8O_4$ привести несколько структур, отвечающих указанным условиям?

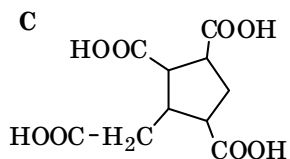
6.10. Оптически активное циклическое соединение $C_6H_8O_4$ при взаимодействии с гидрокарбонатом натрия дает соль $C_6H_6O_4Na_2$, при каталитическом гидрировании присоединяет 1 моль водорода, а также способно присоединять бром и бромоводород. При окислении перманганатом калия в кислой среде оно превращается в соединение $C_6H_6O_6$, которое не может существовать в оптически активной форме. Определить строение соединения $C_6H_8O_4$.

6.11. 2,6-Дибромциклогексан-1,1-дикарбоновая кислота может быть получена в виде двух стереоизомеров, отличающихся по температурам плавления (**A** и **B**). При нагревании вещество **A** дает две 2,6-дибромциклогексанкарбоновые кислоты (**C** и **D**), тогда как вещество **B** — только одну кислоту (**E**). Приведите структуры веществ **A–E**.

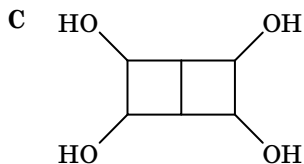
6.12. Определите конфигурацию и конформацию 1,2-циклогександиола на основании следующих данных: в ИК-спектре наблюдается широкая интенсивная полоса около 3450 см^{-1} , причем положение и интенсивность полосы не изменяются при переходе от концентрированного раствора к разбавленному; соединение может быть расщеплено на два оптических антипода.

6.13. Определите структуру углеводорода **A** (C_4H_6), который не обесцвечивает раствор перманганата калия, но медленно реагирует с бромной водой образуя, оптически неактивный дибромид. При гидрировании над Ni соединение **A** образует углеводород **B** (C_4H_8), который не реагирует с бромной водой, а при гидрировании при высокой температуре превращается в *n*-бутан.

6.14. Определите структуру соединения **A** (C_5H_6), которое обесцвечивает раствор перманганата калия, а при нагревании превращается в углеводород **B** ($C_{10}H_{12}$). Соединение **B**, окисляясь в жестких условиях, образует тетракарбоновую кислоту **C**.



6.15. Определите структуру углеводорода **A** (C_6H_6), который обесцвечивает бромную воду, образуя тетрабромпроизводное. При фотохимическом облучении соединение **A** превращается в изомер **B**, крайне нестабильный. При гидроксилировании **A** ($KMnO_4$, H_2O) образуется четырехатомный спирт **C**. Напишите уравнения всех превращений.

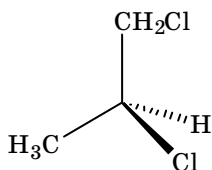


ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОВ

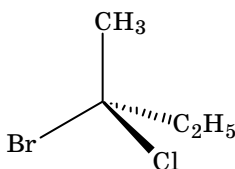
1. ИЗОМЕРИЯ И СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ

1.1. Напишите структурные формулы всех монобромпентанов, имеющих в главной цепи 4 атома углерода. Назовите их по номенклатуре IUPAC. Выберите из них структуры с асимметрическими атомами углерода, изобразите их с помощью проекционных формул Фишера. Укажите абсолютную конфигурацию асимметрических центров.

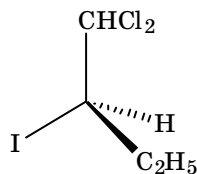
1.2. Назовите приведенные ниже соединения по номенклатуре IUPAC с указанием абсолютной конфигурации. Изобразите их с помощью проекций Фишера.



A



B



C

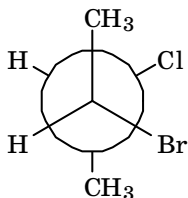
1.3. Напишите структурные формулы всех изомерных дихлоридов изопентана, назовите их по номенклатуре IUPAC, укажите *вицинальные* и *геминальные* дихлориды. Выберите изомер, содержащий максимальное число асимметрических атомов углерода, изобразите с помощью проекционной формулы Фишера его стереоизомер, в котором все асимметрические атомы имеют R-конфигурацию.

1.4. Укажите, сколько оптически активных форм существует для следующих соединений:

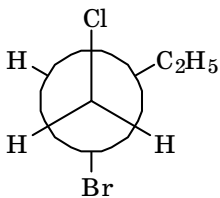
- 1) 2-хлор-3-бромпентана;
- 2) 2-хлор-3-бром-2-метилбутана;
- 3) 1,1-дифтор-2-метилбутана;
- 4) 2,3-дибромбутана.

Для соединения 4 изобразите все стереоизомеры в виде проекций Фишера с указанием абсолютной конфигурации асимметрических центров.

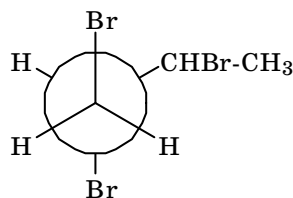
1.5. Преобразуйте конформационные формулы следующих соединений в проекционные формулы Фишера, не меняя конфигурации асимметрических центров:



A



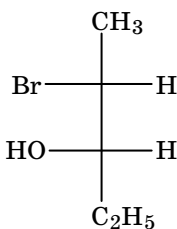
B



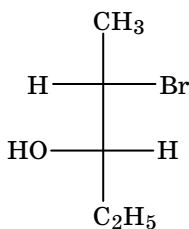
C

Назовите все соединения по номенклатуре IUPAC. Определите абсолютную конфигурацию асимметрических центров по номенклатуре Кана — Ингольда — Прелога.

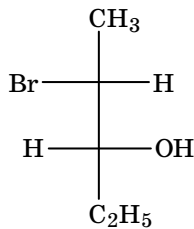
1.6. Дайте названия по номенклатуре IUPAC следующим соединениям, укажите абсолютную конфигурацию асимметрических центров:



A



B



C

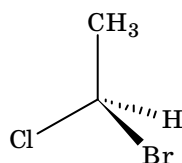
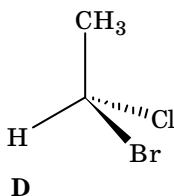
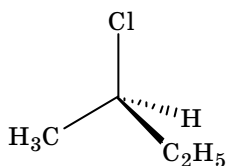
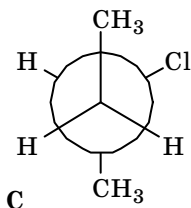
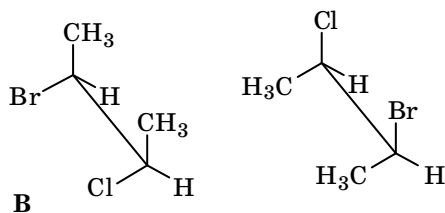
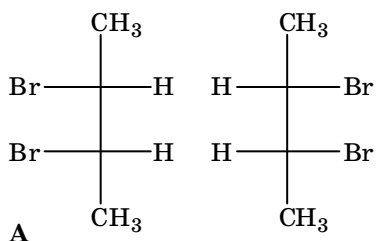
Преобразуйте все проекционные формулы в конформационные формулы Ньюмена (рассматривая структуры вдоль связи C₂–C₃), не меняя конфигурации асимметрических центров.

1.7. Для бутена-1 напишите структуры всех возможных изомеров дифторзамещенных производных (не меняя углеродного скелета и положения двойной связи). Назовите все соединения по номенклатуре IUPAC. Выберите среди них те, которые:

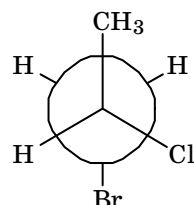
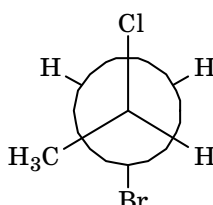
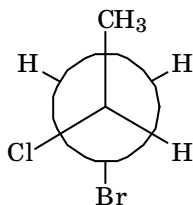
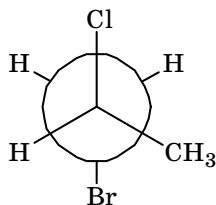
- могут существовать только в виде геометрических изомеров;
- могут существовать и в виде геометрических, и в виде оптических изомеров.

Изобразите их пространственное строение с помощью соответствующих проекционных формул, укажите конфигурацию двойной связи и асимметрических центров.

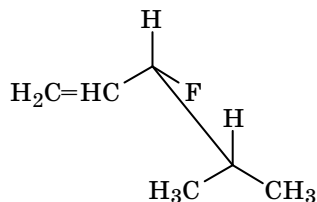
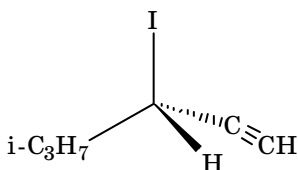
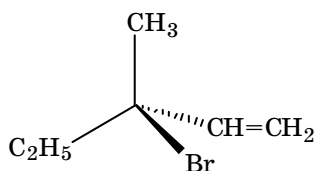
1.8. Рассмотрите следующие пары соединений и определите, чем они являются по отношению друг к другу: энантиомерами, диастереомерами, структурными изомерами или представляют одно и то же соединение:



1.9. С помощью конформационных формул Ньюмена изображено несколько конформаций 1-бром-2-хлорпропанов. Одинаковы ли они по конфигурации асимметрического атома углерода? Для этого преобразуйте конформационные формулы в формулы Фишера. Объясните, чем отличаются понятия *конформация* и *конфигурация*.



1.10. Назовите все приведенные ниже соединения по номенклатуре IUPAC. Определите абсолютную конфигурацию асимметрических центров по номенклатуре Кана — Ингольда — Прелога.



1.11. Напишите структурные формулы следующих галогенидов:

- 1) *трет*-бутилхлорид;
- 2) *втор*-бутилиодид;

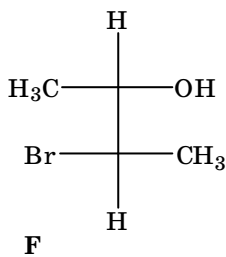
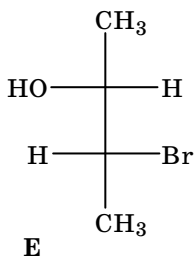
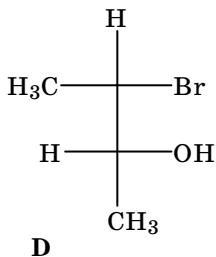
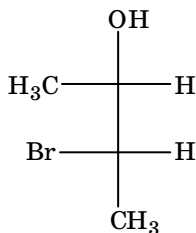
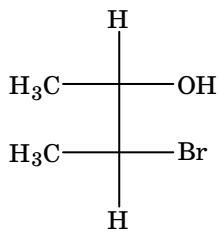
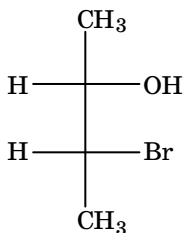
- 3) 3-бром-4-хлоргексен-3;
 4) 3-хлор-3-фторпентен-4-ин-1.

Среди названных соединений укажите те, которые могут существовать:

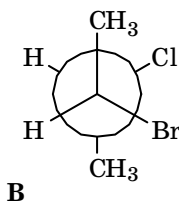
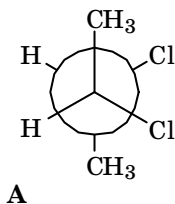
- в виде геометрических изомеров;
- в виде оптических изомеров.

Приведите их проекционные формулы, укажите пространственную конфигурацию.

1.12. Какие из приведенных ниже формул 2-бромбутанола-3 соответствуют одному и тому же стереоизомеру? Укажите абсолютную конфигурацию асимметрических атомов углерода.



1.13. Назовите по номенклатуре IUPAC галогениды, изображенные ниже с помощью конформационных формул Ньюмена. Определите, сколько асимметрических атомов углерода содержит каждый из них. Изобразите стереоизомеры этих соединений с помощью проекций Фишера. Укажите, какие из них не будут обладать оптической активностью.

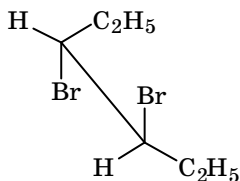


1.14. Напишите структурные формулы галогенидов, отвечающих составу $C_5H_{11}Br$:

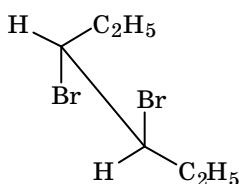
- 1) первичных;
- 2) вторичных;
- 3) третичных.

Назовите их по номенклатуре IUPAC. Обозначьте асимметрические атомы углерода. Выберите по одному соединению, имеющему асимметрический атом углерода из групп 1–3, и изобразите их с помощью проекционных формул Фишера. Укажите абсолютную конфигурацию асимметрических центров.

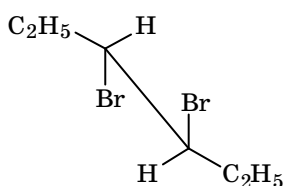
1.15. Ниже приведены перспективные формулы для стереоизомерных дибромидов.



A



B



C

Изобразите отвечающие им проекционные формулы Фишера. Какие из них являются оптически активными соединениями? Укажите *трео*- и *эритро*-формы.

2.

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

2.1. Расположите приведенные ниже соединения в порядке уменьшения их реакционной способности в следующей реакции:



$\text{R} = \text{CH}_3-$; $\text{n-C}_3\text{H}_7-$; трет- C_4H_9- ; втор- C_4H_9- ;
 $\text{CH}_2=\text{CH}-$; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$.

2.2. Определите строение трех изомерных первичных хлоридов **A**, **B** и **C** состава $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$, если известно, что соединение **B** реагирует в реакции нуклеофильного замещения с $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в 10^2 раз медленнее, чем **A**, а соединение **C** в той же реакции реагирует в 10^5 степени медленнее, чем **A**. Напишите уравнения реакций, приведите механизм.

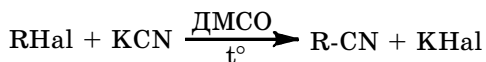
2.3. Укажите, какие из приведенных реакций относятся к S_N -типу:

- 1) действие брома на 2-метилбутан ($h\nu$);
- 2) действие KI на 2-бромбутан (ацетон);
- 3) действие Na_2S на 1-бромбутан (спирт);
- 4) нагревание этанола с конц. серной кислотой ($t = 180^\circ\text{C}$).

Приведите механизм ($\text{S}_\text{N}1$ или $\text{S}_\text{N}2$), по которому будут осуществляться указанные Вами реакции нуклеофильного замещения.

2.4. Определите строение трех вторичных хлоридов **A**, **B** и **C** состава $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$, если известно, относительная скорость замещения для изомера **A** при реакции с NaI в ацетоне в 10 раз медленнее, чем изомеров **B** и **C**. Напишите уравнения реакций, обсудите механизм.

2.5. Расположите приведенные ниже соединения в порядке уменьшения их реакционной способности в следующей реакции. Предложите механизм данной реакции.



RHal = n-C₄H₉I; (CH₃)₃C-CH₂Cl; CH₃-CH=CH-Cl; изо-C₃H₇Cl;



2.6. Гидролиз третичного аллилгалогенида **A** состава C₆H₁₁Cl и изомерного ему первичного аллилгалогенида **B** приводит к смеси двух изомерных спиртов **C** и **D** в одном и том же соотношении. Определите структуры соединений **A–D**, объясните результат, используя представления о механизме реакции.

2.7. Объясните, используя представления о механизме нуклеофильного замещения, почему аллилбромид (первичный галогенид) проявляет высокую реакционную способность как в моно-, так и бимолекулярных процессах нуклеофильного замещения, в то же время неопентилбромид (первичный галогенид) очень медленно реагирует с нуклеофилами как в условиях S_N1, так S_N2 реакций.

2.8. Какие из приведенных ниже реакций относятся к S_N-типу:

- 1) действие этилата калия в спирте на бромистый этил;
- 2) взаимодействие диэтилсульфида с этилбромидом в спиртовом растворе;
- 3) действие KOH в спирте на третбутилбромид при нагревании;
- 4) обесцвечивание бромной воды аллилбромидом?

Приведите механизм (S_N1 или S_N2), по которому будут осуществляться указанные Вами реакции нуклеофильного замещения.

2.9. Укажите более сильный нуклеофильный реагент в приведенных ниже парах нуклеофилов:

- 1) HSCH₂CH₃ и CH₃CH₂S⁻Na⁺;
- 2) CH₃CH₂NH⁻Li⁺ и CH₃CH₂⁻Li⁺;
- 3) CH₃CH₂OH и CH₃CH₂NH₂.

Аргументируйте свой выбор. Как изменится соотношение би- и мономолекулярного механизмов S_N при использовании более сильного нуклеофила?

2.10. Какие из перечисленных реагентов могут реагировать как нуклеофилы:

- 1) бутиллитий;
- 2) диэтиламид лития;
- 3) хлорид лития;
- 4) литий;
- 5) вода;
- 6) сероводород;
- 7) аммиак;
- 8) хлор?

Расположите выбранные Вами нуклеофилы по возрастающей нуклеофильности. Аргументируйте свой ответ. Какова основность этих реагентов? В чем заключается различие понятий «нуклеофильность» и «основность»? Совпадает ли ряд возрастания основности приведенных реагентов с возрастанием нуклеофильности?

2.11. Расположите изомерные бутилбромиды в порядке увеличения реакционной способности в S_N1 - и S_N2 -реакциях. Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме.

2.12. Дайте определение понятиям «нуклеофильность» и «основность». Расположите приведенные ниже ионы и соединения в ряды по убыванию основности и нуклеофильности, аргументируйте свой ответ.

1) OH^- , F^- , NH_2^- , CH_3O^- , CH_3NH^- , CH_3^- ;

2) CH_3COO^- , H_2O , $C_2H_5O^-$, $C_6H_5O^-$.

2.13. Какое из соединений в каждой паре дает больший выход продукта замещения в условиях бимолекулярной реакции:

1) бромистый бутил или 1-бромбутен-1;

2) изопропилбромид или бутилбромид;

3) изобутилбромид или *трет*-бутилбромид?

Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизмах реакций S_N2 и E2.

2.14. Каждое из приведенных ниже соединений может быть синтезировано по реакции S_N2 -типа. Предложите комбинацию исходного соединения и нуклеофильного реагента, которые приведут к указанным веществам:

1) CH_3Cl ;

2) $CH_3OC_2H_5$;

3) $(CH_3)_3N$;

4) CH_3COOCH_3 ;

5) CH_3CH_2OH .

2.15. Дайте определение понятию «нуклеофил». Какие нуклеофилы называют *амбидентными*? Укажите среди приведенных ниже нуклеофилов те, которые являются амбидентными. Классифицируйте в них нуклеофильные центры по жесткости и мягкости:

1) $CH_2=CH^\ominus$, 2) NCO^\ominus , 3) CH_3COO^\ominus , 4) CH_3O^\ominus , 5) $O^\ominus-N=O$,

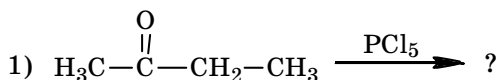
6) $C\equiv N^\ominus$, 7) $H_3C-C(=O)NH^\ominus$

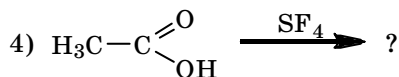
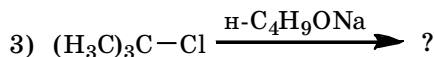
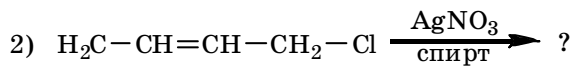
По какому центру будет идти реакция нуклеофильного замещения в условиях моно- и бимолекулярного процесса?

3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

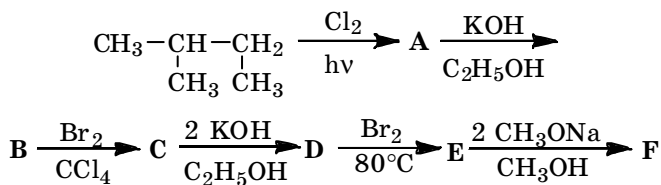
3.1.

а) Закончите реакции:



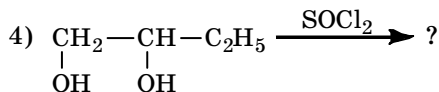
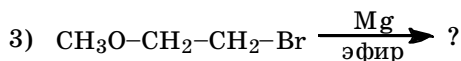
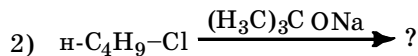
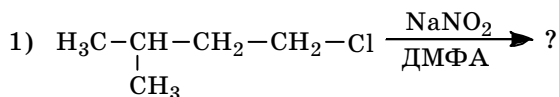


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме типы реакций (S_N , Ad_E , E , S_R).

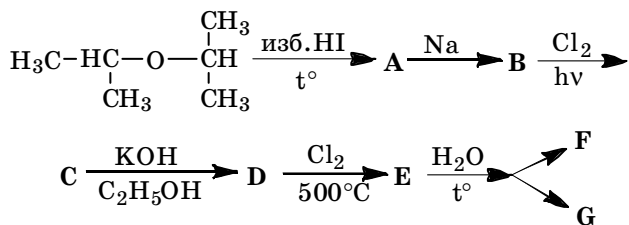


3.2.

а) Закончите реакции:

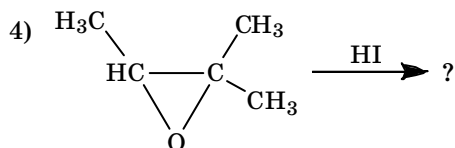
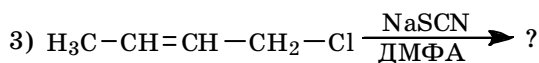
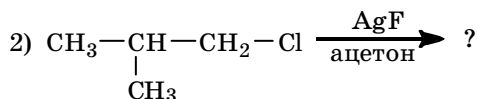
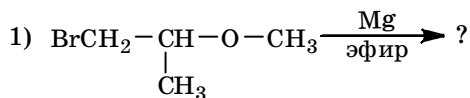


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме типы реакций (S_N , A_E , E , S_R).

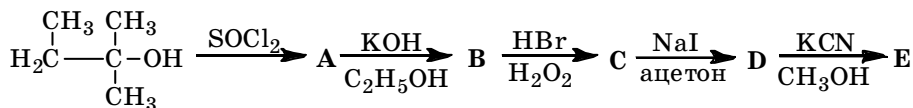


3.3.

а) Закончите реакции:

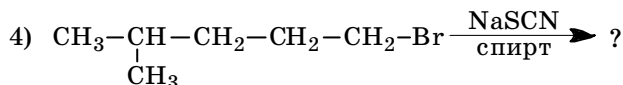
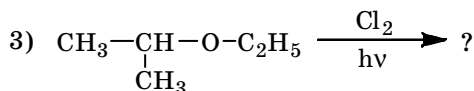
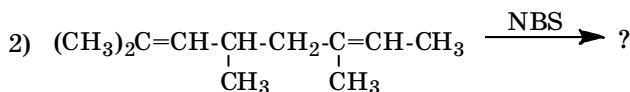
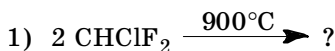


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

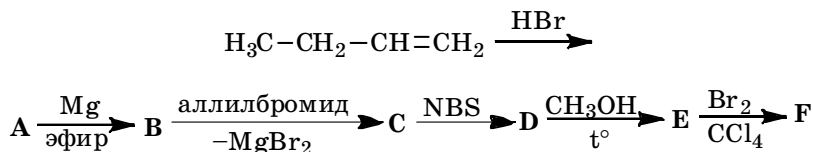


3.4.

а) Закончите реакции:

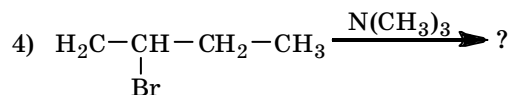
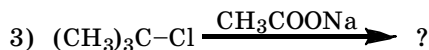
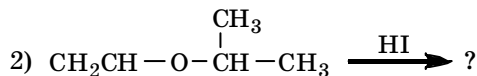
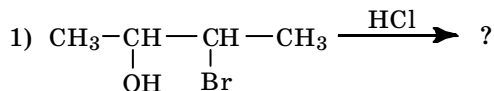


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

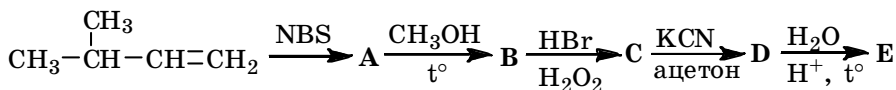


3.5.

а) Закончите реакции:

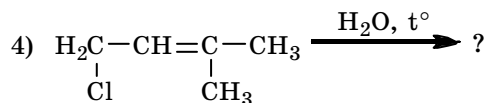
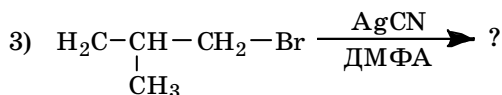
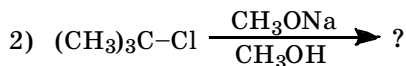
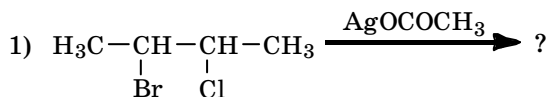


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме типы реакций (S_N , A_E , A_R , S_R).

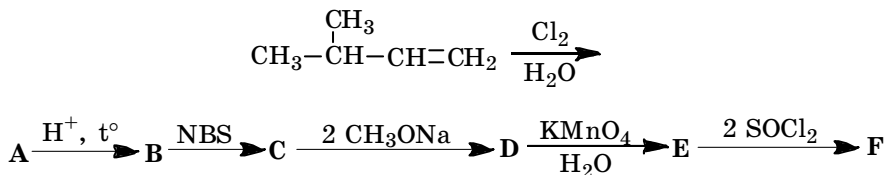


3.6.

а) Закончите реакции:

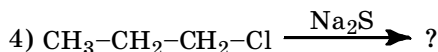
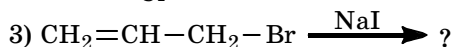
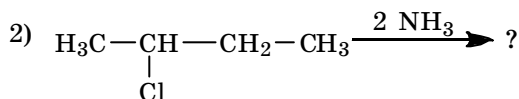
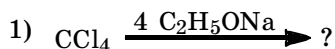
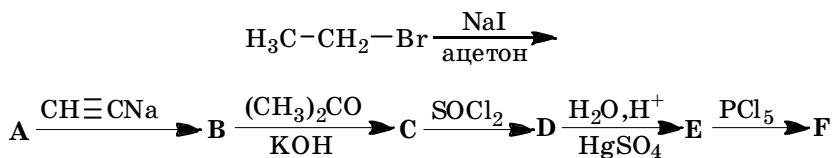


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме типы реакций (S_N , A_E , E , S_R).



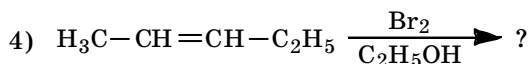
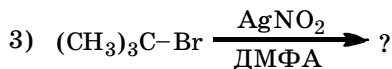
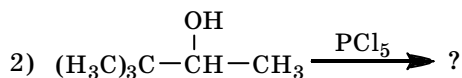
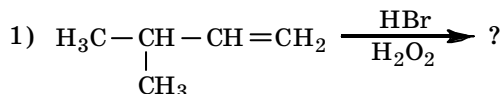
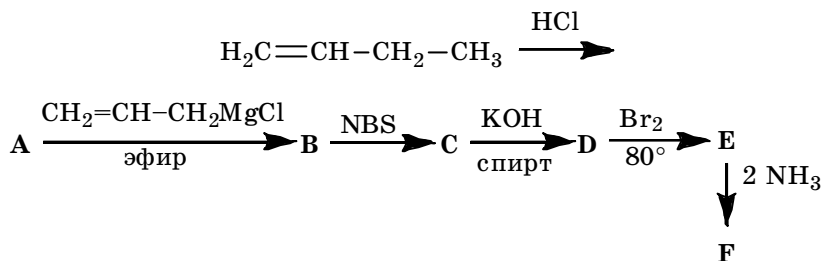
3.7.

а) Закончите реакции:

б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

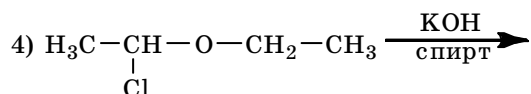
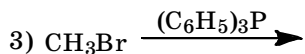
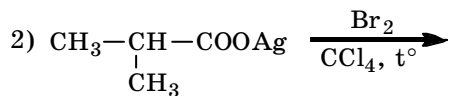
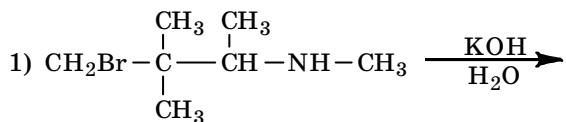
3.8.

а) Закончите реакции:

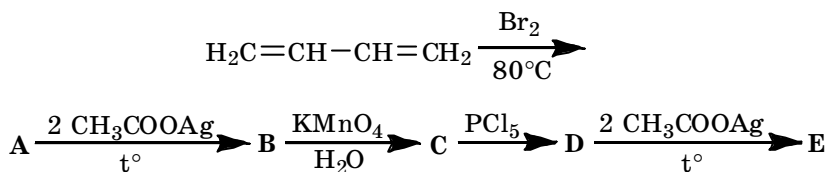
б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

3.9.

а) Закончите реакции:

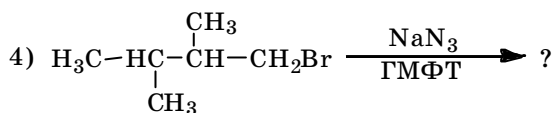
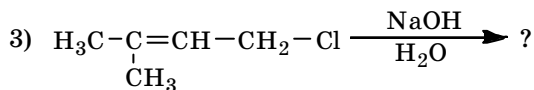
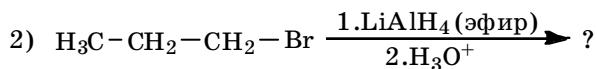
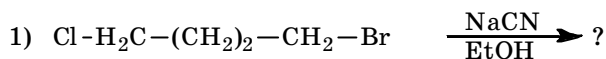


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

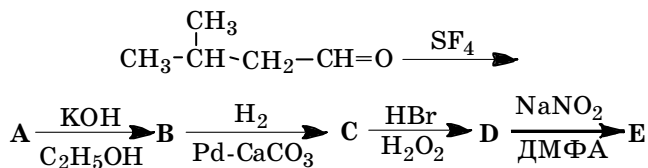


3.10.

а) Закончите реакции:

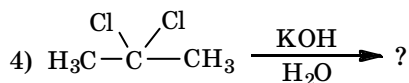
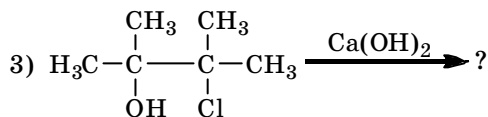
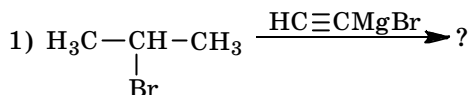


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N, выскажите Ваши предположения о механизме.

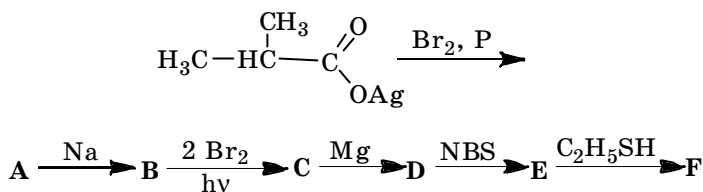


3.11.

а) Закончите реакции:

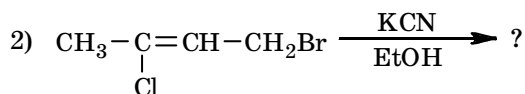
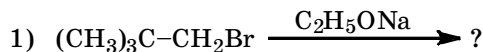


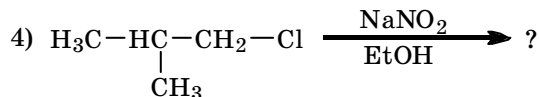
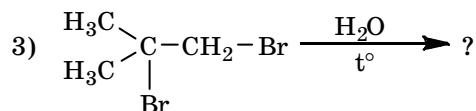
б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N, выскажите Ваши предположения о механизме.



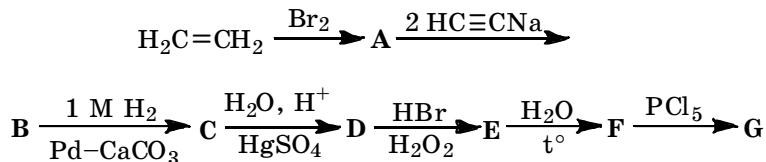
3.12.

а) Закончите реакции:



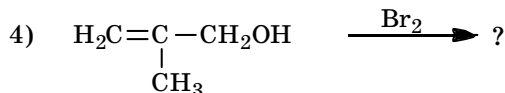
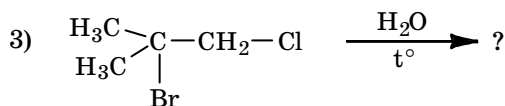
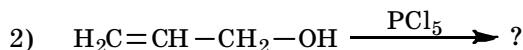
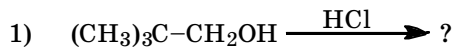


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

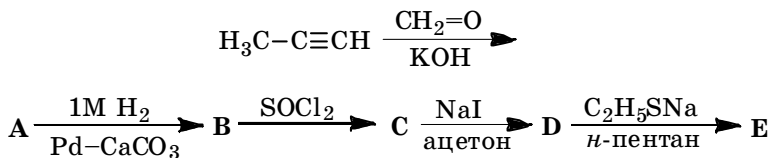


3.13.

а) Закончите реакции:

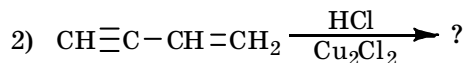


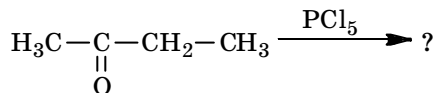
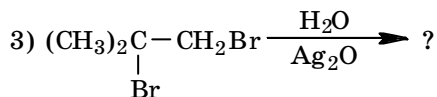
б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.



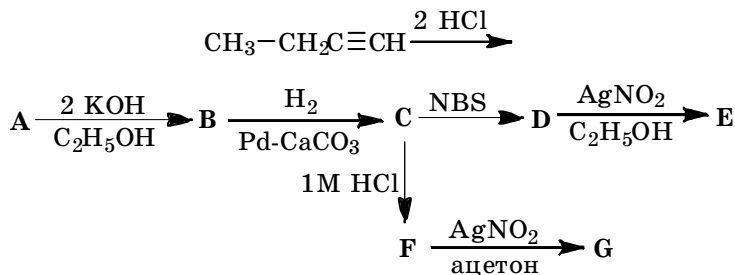
3.14.

а) Закончите реакции:



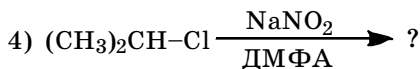
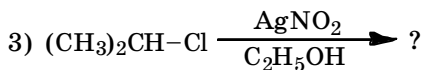
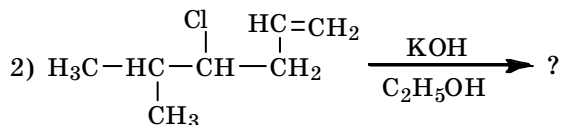
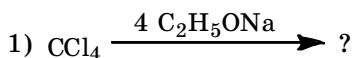


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N, выскажите Ваши предположения о механизме.

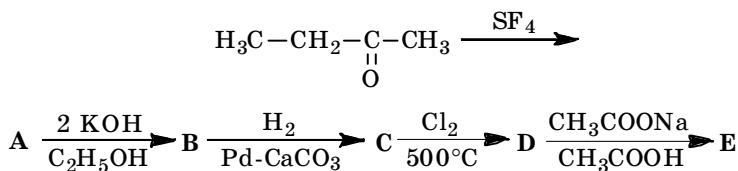


3.15.

а) Закончите реакции:

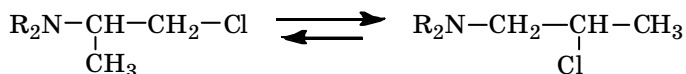


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N, выскажите свои предположения о механизме.

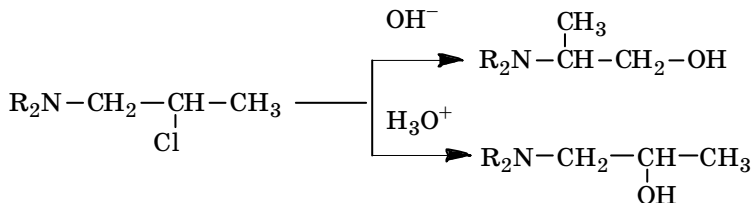


4. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

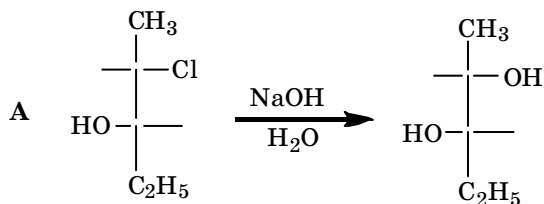
4.1. Напишите механизм приведенной ниже изомеризации β -галогенаминов.



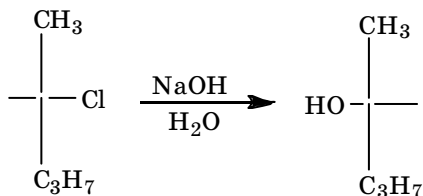
Почему в равновесии преобладает вторичный галогенид? Объясните, почему гидролиз β -хлораминов в щелочной и кислой средах приводит к изомерным β -аминоспиртам.



4.2. Объясните сохранение конфигурации при щелочном гидролизе *трео*-1,2-хлоргидрина **A**:



Почему щелочной гидролиз 2-хлорпентана в этих же условиях приводит к образованию продукта с обращенной конфигурацией? Какова роль соседней гидроксигруппы?

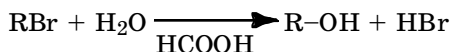


4.3. Каждое из перечисленных ниже соединений нагревают в воде (условия реакции $\text{S}_{\text{N}}1$):

- 1) *трет*-бутилхлорид;
- 2) (R)-3-хлор-3-метилгексан;
- 3) (3R, 4S)-3-хлор-3,4-диметилгексан.

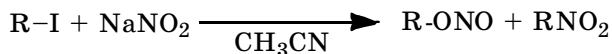
Какие продукты образуются в результате каждой реакции (все продукты являются спиртами)? Для 3 представьте механизм реакции. Укажите стереохимию продуктов реакции.

4.4. Относительные скорости реакции гидролиза алкилбромидов в водном растворе муравьиной кислоты при разных R равны: CH_3 — 1; C_2H_5 — 1,71; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ — 44,7; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ — 10^8 . По какому механизму идет взаимодействие в указанных условиях? Зависит ли скорость этих реакций от концентрации воды в муравьиной кислоте?



Опишите переходное состояние лимитирующей стадии, представьте кинетическое уравнение.

4.5. Объясните изменения соотношения продуктов реакции:



1) при переходе от $\text{R} = \text{CH}_3$ -, CH_3CH_2 -, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ - и $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ - содержание эфира азотистой кислоты возрастает;

2) при замене нитрита натрия на нитрит серебра в реакции с изопропилбромидом преобладающим продуктом становится эфир азотистой кислоты.

4.6. Относительные скорости реакции с этилат-ионом для бромистого метила равны 100; для бромистого этила — 6; для *n*-пропилбромида — 0,2; для неопентилбромида — 0,00002.

Какие предположения о механизме реакции можно высказать на основании этих данных? Приведите кинетическое уравнение реакции.

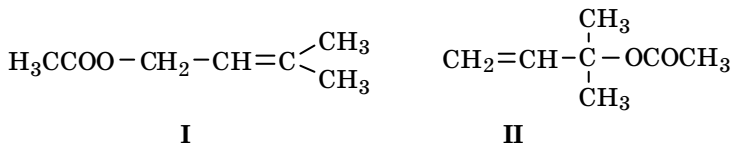
4.7. Бромистый изопропил реагирует с гидроксид-ионом в 80% -ном этаноле согласно следующему кинетическому уравнению:

$$V = 4,7 \cdot 10^{-5} [\text{RHal}] \cdot [\text{OH}^-] + 0,04 \cdot 10^{-5} [\text{RHal}].$$

Какие выводы о механизме реакции могут быть сделаны на основании этого уравнения?

4.8. При реакции (R)-2-бромоктана с этилат-анионом в спиртовом растворе получают (S)-2-этоксиктан. Каков вероятнее всего механизм этой реакции? К какому стереохимическому результату приведет альтернативный синтез 2-этоксиктана из алкоголята (S)-2-октанола и бромистого этила?

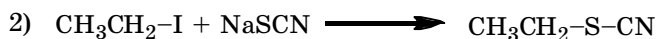
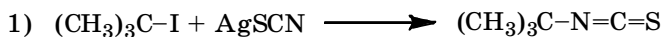
4.9. При обработке 2-хлор-2-метилбутена-3 уксусной кислотой были получены ацетаты I и II (с преобладанием II). Объясните эти результаты с точки зрения механизма реакции.



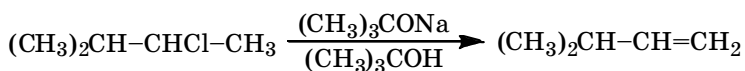
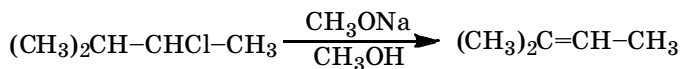
4.10. При взаимодействии 1-хлорбутена-2 с этилатом натрия в спирте образуется только один продукт 1-этоксибутен-2; в аналогичных условиях из 3-хлорбутена-1 образуется исключительно 3-этоксибутен-1. В то же время 1-хлорбутен-2 так же, как и 3-хлорбутен-1 дают в этаноле смесь двух изомерных продуктов: 1-этоксибутен-2 и 3-этоксибутен-1.

Объясните эти факты, используя представления о механизме реакции.

4.11. Объясните, используя представления о механизме, различные результаты замещения в реакциях:

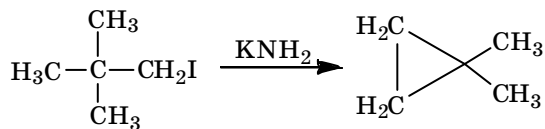


4.12. Объясните с точки зрения механизма реакции отщепления образование изомерных алкенов в приведенных ниже реакциях:



4.13. Как будут изменяться соотношения скоростей бимолекулярного нуклеофильного замещения и элиминирования при взаимодействии 2-бром-3-метилбутана со следующими реагентами: этанолом, этиламино, этиламидом натрия? Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизмах реакций.

4.14. При нагревании неопентилиодида с амидом калия образуется 1,1-диметилциклопропан.



Напишите механизм реакции, согласующийся с характером реагентов и продуктов реакции.

4.15. При нагревании в спиртовом растворе щелочи как (R)-, так и (S)-2-хлорбутан превращаются только в *транс*-бутен-2. Объясните эти факты, используя представления о механизме реакции элиминирования.

5.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НУКЛЕОФИЛА И РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕЗУЛЬТАТ И СООТНОШЕНИЕ РЕАКЦИЙ S_N И E

5.1. Анализируя распределение заряда в переходном состоянии в приведенных ниже реакциях, выберите наиболее подходящий растворитель для их осуществления:

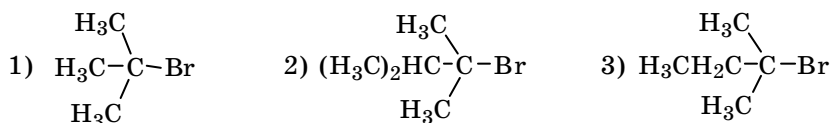


- *n*-гексан ($\mu = 0$);
- диэтиловый эфир ($\mu = 1,14 \text{ D}$);

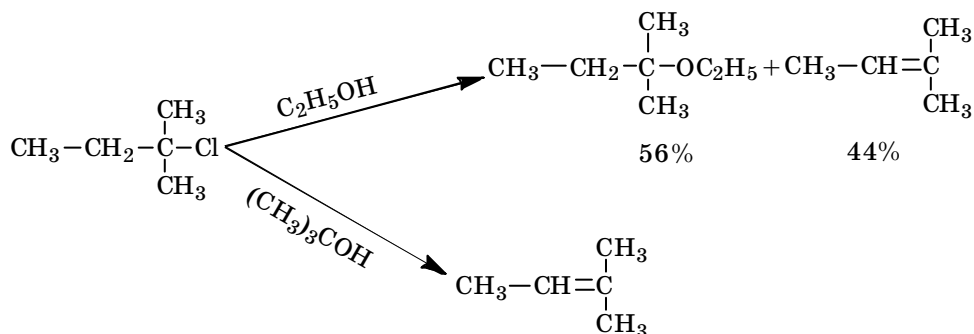
- ацетон ($\mu = 2,71$ D);
- ДМСО ($\mu = 4,30$ D).

5.2. Известно, что оптически активный иодистый *втор*-бутил в присутствии NaI рацемизируется в апротонном биполярном растворителе (ДМФА). Скорость рацемизации пропорциональна концентрации иодида натрия. Какие выводы о механизме реакции можно сделать на основании этих данных?

5.3. Из какого галоидного алкила при действии алкоголята натрия получится наибольшее количество побочно образующегося алкена? Аргументируйте свой ответ.

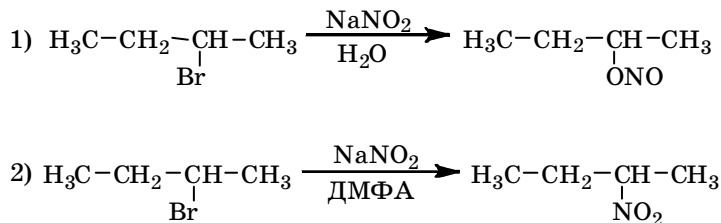


5.4. Объясните результаты реакций, приведенных ниже:



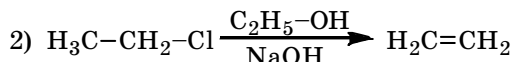
5.5. Какой из атомов брома в 3-бром-2-бромметилбутене-1 будет легче замещаться при действии цианида натрия в диоксане? Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакций нуклеофильного замещения. Изменится ли соотношение подвижности атомов брома при замене диоксана на воду?

5.6. Объясните результаты взаимодействия втор-бутилбромида с амбидентными нуклеофилами:



5.7. Какие факторы влияют на соотношение скоростей S_N и E-реакций? Объясните, почему при нагревании 3-хлор-2,3,4-триметилпентана с водным раствором щелочи единственным продуктом реакции является 2,3,4-триметилпентен-2?

5.8. Объясните результаты приведенных ниже реакций. Почему в первом случае преобладает нуклеофильное замещение, а во втором — элиминирование?

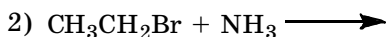
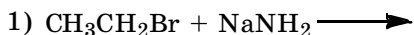


5.9. Объясните следующий факт: дегидрогалогенирование бромистого изопропила, протекающее в течение нескольких часов при кипячении со спиртовым раствором КОН, проходит менее, чем за минуту при комнатной температуре под действием *трет*-бутилата калия в ДМСО.

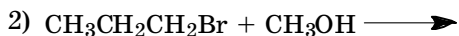
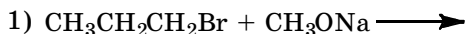
5.10. Объясните следующий факт: на реакцию *трет*-бутилхлорида с водой, приводящую главным образом к *трет*-бутанолу, добавка фтористого натрия не оказывает заметного влияния. Однако при проведении реакции в ДМСО фтористый натрий ускоряет образование изобутилена.

5.11. Предскажите, как изменится скорость реакции цианида натрия с бромистым этилом при проведении ее в ДМСО по сравнению со скоростью этой же реакции в этаноле. Аргументируйте свой ответ.

5.12. Анализируя основность и нуклеофильность реагентов в различных растворителях — *n*-гексан ($\mu = 0$ D), ацетон ($\mu = 2,71$ D), диэтиловый эфир ($\mu = 1,14$ D), ДМСО ($\mu = 4,30$ D) — выберите оптимальный растворитель, в котором образование продукта нуклеофильного замещения будет максимальным для следующих реакций:



5.13. Анализируя основность и нуклеофильность реагентов в различных растворителях — *n*-гексан ($\mu = 0$), ацетон ($\mu = 2,71$ D), диэтиловый эфир ($\mu = 1,14$ D), ДМСО ($\mu = 4,30$ D) — выберите оптимальный растворитель, в котором образование продукта элиминирования будет преобладающим в следующих реакциях:

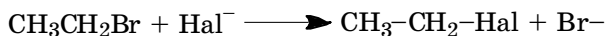


5.14. Предскажите, как изменится скорость реакции цианида натрия с иодистым метилом при проведении ее в ДМСО по сравнению со скоростью этой же реакции в этаноле. Аргументируйте свой ответ.

5.15. Объясните изменение реакционной способности галогенид-ионов, наблюдаемое в реакции Финкельштейна с этилбромидом:

1) $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ в газовой фазе;

2) $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ в метаноле.



6. ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

Все требующиеся органические реагенты получите из исходного вещества.

6.1. Предложите схему синтеза из хлористого пропила следующих соединений:

- 1) изопропилового эфира пропионовой кислоты;
- 2) глицерина;
- 3) гексадиена-1,5.

6.2. Из 1-бромбутана получите следующие соединения:

- 1) бутиловый эфир уксусной кислоты;
- 2) бутил-*втор*-бутиловый эфир;
- 3) 2,3-дибромбутан.

6.3. Предложите путь синтеза из 1-хлорпропана следующих соединений:

- 1) 1,2-диметоксипропана;
- 2) ацетона;
- 3) 2,3-диметилбутана.

6.4. Из пропилбромиды получите следующие соединения:

- 1) диизопропиловый эфир;
- 2) нитрил изомасляной кислоты;
- 3) гексин-3.

6.5. Из пропилбромиды получите следующие соединения:

- 1) аллиловый спирт;
- 2) изопропиламин;
- 3) изопропиловый эфир масляной кислоты.

6.6. Предложите схему синтеза, исходя из изопропилбромиды:

- 1) 1,3-дихлорпропанола-2;
- 2) бромистого аллила;
- 3) 1-метоксипропана.

6.7. Предложите схему синтеза, исходя из изопропилбромиды:

- 1) пропандиола-1,2;
- 2) 2,3-дибром-2,3-диметилбутана;
- 3) 3-иодгексадиена-1,5.

6.8. Из ацетилены получите следующие соединения:

- 1) пропаргилхлорид (1-хлорпропин-2);
- 2) тетрагидрофуран;
- 3) 2,2-дибромбутан.

6.9. Из ацетилены получите следующие соединения:

- 1) 3,3-дихлортетрагидрофуран;
- 2) динитрил адипиновой кислоты: $\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$;
- 3) 1,2-дибром-3-хлорбутан.

6.10. Предложите путь синтеза следующих соединений из 2-иодбутана:

- 1) 1,4-дибромбутана;
- 2) 2-метоксибутанола-3;
- 3) 2,3-диацетоксибутана.

6.11. Предложите путь синтеза следующих соединений из 1-иодбутана:

- 1) 2,2-дихлорбутана;
- 2) 1-бром-3-бутанамина;
- 3) 2-хлорбутанола-3.

6.12. Исходя из изобутилиодида, предложите схемы синтеза следующих соединений:

- 1) метил-*трет*-бутилового эфира;
- 2) 1,6-дибром-2,5-диметилгексана;
- 3) 2,5-диметилгексанола-3.

6.13. Предложите путь синтеза из бромистого этила следующих соединений:

- 1) 1,1-дихлорэтана;
- 2) 2-аминобутанола-3;
- 3) 2,3-дибромбутана.

6.14. Исходя из метана как единственного органического вещества, предложите схемы синтеза следующих веществ:

- 1) диацетата этиленгликоля;
- 2) гексахлорэтана;
- 3) 1-бром-2-хлорэтана.

6.15. Из бутилиодида получите следующие соединения:

- 1) бутантриол-1,2,3;
- 2) 2,3-диметоксибутан;
- 3) 1,4-дибромбутан.

7.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

7.1. Алкилбромид при взаимодействии с цианидом натрия в апротонном биполярном растворителе образует продукт **A**, гидролизующийся в кислой среде с образованием 2-метилбутановой кислоты. Тот же алкилбромид при взаимодействии с цианидом серебра образует нестабильный изомер соединения **A**, под действием воды образующий муравьиную кислоту и 2-бутанамин.

Определите структуру исходного алкилбромида, напишите уравнения всех указанных реакций.

7.2. Соединение **A** (C_4H_9Br) при гидролизе дает первичный спирт, а при дегидробромировании и последующем гидробромировании продукта — третичное бромпроизводное **B** (C_4H_9Br).

Какова структура бромидов **A** и **B**? Какие соединения могут быть получены при взаимодействии алкилбромидов **A** и **B** с ацетатом натрия в ДМФА?

7.3. Алкилбромиды **A**, **B** и **C** имеют брутто-формулу C_4H_7Br . В результате обработки **A**, **B** и **C** магнием в ТГФ (тетрагидрофуране), последующего гидролиза и гидрирования образуется *n*-бутан. **A** не реагирует со спиртовым раствором $AgNO_3$ даже при длительном нагревании, **B** медленно замещает бром при нагревании, а в случае **C** выпадение осадка $AgBr$ начинается сразу же после прибавления реагента. Галогенид **A** инертен к спиртовому раствору KOH , галогенид **B** реагирует с ним при нагревании, в то время как **C** реагирует уже на холоде.

Определите структуры **A**, **B** и **C**. Напишите уравнения всех реакций.

7.4. Углеводород **A** (C_6H_{14}), не обладающий оптической активностью, при фотохимическом монохлорировании образует два изомерных продукта: **B** и **C**. Один из этих продуктов легко гидролизуется при нагревании с водой, образуя соединение **D** ($C_6H_{14}O$), которое при нагревании с концентрированной серной кислотой превращается в вещество **E**, обесцвечивающее бромную воду. Установите структуры всех соединений, если известно, что для вещества **E** не существует геометрических изомеров. Напишите уравнения всех указанных реакций.

7.5. Из смеси продуктов монохлорирования углеводорода **A** (C_6H_{14}) выделили два соединения **B** и **C**, которые при обработке спиртовым раствором щелочи превратились в одно и то же соединение **D**.

В результате окисления соединения **D** перманганатом в кислой среде в качестве одного из продуктов был получен бутанон-2.

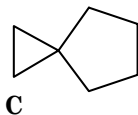
Установите структуру соединений **A–D**. Напишите уравнения всех указанных превращений.

7.6. Каждое из трех изомерных хлорпроизводных C_5H_9Cl , одно из которых содержит асимметрический атом углерода, при кипячении в водно-ацетоновом растворе дает в каждом случае одинаковую по составу смесь трех изомерных веществ.

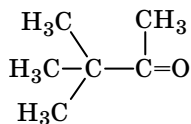
Напишите структуры изомерных хлоридов и продуктов их превращения. Будет ли реакционная смесь обладать оптической активностью? Напишите схемы превращения каждого из продуктов в смесь изомерных продуктов.

7.7. Определите структуру органического хлорида **A**, который может быть получен в качестве единственного продукта из углеводорода C_7H_{10} в условиях высокотемпературного хлорирования.

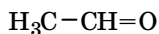
При действии на соединение **A** избытка бромистого водорода в присутствии перекиси образуется тетрагалогенид **B** ($C_7H_{12}Br_3Cl$), который при обработке цинковой пылью превращается в спиро[2,4]гептан **C**. Напишите уравнения всех превращений.



7.8. Определите структуру органического хлорида **A**, который может быть получен в качестве единственного продукта из углеводорода C_8H_{18} в условиях фотохимического хлорирования. При кипячении с водой соединение **A** медленно превращается в продукт **B** состава $C_8H_{18}O$, который дегидратируется при нагревании с серной кислотой образуя преимущественно продукт **C** (C_8H_{16}). Озонолиз соединения **C** приводит к образованию смеси карбонильных соединений **D** и **E**.



D



E

7.9. Соединение **A** ($C_4H_8Br_2$) не имеет в структуре асимметрических атомов углерода. При нагревании со спиртовым раствором щелочи дибромид **A** превра-

щается в углеводород **В**, который легко полимеризуется. При озonoлизе полимера, полученного из соединения **В**, главным продуктом является янтарный альдегид **С**: $\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{O}$.

Установите строение исходного дибромида **А** и напишите уравнения всех перечисленных превращений.

7.10. Соединение **А** ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$) было получено в качестве единственного продукта при взаимодействии углеводорода **В** (C_6H_{12}) с избытком бромистого водорода. Последовательная обработка бромидов **А** спиртовой щелочью и NBS приводит к бромиду **С** ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$), который также образуется в качестве единственного продукта в результате указанных превращений.

Установите структуры соединений **А–С**. Напишите уравнения всех реакций.

7.11. Установите строение соединения **А** (C_6H_{12}). Известно, что соединение **А** образует при взаимодействии с раствором брома в CCl_4 продукт **В** ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$), а при высокотемпературном хлорировании превращается в соединение **С** ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$) — единственный продукт реакции. Полный гидролиз дибромидов **В** приводит к продукту **Д**, который под действием тетраацетата свинца образует ацетон.

Напишите реакции, соответствующие всем указанным превращениям.

7.12. Из смеси продуктов фотохимического хлорирования алкана **А** (C_4H_{10}) был выделен монохлорид **В** ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$), который в условиях реакции Вюрца образует смесь трех стереоизомеров C_1 , C_2 и C_3 . Один из этих стереоизомеров не обладает оптической активностью.

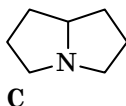
Напишите структуры всех соединений, для соединений **В** и **С** используйте проекционные формулы Фишера.

7.13. При высокотемпературном хлорировании одного из изомерных пентенов **А** образуется монохлорид **В** ($\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$). Кипячение с водой хлорида **В** приводит к образованию двух изомерных соединений **С** и **Д** состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$.

Установите возможные структуры соединений **А–Д**, которые удовлетворяют условиям задачи (известно, что для исходного пентена нет геометрических изомеров), напишите уравнения всех реакций.

7.14. Монохлорид **А** образуется в качестве единственного продукта при фотохимическом хлорировании соответствующего алкана. Для соединения **А** характерна низкая реакционная способность в условиях как $\text{S}_{\text{N}}1$, так и $\text{S}_{\text{N}}2$ реакций. При длительном кипячении в спиртовом растворе щелочи соединение **А** превращается в смесь двух изомерных продуктов **В** и **С** (C_5H_{10}) с преобладанием **В**. В продуктах озonoлиза этой смеси наряду с другими были идентифицированы ацетон и бутанон-2. Установите структуры всех перечисленных соединений **А–С** и напишите реакции, соответствующие всем указанным превращениям.

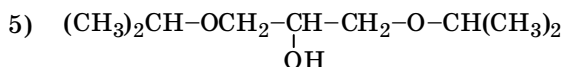
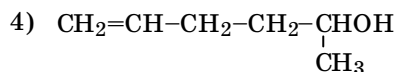
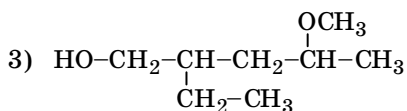
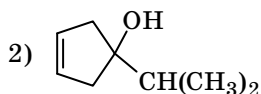
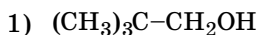
7.15. Определите структуру бромидов **А** ($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Br}$), который при обработке избытком бромистого водорода в присутствии перекиси превращается в трибромпроизводное **В** ($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Br}_3$) симметричного строения. При взаимодействии с аммиаком соединение **В** образует гетероциклический продукт **С**.



СПИРТЫ И ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

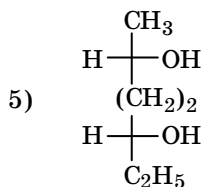
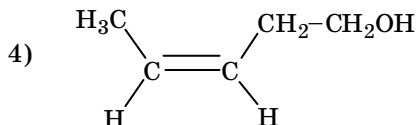
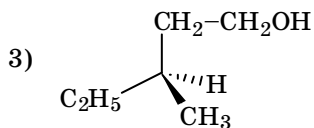
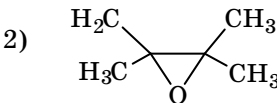
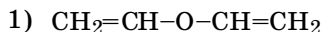
1. НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

1.1. Назовите приведенные ниже соединения по номенклатуре IUPAC:



Укажите структуры, которые могут существовать в оптически активной форме. Изобразите их стереоизомеры с помощью проекционных формул Фишера.

1.2. Назовите приведенные ниже соединения по номенклатуре IUPAC:



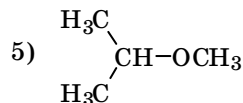
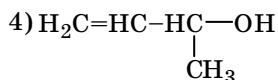
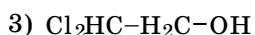
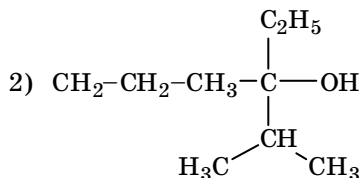
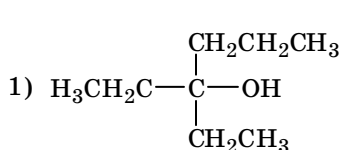
Для соединений 3, 5 укажите пространственную конфигурацию асимметрических атомов углерода.

1.3. В состав розового масла входят природные спирты (из разряда терпеноидов):

- 1) 2,6-диметилоктен-1-ол-8 — *цитронеллол*;
- 2) 2,6-диметилоктен-2-ол-8 — *родинол*;
- 3) 3,7-диметилоктадиен-1,6-ол-3 — *линалоол*;
- 4) *E*-3,7-диметилоктадиен-2,6-ол-1 — *гераниол*;
- 5) *цис*-3,7-диметилоктадиен-2,6-ол-1 — *нерол*.

Напишите структурные формулы этих спиртов, для соединений 4 и 5 изобразите проекционные формулы. Укажите спирты, которые могут обладать оптической активностью (выделите в них асимметрические атомы углерода).

1.4. Назовите соединения, структуры которых приведены ниже, по номенклатуре IUPAC:



Укажите соединения, содержащие асимметрический атом углерода, изобразите для них по одному стереоизомеру с помощью проекционных формул Фишера, укажите абсолютную конфигурацию асимметрического центра.

1.5. Напишите все структурные формулы первичных спиртов и простых эфиров, отвечающих составу $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. Назовите их по номенклатуре IUPAC.

Укажите соединения, содержащие асимметрический атом углерода, изобразите для них по одному стереоизомеру с помощью проекционных формул Фишера, укажите абсолютную конфигурацию асимметрического центра.

1.6. Напишите структурные формулы изомерных третичных спиртов и симметричных простых эфиров состава $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$. Назовите их по номенклатуре IUPAC.

Укажите соединения, содержащие асимметрический атом углерода, изобразите для них по одному стереоизомеру с помощью проекционных формул Фишера, укажите абсолютную конфигурацию асимметрического центра.

1.7. Напишите проекционные формулы соединений:

- 1) *E*-пентен-2-ол-1;
- 2) (S)-1,2,4-бутантриол;
- 3) (1S, 2R) циклогександиол-1,2;
- 4) (S)2-метоксипропанол-1;
- 5) (S,R)2-этоксипутанол-3.

1.8. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) 3-этилгексанол-3;
- 2) бутен-3-ол-2;

- 3) 2-хлор-2-бромпропанол;
- 4) этилизопропиловый эфир;
- 5) винилэтиловый эфир.

Укажите соединения, содержащие асимметрический атом углерода, изобразите для них по одному стереоизомеру с помощью проекционных формул Фишера, укажите абсолютную конфигурацию асимметрического центра.

1.9. Напишите структурные формулы всех изомерных диолов состава $C_4H_{10}O_2$. Назовите их по номенклатуре IUPAC.

Укажите соединения, содержащие асимметрический атом углерода, изобразите для них по одному стереоизомеру с помощью проекционных формул Фишера, укажите абсолютную конфигурацию асимметрического центра.

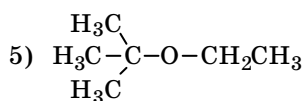
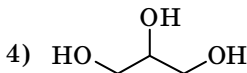
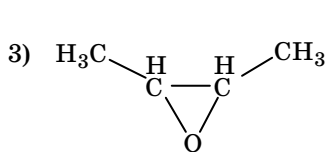
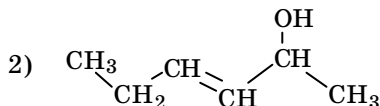
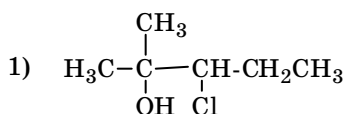
1.10. Напишите структурные формулы всех перечисленных ниже соединений:

- 1) 3-метилгексен-5-ол-3;
- 2) 3,4-диметилгександиол-2,3;
- 3) 3-метокси-2,4-диметилпентанол-2;
- 4) 1,2,3,4-тетрагидроксипентан;
- 5) метил-*трет*-бутиловый эфир.

Для соединения 4 изобразите структуры всех стереоизомеров с помощью проекций Фишера. На примере одной из структур укажите абсолютную конфигурацию всех асимметрических атомов углерода.

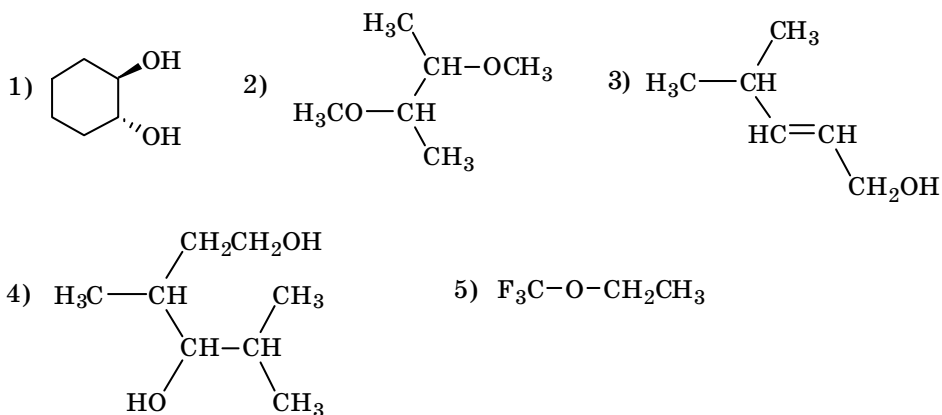
1.11. Изобразите структурные формулы всех изомерных спиртов и простых эфиров нециклического строения, отвечающих составу C_4H_8O . Назовите их по номенклатуре IUPAC. Укажите соединения, содержащие асимметрический атом углерода, изобразите для них по одному стереоизомеру с помощью проекционных формул Фишера, укажите абсолютную конфигурацию асимметрического центра. Укажите соединения, для которых возможна геометрическая изомерия. Изобразите геометрические изомеры в виде проекционных формул и укажите конфигурацию двойной связи с помощью *E*, *Z*-номенклатуры.

1.12. Назовите соединения, структурные формулы которых приведены ниже:



Напишите проекционные формулы всех геометрических и оптических стереоизомеров соединения 2, обозначьте абсолютную конфигурацию асимметрического центра.

1.13. Назовите соединения, структурные формулы которых приведены ниже:



Напишите проекционные формулы всех оптических стереоизомеров соединения 2, обозначьте абсолютную конфигурацию асимметрических центров.

1.14. Напишите структурные формулы пентандиолов-2,3 и -2,4. Изобразите для каждого из них проекционные формулы всех стереоизомеров, все ли они будут оптически активными? Укажите абсолютную конфигурацию асимметрических центров.

1.15. Напишите проекционные формулы следующих соединений:

- 1) Z-пентен-2-ол-1;
- 2) (R) пентантриол-1,2,5;
- 3) (1R, 2R)циклогександиол-1,2;
- 4) (S) 2-метоксипропанол-1;
- 5) (R,S) 2-метоксибутанол-3.

2.

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

2.1. Предложите простую химическую пробу, чтобы отличить друг от друга соединения в следующих парах:

- 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$;
- 2) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ и $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$.

Укажите аналитический эффект.

2.2. Расположите соединения в порядке убывания их кислотных свойств:

- 1) H_2O ;
- 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
- 3) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$;
- 4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$;
- 5) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$.

Аргументируйте свой ответ.

2.3. С помощью каких химических реакций можно различить следующие пары соединений?

- 1) $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
- 2) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;

3) $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

4) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$.

2.4. Каждое из приведенных ниже соединений может быть синтезировано по реакции $\text{S}_{\text{N}}2$ -типа. Предложите комбинацию исходного соединения и нуклеофильного реагента, которые приведут к указанным веществам:

1) CH_3Cl ;

2) $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$;

3) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$;

4) $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$;

5) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

2.5. Расположите соединения каждой группы в порядке изменения реакционной способности в $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакциях:

1) *трет*-бутанол; изобутанол; *н*-бутиловый спирт; *втор*-бутанол.

2) циклогексанол; циклобутанол; циклопропанол.

Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции.

2.6. Сравните реакционную способность в реакциях расщепления приведенных ниже простых эфиров под действием HI :

1) этилвиниловый эфир;

2) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$;

3) этилаллиловый эфир;

4) метил-*трет*-бутиловый эфир.

Выскажите предположения о механизме реакции.

2.7. Почему реакции элиминирования в спиртах (внутримолекулярная дегидратация) всегда идут по механизму E1 , даже для первичных спиртов, в то время как реакции отщепления галогеноводорода в алкилгалогенидах могут осуществляться как по E1 -, так и по E2 -механизму?

2.8. Расположите перечисленные ниже спирты в порядке изменения реакционной способности в $\text{S}_{\text{N}}1$ -реакциях:

1) *трет*-бутанол;

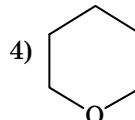
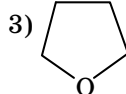
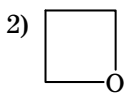
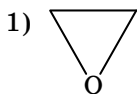
2) метанол;

3) аллиловый спирт;

4) *втор*-бутанол.

Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции.

2.9. Сравните реакционную способность в реакциях расщепления циклических простых эфиров под действием концентрированной HI при нагревании. Выскажите предположения о механизме реакции.



2.10. Расположите спирты в порядке убывания их кислотных свойств:

1) CH_3OH ;

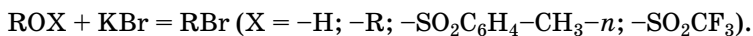
2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;

3) $\text{CF}_3\text{CH}_2-\text{OH}$;

4) $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Аргументируйте свой ответ. Приведите реакции (не менее двух), подтверждающие кислотные свойства спиртов.

2.11. Расположите приведенные ниже соединения в порядке легкости замещения уходящей группы при взаимодействии с KBr.



Какая группа может считаться «хорошо уходящей» группой? Укажите, когда для осуществления реакции необходимо присутствие кислоты.

2.12. При обработке смеси этилового и пропилового спиртов серной кислотой образуется смесь трех эфиров. Каких? Из смеси *трет*-бутилового и этилового спиртов образуется с хорошим выходом один эфир. Какой? Объясните эти результаты.

2.13. Объясните, почему диметилсульфат является более хорошим метилирующим реагентом, чем метилиодид в реакции со спиртами.

2.14. Расположите спирты в порядке их реакционной способности к дегидратации, дайте обоснование:

- 1) бутанол-1;
- 2) бутанол-2;
- 3) 2-метилпропанол-2;
- 4) 3-метилбутанол-2.

2.15. Расположите спирты в порядке уменьшения их реакционной способности по отношению к водному раствору HBr? Дайте обоснование:

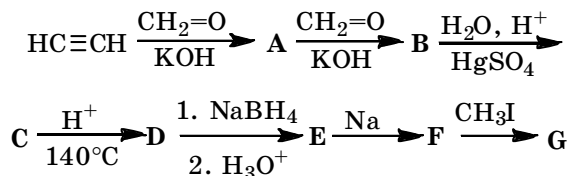
- 1) циклопентилкарбинол;
- 2) 1-метилциклопентанол;
- 3) *транс*-2-метилциклопентанол;
- 4) циклобутанол.

3.

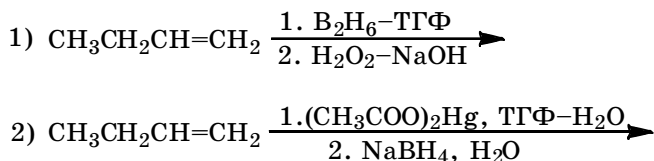
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

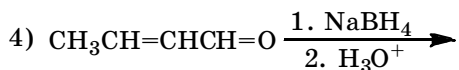
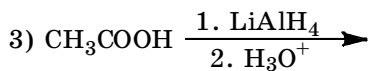
3.1.

а) Выполните последовательность превращений. Укажите, на какой стадии проявляются кислотные свойства спирта.



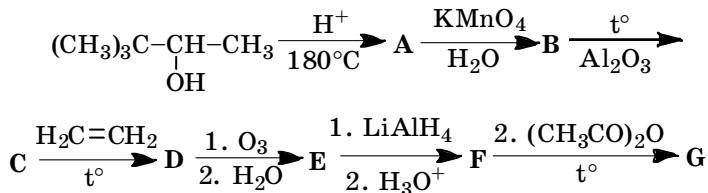
б) Закончите приведенные ниже реакции:



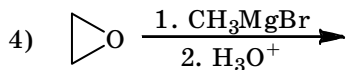
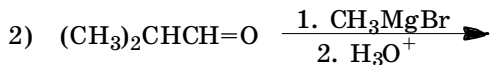


3.2.

а) Выполните последовательность превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция ацилирования.

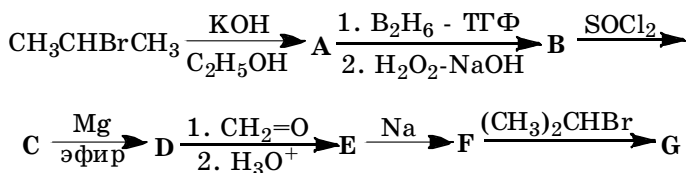


б) Закончите приведенные ниже реакции:

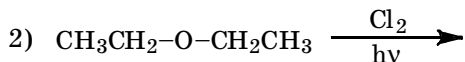
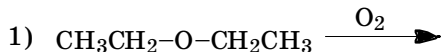


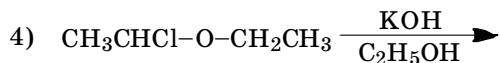
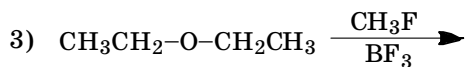
3.3.

а) Выполните последовательность превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция Вильямсона.



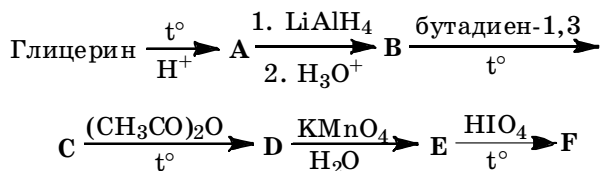
б) Закончите приведенные ниже реакции:



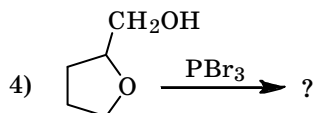
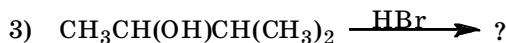
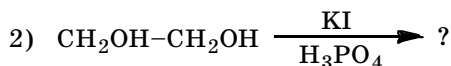


3.4.

а) Выполните последовательность превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция ацилирования.

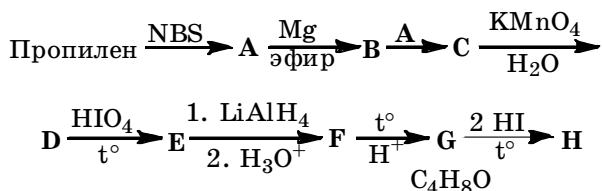


б) Закончите приведенные ниже реакции:

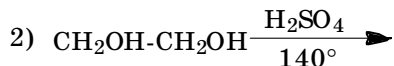
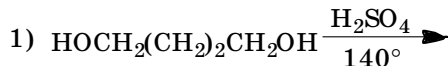


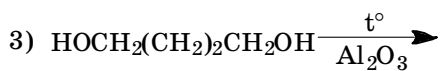
3.5.

а) Выполните последовательность превращений, укажите реакцию нуклеофильного замещения.



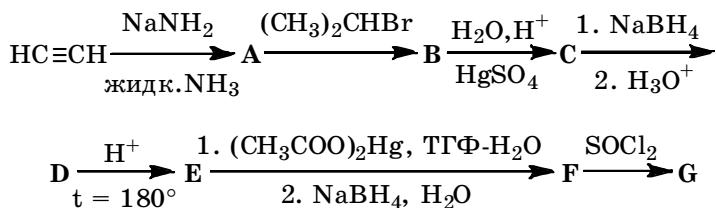
б) Закончите приведенные ниже реакции:



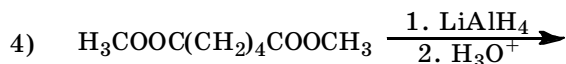
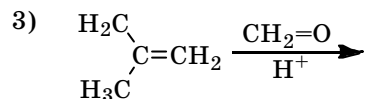
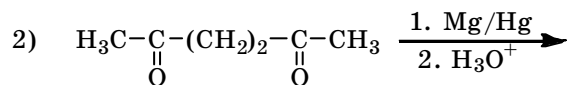
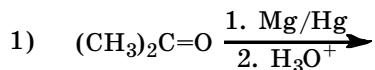


3.6.

а) Выполните последовательность превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция гидроксимеркурирования.

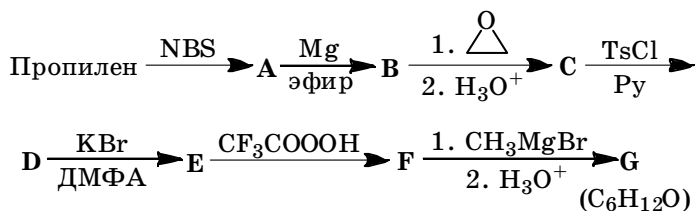


б) Закончите приведенные ниже реакции:



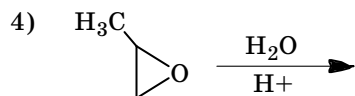
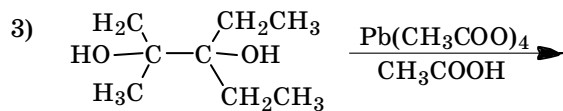
3.7.

а) Выполните последовательность превращений, укажите стадии, на которых происходят реакции нуклеофильного замещения.



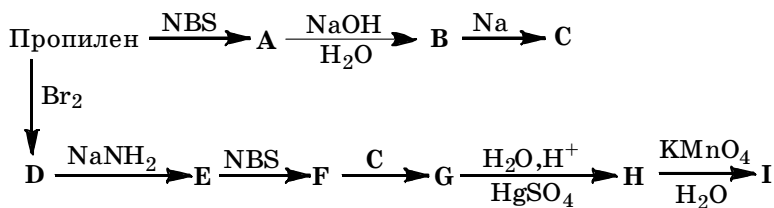
б) Закончите приведенные ниже реакции:



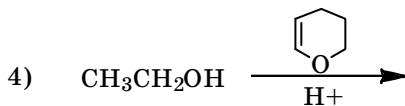
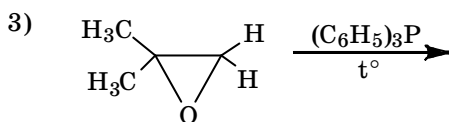
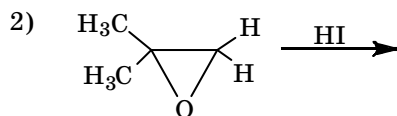
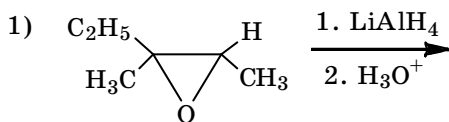


3.8.

а) Выполните последовательность превращений, укажите стадию, на которой проявляются кислотные свойства спирта.

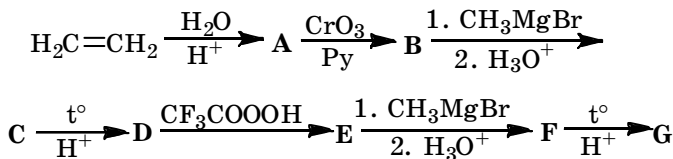


б) Закончите приведенные ниже реакции:

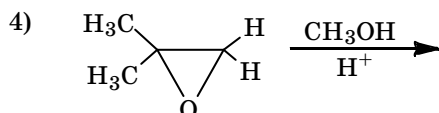
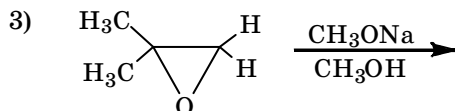
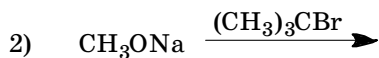


3.9.

а) Выполните последовательность превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция Прилежаева.

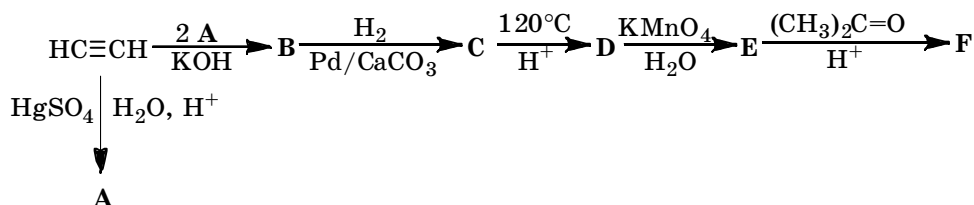


б) Закончите приведенные ниже реакции:

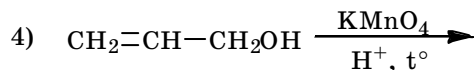
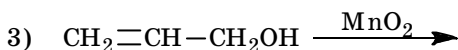
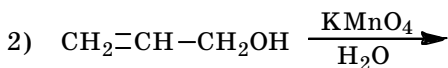
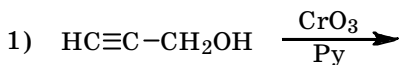


3.10.

а) Выполните последовательность превращений, укажите стадию, на которой спирт используется как нуклеофильный реагент.

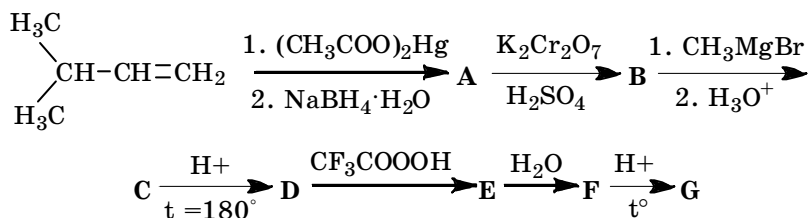


б) Закончите приведенные ниже реакции:

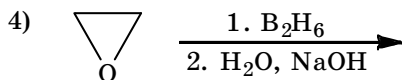
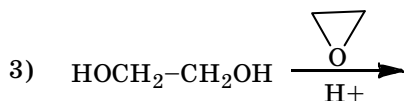
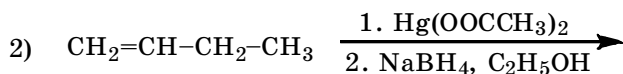
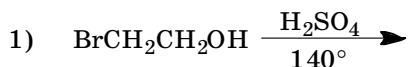


3.11.

а) Выполните последовательность превращений, укажите, на какой стадии происходит реакция гидроксимеркурирования.

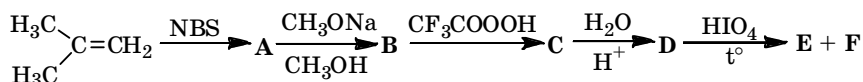


б) Закончите приведенные ниже реакции:

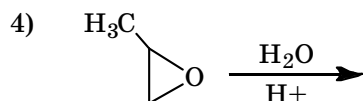
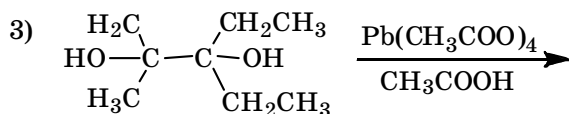
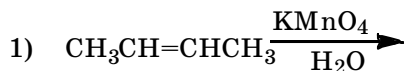


3.12.

а) Выполните последовательность превращений, укажите, на какой стадии происходит реакция нуклеофильного замещения.

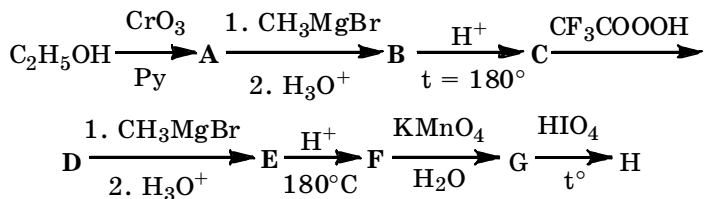


б) Закончите приведенные ниже реакции:

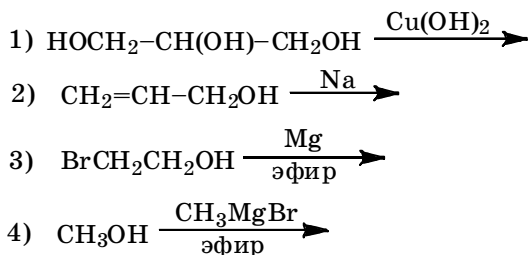


3.13.

а) Выполните последовательность превращений, укажите, на какой стадии происходит реакция Прилежаева.

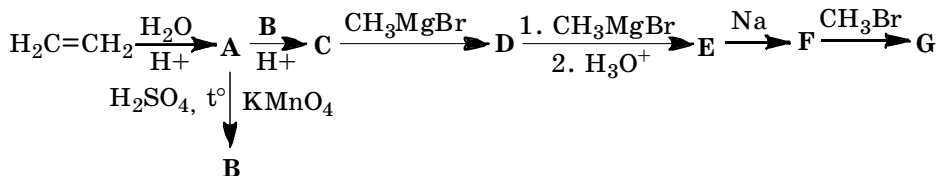


б) Закончите приведенные ниже реакции:

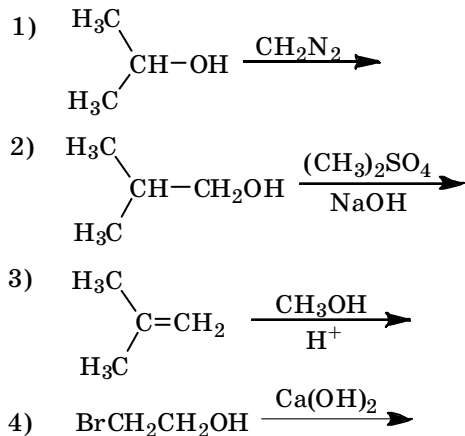


3.14.

а) Выполните последовательность превращений, укажите, на какой стадии проявляются кислотные свойства спирта.

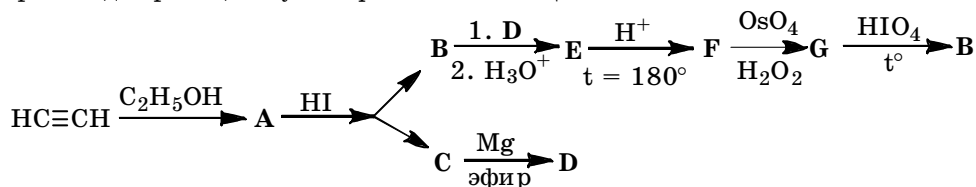


б) Закончите приведенные ниже реакции:

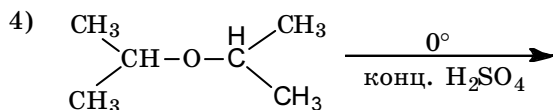
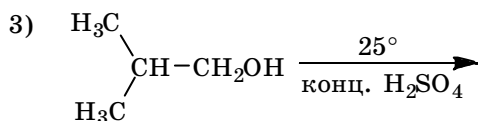
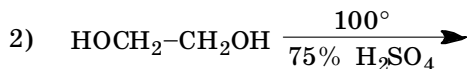
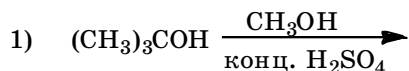


3.15.

а) Выполните последовательность превращений, укажите, на какой стадии происходит реакция нуклеофильного замещения.



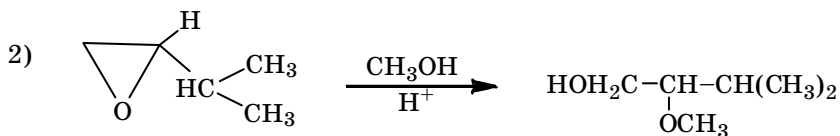
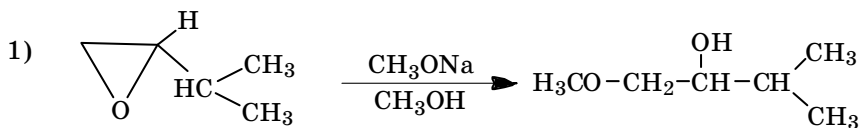
б) Закончите приведенные ниже реакции:



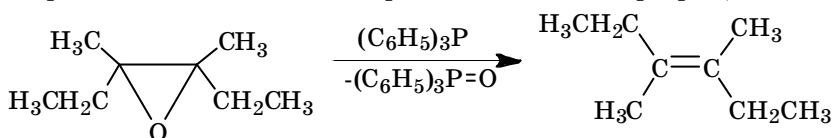
4.

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

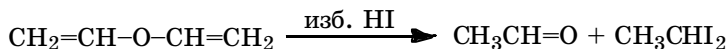
4.1. Используя представления о механизме, объясните результаты следующих реакций:



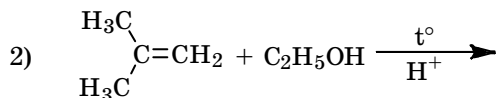
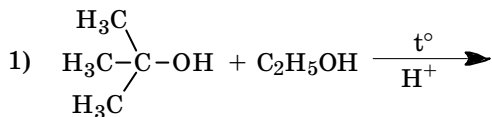
4.2. Предложите механизм для приведенного ниже превращения:



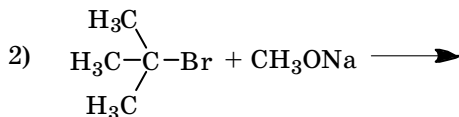
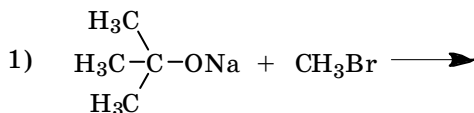
4.3. Предложите механизм расщепления дивинилового эфира в кислой среде:



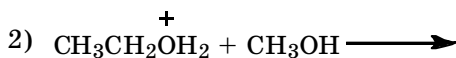
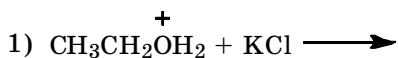
4.4. Объясните, используя представления о механизме, какой метод целесообразнее применить для синтеза этил-*трет*-бутилового эфира.



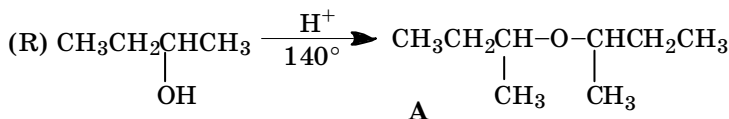
4.5. Объясните, используя представления о механизме, какой метод целесообразнее применить для синтеза метил-*трет*-бутилового эфира.



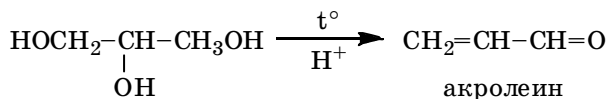
4.6. Анализируя изменение полярности в переходном состоянии, укажите, какой растворитель (ацетон, $\mu = 2,71\text{D}$, или диэтиловый эфир, $\mu = 1,14\text{D}$) может быть рекомендован для проведения следующих реакций:



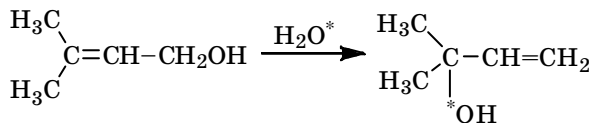
4.7. Укажите, используя представления о механизме, какой будет конфигурация асимметрических центров в эфире **A**, полученном путем межмолекулярной дегидратации (R)-бутанола-2.



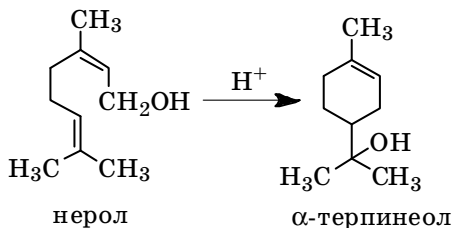
4.8. Предложите механизм, объясняющий образование акролеина из глицерина при нагревании его с кислотой.



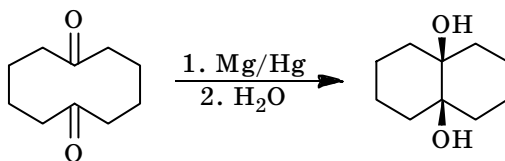
4.9. Предложите механизм, объясняющий результат следующей реакции:



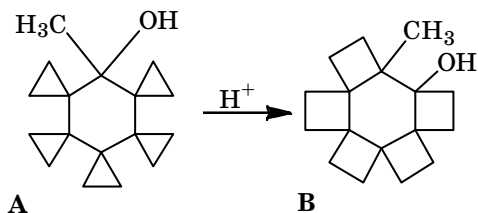
4.10. Предложите механизм, объясняющий превращение нерола в α -терпинеол в кислой среде.



4.11. Объясните результат приведенной ниже реакции, используя представления о механизме пинаконового восстановления.

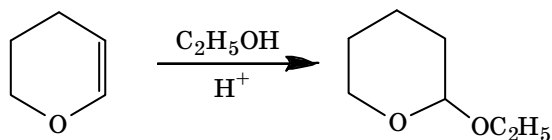


4.12. Предложите механизм, объясняющий приведенное ниже превращение 16-метилпентаспиро[2,0,2,0,2,0,2,1]гексадекан-16-ола (А) в 2-метилгексацикло[12,2,0,0^{2,5},0^{5,8},0^{8,11},0^{11,14}]гексадекан-1-ол (В) при обработке кислотой.

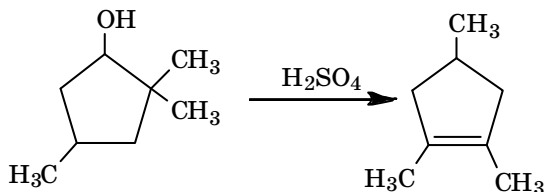


4.13. 2,3-дегидро-4Н-пиран (ДГП) используется как защитная группа для спиртовых функциональных групп. В кислой среде ДГП легко образует эфиры со спиртами, в разбавленной кислоте защитную группу можно легко удалить.

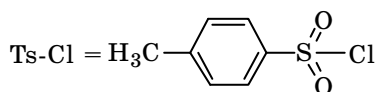
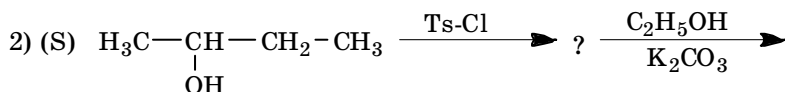
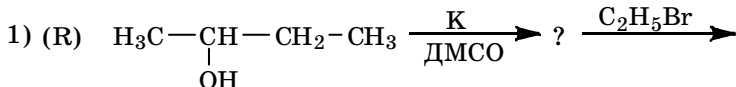
Приведите механизм введения защитной группы в реакции:



4.14. Предложите механизм следующего превращения:

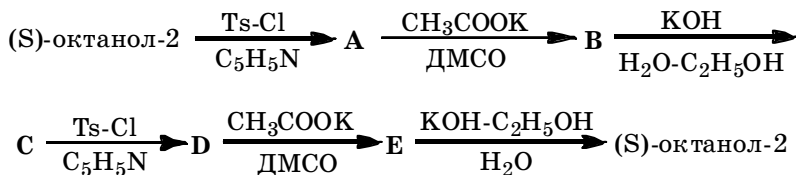


4.15. Предскажите стереохимический результат реакций 1 и 2. Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме S_N -реакций.

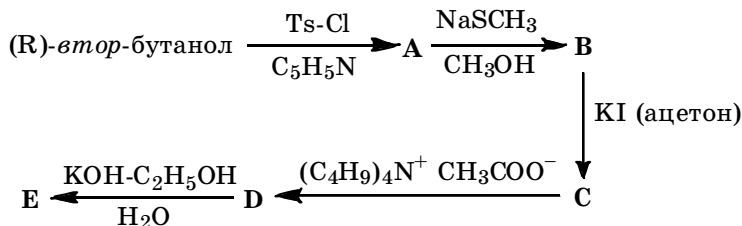


5. СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕАКЦИЙ СПИРТОВ И ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

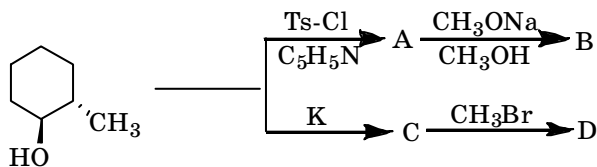
5.1. Расшифруйте цепочку превращений и укажите конфигурацию (R или S) соединений на каждой из стадий приведенного цикла:



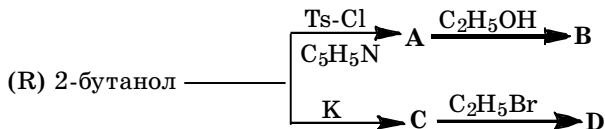
5.2. Расшифруйте цепочку превращений и укажите конфигурацию (R или S) соединений на каждой из стадий приведенного цикла:



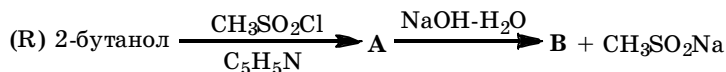
5.3. Укажите, как изменится конфигурация реакционного центра в случае каждого из приведенных превращений:



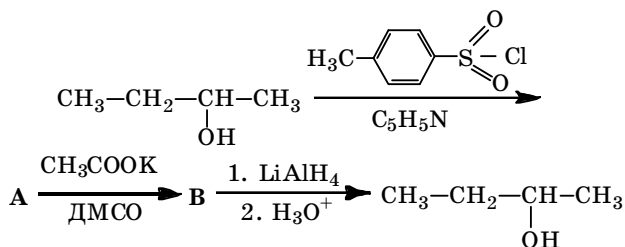
5.4. Укажите, как изменится конфигурация реакционного центра в каждом случае:



5.5. Укажите конфигурацию соединений A и B в приведенной схеме превращений. Аргументируйте свой ответ.

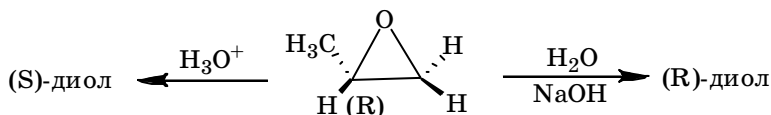


5.6. Экспериментально осуществляют следующий цикл реакций:

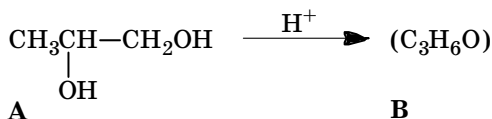


Последняя стадия возвращает нас к исходному спирту, но с обращенной конфигурацией. На какой стадии произошло обращение конфигурации? Каков механизм этой стадии?

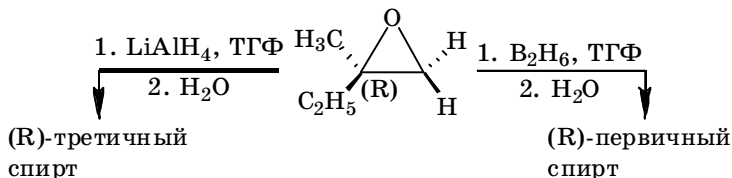
5.7. Закончите уравнения реакций, объясните стереохимию процесса:



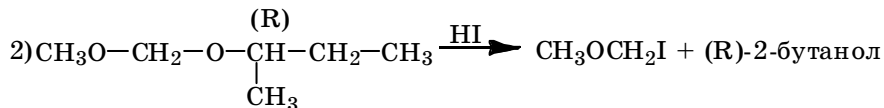
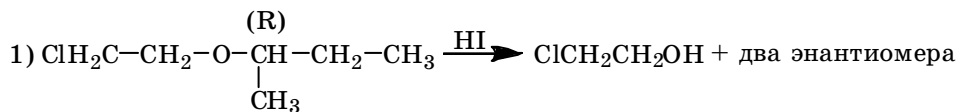
5.8. Оптически активный диол A нагрели в присутствии серной кислоты. Будет ли продукт B оптически активным?



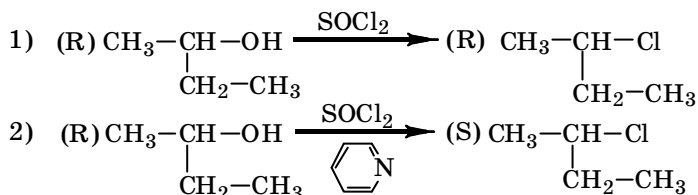
5.9. Закончите уравнения реакций, объясните стереохимию процесса:



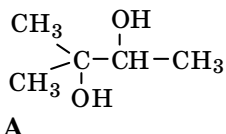
5.10. Напишите проекционные формулы продуктов реакций, объясните стереохимию процесса:



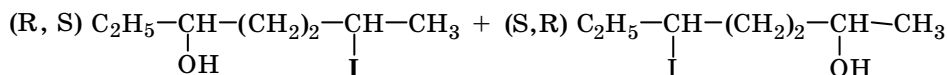
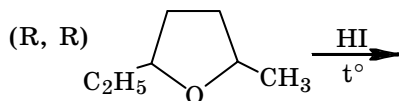
5.11. Используя представления о механизме, объясните изменение стереохимического результата реакции в присутствии пиридина.



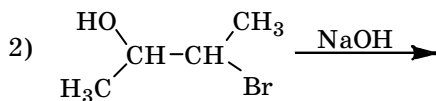
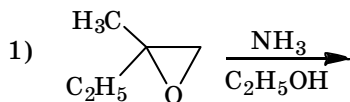
5.12. Объясните, почему оптически активный гликоль **A** при нагревании в присутствии кислоты образует продукт **B** ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$), для которого не может быть стереоизомеров.

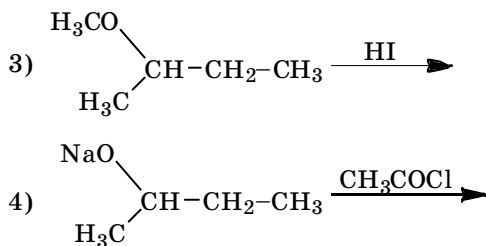


5.13. Объясните стереохимический результат расщепления тетрагидрофурана **A** иодистоводородной кислотой.



5.14. Укажите реакции, в которых сохраняется конфигурация асимметрических атомов углерода, аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакций:





5.15. Объясните, почему гидроксирование по Вагнеру *цис*-бутена-2 приводит к образованию *мезо*-гликоля **A**, в то время как получение гликоля эпексидированием и последующим гидролизом в кислой среде дает рацемическую смесь гликолей **B** и **C**. Используйте для объяснения конформационные формулы.

6. ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

6.1. Предложите пути превращения этанола в следующие соединения:

- 1) бутadiен-1,3;
- 2) дивиниловый эфир;
- 3) тетрагидрофуран.

6.2. Предложите пути превращения ацетилен в следующие соединения:

- 1) этилацетат;
- 2) этанол;
- 3) этиленгликоль.

6.3. Предложите пути превращения ацетилен в следующие соединения:

- 1) бутандиол-2,3;
- 2) бутанол-2;
- 3) 2,4-диметилтетрагидрофуран-3-ол.

6.4. Предложите пути превращения пропина в следующие соединения:

- 1) 2,3-диметилбутандиол-2,3;
- 2) изопропиловый спирт;
- 3) пропиловый спирт.

6.5. Предложите пути превращения этилена в следующие соединения:

- 1) диацетатэтиленгликоль;
- 2) циклогександиол-1,2;
- 3) диэтиленгликоль.

6.6. Предложите пути превращения этилена в следующие соединения:

- 1) винилэтиловый эфир;
- 2) винилацетат;
- 3) моноэтиловый эфир этиленгликоля (этилцеллозольв).

6.7. Предложите пути превращения 2-метилбутанола-2 в следующие соединения:

- 1) 2-метилбутандиол-2,3;
- 2) 3-метилбутанол-2;
- 3) 2,2-диметилпропаналь.

- 6.8.** Предложите пути превращения *n*-бутанола в следующие соединения:
- 1) 2-метоксибутан;
 - 2) 2,3-эпоксибутан;
 - 3) бутантриол-1,2,3.
- 6.9.** Предложите пути превращения этилена в следующие соединения:
- 1) глиоксаль;
 - 2) 1,4-диоксан;
 - 3) этилацетат.
- 6.10.** Предложите пути превращения 2,3-эпоксибутана в следующие соединения:
- 1) уксусный альдегид;
 - 2) бутен-2;
 - 3) 3-этоксибутанол-2.
- 6.11.** Предложите пути превращения пропанола в следующие соединения:
- 1) 2-хлор-2-метилпентан;
 - 2) 2,3-диметилбутандиол-2,3;
 - 3) диизопропиловый эфир.
- 6.12.** Предложите пути превращения *трет*-бутанола в следующие соединения:
- 1) 1-метокси-2-метилпропан;
 - 2) 2-метилпропандиол-1,2;
 - 3) изомасляная кислота.
- 6.13.** Предложите пути превращения ацетона в следующие соединения:
- 1) 2,3-диметилбутандиол-2,3;
 - 2) изопропиловый эфир пропионовой кислоты;
 - 3) 3,3-диметилбутанон-2.
- 6.14.** Предложите пути превращения изопропанола в следующие соединения:
- 1) диаллиловый эфир;
 - 2) пропиловый эфир пропионовой кислоты;
 - 3) аллиловый спирт.
- 6.15.** Предложите пути превращения глицерина в следующие соединения:
- 1) аллиловый спирт;
 - 2) ацетон;
 - 3) аллиловый эфир пропионовой кислоты.

7.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

7.1. Ацетон, взаимодействуя с газообразным углеводородом в присутствии амида натрия, при последующей обработке водой образует соединение **A** (C_5H_8O), которое обесцвечивает бромную воду, не реагирует с $NaBH_4$.

Гидратация соединения **A** в присутствии сульфата ртути в сернокислом растворе дает продукт **B** ($C_5H_{10}O_2$), который не обесцвечивает бромную воду, но реагирует с $NaBH_4$, превращаясь в соединение **C** ($C_5H_{12}O_2$).

При действии иодной кислоты как соединение **B**, так и соединение **C** образуют по два продукта, причем одним из них в обоих случаях является ацетон.

В случае окисления **В** — вторым продуктом является **Д** ($C_2H_4O_2$), а в случае окисления **С** — продукт **Е** (C_2H_4O). **Е** легко превращается в **Д** под действием реактива Толленса.

Определите структуры всех перечисленных соединений. Напишите уравнения указанных превращений.

7.2. Определите структуру соединения **А** ($C_6H_{14}O_2$), не обладающего оптической активностью и реагирующего с иодистым метилмагнием с выделением двух молей метана; в кислой среде соединение **А** превращается в соединение **В** ($C_6H_{12}O$) также оптически неактивное, реагирующее с CH_3MgI без выделения газа, а при действии натрийборгидрида образующее смесь энантиомерных спиртов — 3,3-диметилбутанолов-2.

7.3. Соединение **А** (C_5H_8O) не реагирует с металлическим натрием и реактивом Гриньяра, обесцвечивает бромную воду, превращаясь в соединение **В** ($C_5H_8Br_4O$), а под действием избытка иодистоводородной кислоты соединение **А** образует два продукта **С** (C_2H_4O) и **Д** ($C_3H_6I_2$), которые могут существовать в виде двух энантиомеров. Определите структуры всех перечисленных соединений **А–Д**, напишите уравнения всех реакций.

7.4. Соединение **А** ($C_4H_{10}O_2$) при дегидратации образует смесь двух веществ **В** (C_4H_8O) и **С** (C_4H_6). Вещество **С**, присоединяя 1 моль HCl при $25^\circ C$, превращается в смесь двух изомерных хлоридов **Д** и **Е** (C_4H_7Cl). Соединение **В** не способно к присоединению HCl . Установите строение всех соединений и напишите уравнения реакций.

7.5. Соединения **А** (C_3H_7MgBr) и **В** (C_3H_6O) при взаимодействии и последующем гидролизе образуют продукт **С**, нагревание которого с конц. H_2SO_4 приводит к соединению **Д**. Единственным продуктом озонлиза соединения **Д** является ацетон. Определите структуры всех соединений, напишите уравнения реакций.

7.6. Установите структуру соединения **А** (C_4H_8O), которое не обладает оптической активностью, не реагирует с металлическим натрием и не обесцвечивает бромную воду. При взаимодействии с подкисленным водным раствором соединения **А** превращается в продукт **В** ($C_4H_{10}O_2$), дающий синее окрашивание при взаимодействии с гидроксидом меди (II). Дальнейшее нагревание соединения **В** в присутствии кислоты приводит к образованию **С** (C_4H_8O), который с реактивом Толленса дает реакцию серебряного зеркала. Напишите уравнения всех реакций.

7.7. Напишите возможную структуру соединения **А** ($C_7H_{16}O$), которое при действии метилмагнийхлорида выделяет метан, а при нагревании с концентрированной серной кислотой превращается в соединение **В** (C_7H_{14}), образующее при озонлизе смесь уксусного и изовалерианового альдегидов.

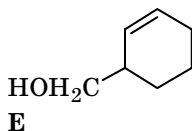
7.8. Два спирта **А** и **В** при действии HBr образуют изомерные бромпроизводные, дающие при нагревании со спиртовым раствором щелочи один и тот же алкен — 2-метилбутен-2. Установите строение спиртов **А** и **В**, напишите уравнения реакций.

7.9. Соединение **А** — первичный бромид обесцвечивает бромную воду, легко гидролизуетсся водным раствором щелочи, образуя смесь изомерных спиртов **В** и **С**. При пропускании последних через нагретую трубку, содержащую медь,

образуются кротоновый альдегид и метилвинилкетон. Установите строение всех соединений, напишите уравнения реакций.

7.10. При нагревании соединения **A** с концентрированной серной кислотой выделено два соединения **B** и **C**. Соединение **B** ($C_8H_{18}O$) не реагирует с металлическим натрием, не обесцвечивает водный раствор перманганата калия, соединение **C** (C_4H_8) обесцвечивает бромную воду. Соединение **A** при нагревании с $KMnO_4$ в кислой среде образует изомасляную кислоту. Установите строение всех соединений, напишите уравнения реакций.

7.11. Соединение **A** (C_5H_8O), не обладающее оптической активностью, обесцвечивает бромную воду, мгновенно реагирует с реактивом Лукаса, образуя смесь изомерных хлоридов **B** и **C** (C_5H_7Cl). Соединение **B** может вступать в реакцию диенового синтеза с этиленом, превращаясь в аддукт **D** ($C_7H_{12}O$), который после щелочного гидролиза образует соединение **E**.



Определите структуры соединений **A–E**, напишите уравнения всех реакций. Объясните факт образования двух изомерных хлоридов **B** и **C** из соединения **A**.

7.12. Определите структуру соединения **A** ($C_6H_{12}O$), если известно, что оно не реагирует с металлическим натрием, обесцвечивает бромную воду, а под действием концентрированной HI образует смесь двух соединений **B** (C_3H_6O) и **C** (C_3H_7I). Соединение **C** при действии магниевой стружки в эфире превращается в продукт **D** (C_3H_7MgI), который при взаимодействии с соединением **B** и последующем гидролизе образует 2,3-диметилбутанол-2. Напишите уравнения всех реакций.

7.13. Определите структуру соединения **A** (C_4H_9ClO), обладающего оптической активностью, реагирующего с металлическим натрием с выделением газа, а при нагревании с $Ca(OH)_2$, образующего продукт **B** (C_4H_8O), который взаимодействует с метилмагниййодидом без выделения метана, превращаясь после гидролиза в соединение **C** ($C_5H_{12}O$), которое может быть оптически активным и реагирует с метилмагниййодидом, выделяя метан. Нагревание соединения **C** над оксидом алюминия приводит к триметилэтилену. Напишите уравнения всех реакций.

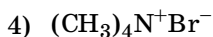
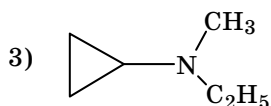
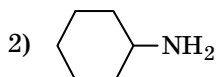
7.14. Определите структуру соединения **A** ($C_5H_{12}O$), которое взаимодействует с металлическим натрием, выделяя газ, но не изменяется при нагревании над оксидом алюминия. Выдерживание соединения **A** в растворе с концентрированной кислотой без нагревания приводит к изомерному соединению **B**, которое также реагирует с металлическим натрием, а при нагревании над оксидом алюминия образует 2-метилбутен-2. Напишите уравнения всех реакций, приведенных в задаче.

7.15. Определите структуру соединения **A** ($C_6H_{14}O_2$), которое может существовать в виде трех стереоизомеров, из них два — оптически активны. При нагревании с кислотой соединение **A** превращается в оптически неактивное соединение **B** ($C_6H_{12}O$), которое при взаимодействии с боргидридом натрия образует 2-этилбутанол-1. Напишите уравнения всех реакций.

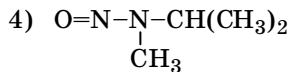
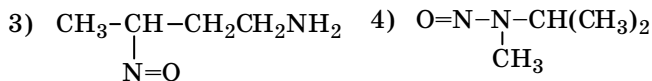
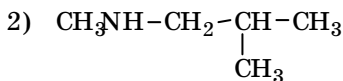
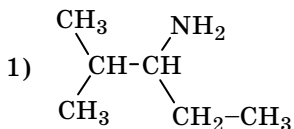
АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

1. НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

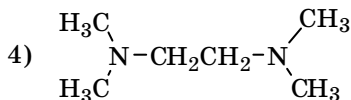
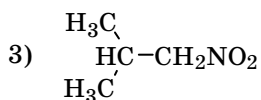
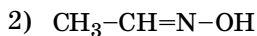
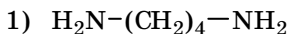
1.1. Назовите следующие соединения:



1.2. Назовите следующие соединения:



1.3. Назовите следующие соединения:



1.4. Напишите структурные формулы следующих соединений:

1) 2-метил-3-пентанамин;

2) циклогексиламин;

- 3) 2-метил-1-нитропропан;
- 4) α -аминопропионовая кислота.

1.5. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) N-метил- α -аминопропионовая кислота;
- 2) 2-метил-2-нитропропанамин;
- 3) тетраэтиламмоний гидросульфат;
- 4) моноамид α -аминоянтарной кислоты.

1.6. Напишите структуры четырех изомеров, отвечающих составу $C_3H_7NO_2$, все изомеры должны принадлежать к классу аминокислот или их производных. Назовите все соединения.

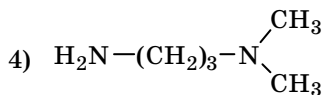
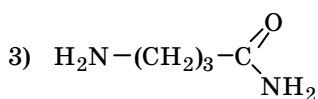
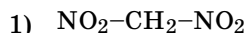
1.7. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) N,N-диметил-1-пропанамин;
- 2) N-пропил-2-бутанамин;
- 3) метиламмонийсульфат;
- 4) 2-нитро-2-нитрозобутан.

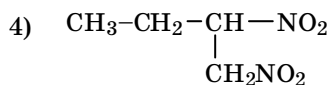
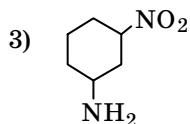
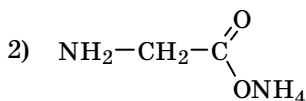
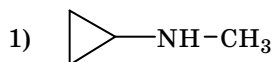
1.8. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) метилдиэтилаллиламмониййодид;
- 2) амид аланина;
- 3) N,N,N,N-тетраметилэтилендиамин;
- 4) N-метил-N-нитрозо-2-пропанамин.

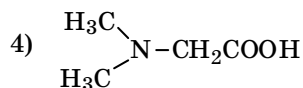
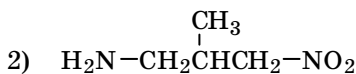
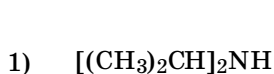
1.9. Назовите следующие соединения:



1.10. Назовите следующие соединения:



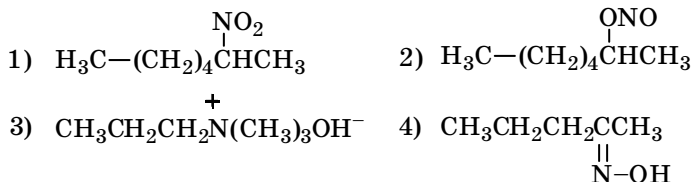
1.11. Назовите следующие соединения:



1.12. Приведите структурные формулы следующих соединений:

- 1) метилдициклопропиламин;
- 2) аммонийная соль аминокетановой кислоты;
- 3) 2-нитро-1-бутанамина;
- 4) 2-метил-1,3-пропандиамина.

1.13. Назовите следующие соединения:



1.14. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) оксим пентанона-3;
- 2) бутиронитрил;
- 3) N,N-диэтилформамид;
- 4) N,N-диметиламиноэтанол.

1.15. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) оксим 2,2-диметилциклогексанона;
- 2) тетраэтиламмонийнитрат;
- 3) N-метил-3-пентанамина;
- 4) 2-метил-1,4-динитробутан.

2.

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

2.1. Напишите таутомерные формы для 2-нитробутана и 1-нитрозо-1-нитробутана. Сравните их устойчивость.

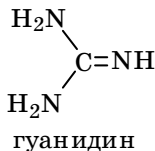
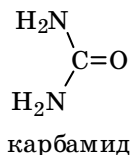
2.2. Объясните, почему оптически активный (R) 2-нитробутан при стоянии в щелочном растворе теряет свою оптическую активность.

2.3. Чем обусловлена кислотность нитроалканов? Расположите по убыванию кислотности следующие нитросоединения:

- 1) нитрометан;
- 2) 2-нитропропан;
- 3) динитрометан;
- 4) 1-нитропропан.

Аргументируйте свой ответ, учитывая не только эффекты заместителей в исходном соединении, но и в образующемся анионе.

2.4. Объясните причины практически полного отсутствия основных свойств в карбамиде (мочевине) и проявление очень сильной основности в азамочевине — гуанидине. Аргументируйте свой ответ, учитывая не только эффекты заместителей в исходном соединении, но и в образующемся катионе.



2.5. В кислой среде аминокислота *аланин* (α -аминопропионовая кислота) имеет два кислотных центра: $pK_{a1} = 2,34$ и $pK_{a2} = 9,69$. Для дипептида, образованного из аланина, значения pK_a изменяются в противоположных направлениях: $pK_{a1} = 3,12$ и $pK_{a2} = 8,30$. Напишите структуры аланина и дипептида — аланилаланина, укажите центры кислотности, определите, каким центрам соответствуют приведенные значения pK_a . Дайте объяснения наблюдаемым изменениям pK_a .

2.6. Расположите следующие соединения по убыванию их кислотных свойств:

- 1) пропин;
- 2) пропионовая кислота;
- 3) пропанол;
- 4) нитрометан.

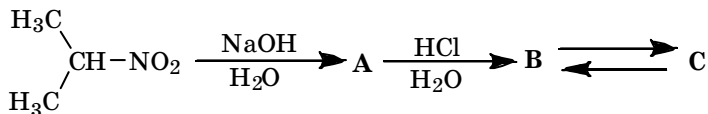
Аргументируйте свой ответ. Подтвердите уравнением соответствующей реакции наличие кислотных свойств у нитроэтана.

2.7. Укажите, с какими реагентами нитроэтан будет реагировать как кислота:

- 1) $NaHCO_3$ (H_2O);
- 2) $NaOH$ (H_2O);
- 3) ацетиленид натрия;
- 4) этилат натрия.

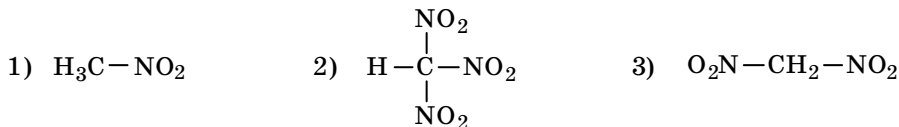
Аргументируйте свой ответ. Приведите уравнения соответствующих реакций.

2.8. Напишите уравнения реакций, которые происходят в результате следующих взаимодействий:



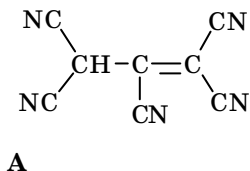
Будет ли изменяться pH среды при переходе от **B** к **C**, дайте объяснение.

2.9. Среди приведенных ниже нитросоединений укажите обладающее наибольшей кислотностью (диссоциирует даже в воде), аргументируйте свой выбор, напишите для него возможную *аци*-форму.



Какой продукт получится при взаимодействии этого соединения с формальдегидом в присутствии основания?

2.10. Объясните высокую кислотность соединения **A** (сравнимую с кислотностью серной кислоты).



Аргументируйте свой ответ, учитывая не только эффекты заместителей в исходном соединении, но и в образующемся анионе.

2.11. Укажите более сильное основание в приведенных ниже парах соединений:

- 1) N,N-диметилформамид и диметиламин;
- 2) *n*-пропиламин и *n*-пропанол;
- 3) ацетонитрил и этиламин;
- 4) оксим ацетона и изопропиламин.

Аргументируйте свой ответ, учитывая не только эффекты заместителей в исходном соединении, но и в образующемся анионе.

2.12. В кислой среде 2-аминобутандиовая (аспарагиновая) кислота существует в полностью протонированной форме. Сколько центров кислотности у этой формы аспарагиновой кислоты? В какой последовательности они будут депротонироваться при добавлении щелочного раствора? Прокомментируйте свой ответ.

2.13. Основность аминов в воде уменьшается в ряду:

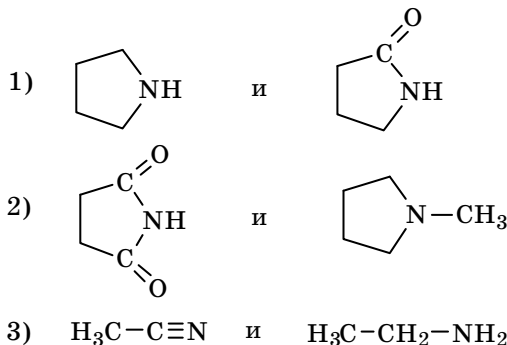


В газовой фазе основность аминов понижается в другой последовательности:



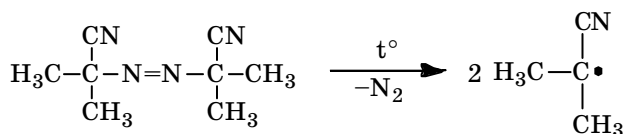
Приведите Ваши объяснения относительно изменения основности аминов в различных условиях.

2.14. Сравните основность следующих пар соединений:

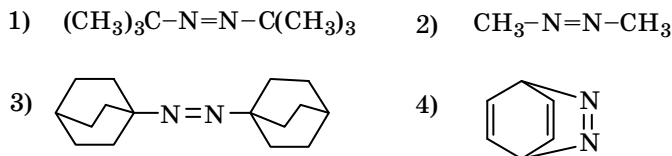


Аргументируйте свой ответ. Укажите, какие из приведенных соединений могут проявлять кислотные свойства под действием сильных оснований. Напишите уравнения соответствующих реакций.

2.15. Алифатические азосоединения $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ при нагревании разлагаются с образованием радикалов $\text{R}\cdot$ и выделением азота, так α,α -азо-*бис*-изобутиронитрил используется как удобный источник радикалов, необходимых для инициирования полимеризации винильных производных.

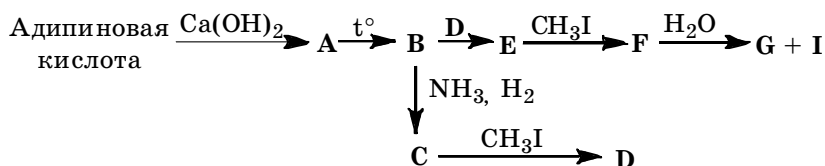


Расположите приведенные ниже азосоединения в порядке возрастания скоростей их термического разложения с выделением азота. Аргументируйте свой ответ.

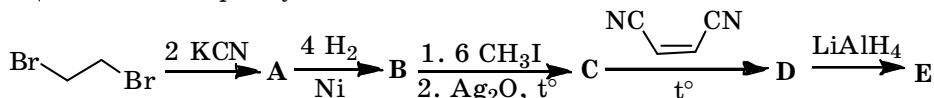


3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

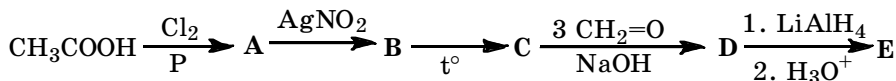
3.1. Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии образуется енамин.



3.2. Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит расщепление по Гофману.

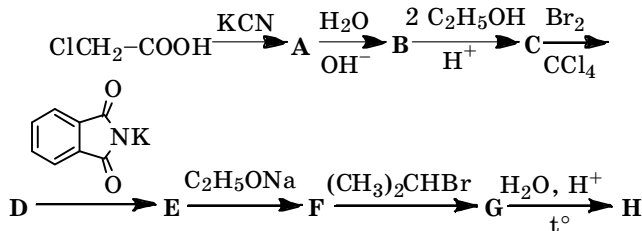


3.3. Выполните схему превращений:

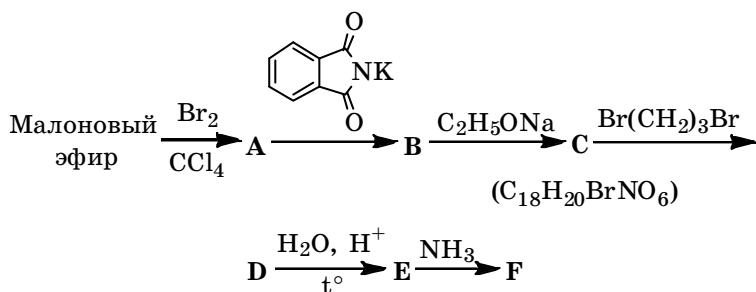


Укажите, на какой стадии происходит реакция, напоминающая по типу альдольно-кетоновую конденсацию.

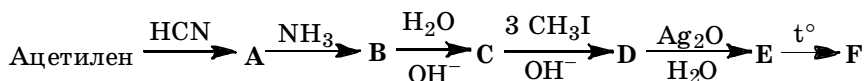
3.4. Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии происходит синтез по Габриэлю.



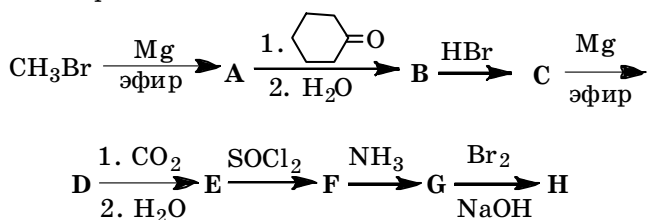
3.5. Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии происходит синтез по Габриэлю.



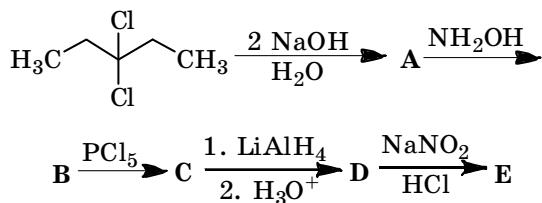
3.6. Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии образуется бетаин.



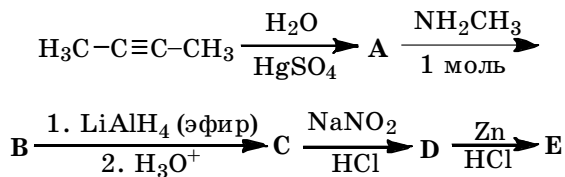
3.7. Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит перегруппировка Гофмана.



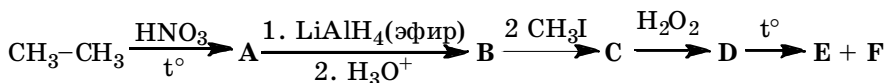
3.8. Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит перегруппировка Бекмана.



3.9. Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит реакция нитрозирования.

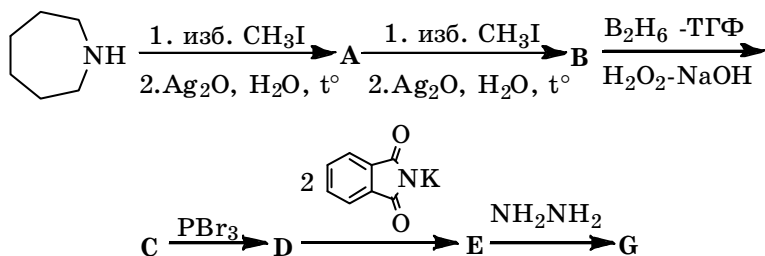


3.10. Выполните схему превращений:

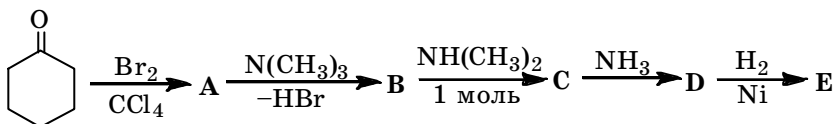


Укажите, на какой стадии происходит расщепление по Коупу.

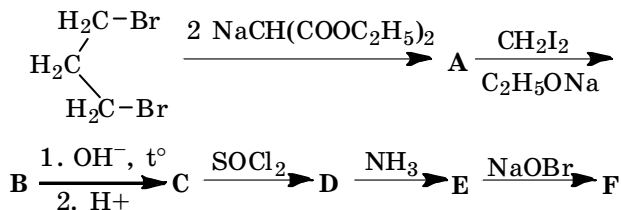
3.11. Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит синтез по Габриэлю.



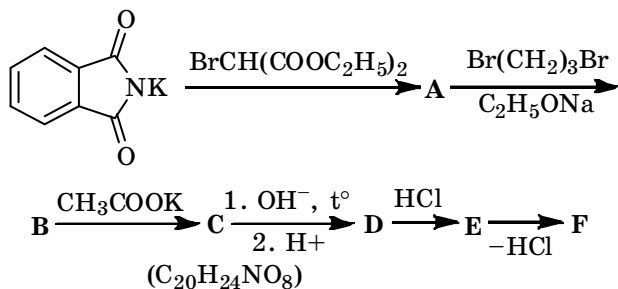
3.12. Выполните схему превращений, назовите конечный продукт:



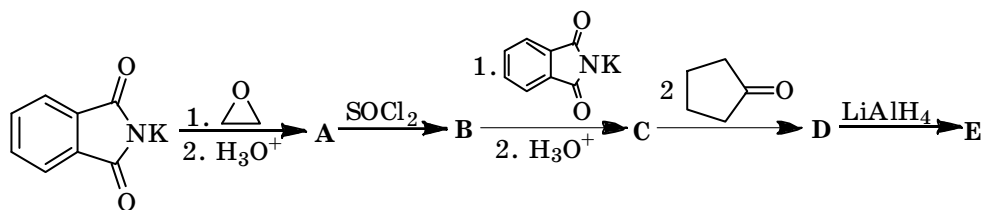
3.13. Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит расщепление по Гофману.



3.14. Выполните схему превращений:

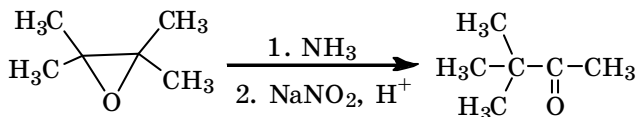


3.15. Выполните схему превращений:

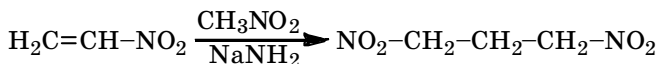


4. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

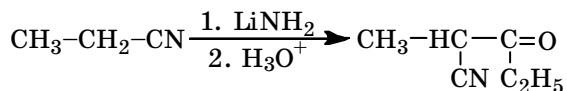
4.1. Предложите механизм, объясняющий приведенное ниже превращение:



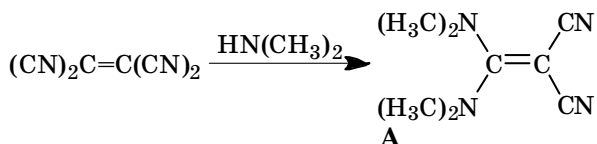
4.2. Предложите механизм, объясняющий приведенное ниже превращение:



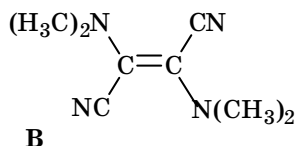
4.3. Предложите механизм, объясняющий приведенное ниже превращение:



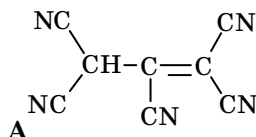
4.4. Диметиламин, взаимодействуя с тетрацианэтиленом, образует только соединение **A**.



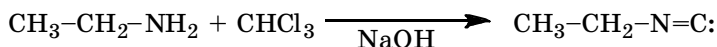
Предложите механизм этой реакции, объясните, почему не образуется соединение **B**.



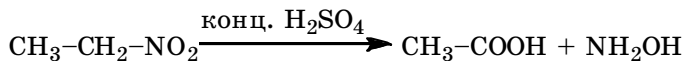
4.5. Малонитрил $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ взаимодействует с тетрацианэтиленом в присутствии основания, образуя соединение **A** — $\text{HC}_3(\text{CN})_5$, которое является очень сильной кислотой. Напишите механизм образования этого вещества.



4.6. Предложите механизм образования изонитрила при взаимодействии этиламина с хлороформом в присутствии щелочи, какой продукт образуется при гидролизе изонитрила?



4.7. При нагревании в концентрированной кислоте первичные нитросоединения разлагаются, образуя гидроксиламин и карбоновую кислоту. Предложите механизм этой реакции на примере нитроэтана.

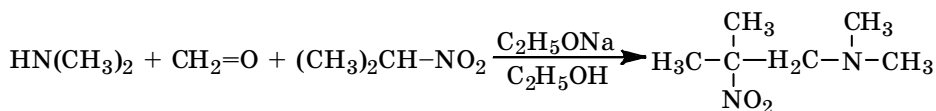


Подсказка! Промежуточным продуктом в этом превращении является гидроксамовая кислота: $\text{CH}_3\text{-CO-NH-OH}$.

Какой продукт образуется в этих условиях из 1,2-динитроэтана?

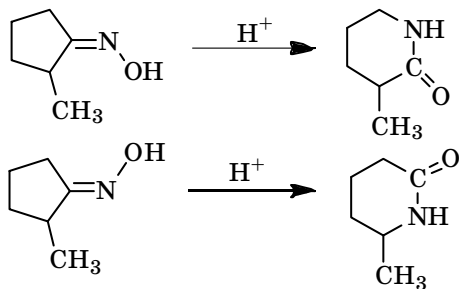
4.8. Изоцианаты R-N=C=O являются неустойчивыми промежуточными продуктами для целого ряда перегруппировок, происходящих с азотсодержащими производными карбоновых кислот (укажите каких?). При взаимодействии с водой они легко превращаются в амины, выделяя углекислый газ. Рассмотрите механизм этого превращения на примере этилизоцианата. Какие продукты образуются, если разложение изоцианата будет осуществляться в метаноле? В этиламине?

4.9. Предложите механизм для приведенного ниже превращения:



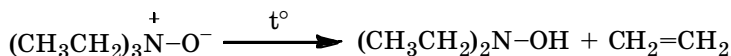
Подсказка! Используйте аналогию с реакцией Манниха.

4.10. Предложите механизм для приведенных ниже превращений:

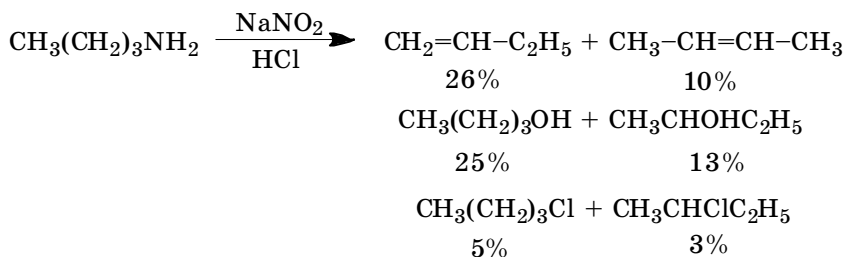


Укажите, для синтеза какого важного в промышленном отношении продукта, используется подобное превращение.

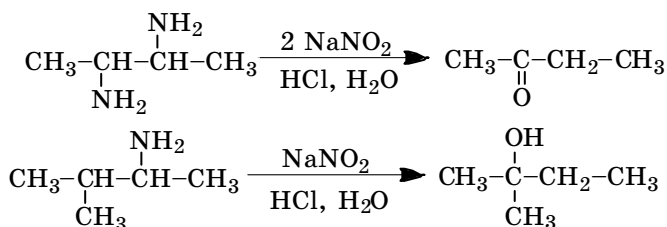
4.11. Приведите механизм расщепления N-оксида триэтиламина, как называется эта реакция?



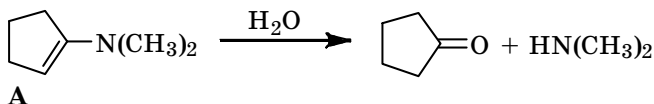
4.12. Используя представления о механизме реакции, объясните образование смеси продуктов при диазотировании амина:



4.13. Предложите механизм, объясняющий превращения приведенных ниже аминов при диазотировании:

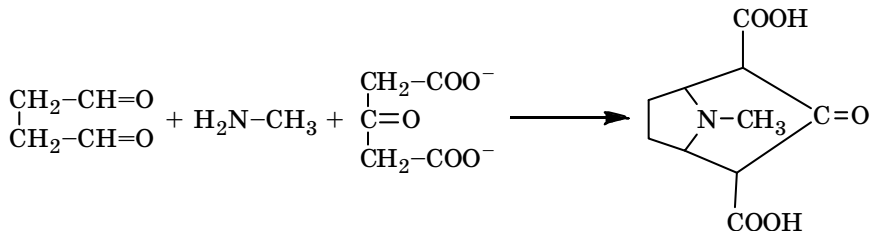


4.14. Предложите механизм гидролиза енамина **A**, в результате которого образуются циклопентанон и диметиламин.



Каким образом может быть получен данный енамин **A**?

4.15. Предложите механизм для приведенного ниже превращения:



Подсказка! Используйте аналогию с реакцией Манниха.

5. ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

5.1. Предложите последовательность превращений для того, чтобы синтезировать из янтарной кислоты следующие вещества:

- 1) β-аминопропионовую кислоту;
- 2) этилендиамин;
- 3) аспарагиновую (2-аминобутандиовую) кислоту.

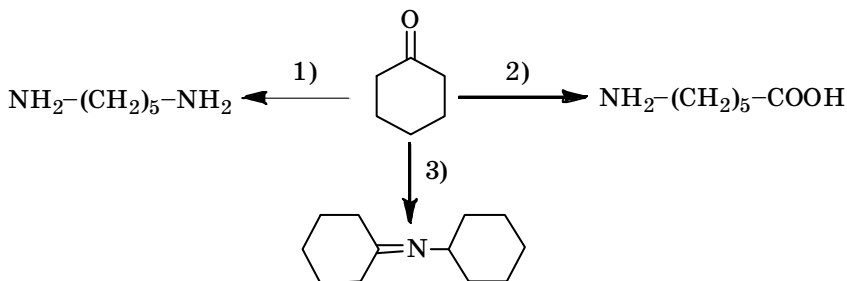
5.2. Предложите путь синтеза следующих веществ из этилена:

- 1) пропиламина;
- 2) диэтиламина;
- 3) амида пропионовой кислоты.

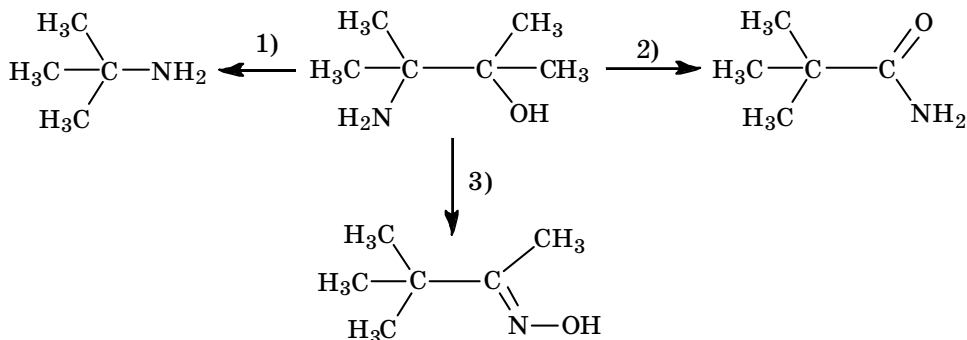
5.3. Укажите, каким образом можно синтезировать следующие соединения из ацетона:

- 1) изопропиламина;
- 2) неопентиламина;
- 3) 3-амино-2-метилпропановой кислоты.

5.4. Укажите, каким образом можно осуществить следующие синтезы из циклогексанона:



5.5. Предложите путь для следующих превращений:



5.6. Предложите пути синтеза следующих веществ из этиламина:

- 1) триэтиламина;
- 2) аланина (α -аминопропионовой кислоты);
- 3) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

5.7. Укажите, каким образом можно синтезировать следующие соединения из адипиновой кислоты:

- 1) нейлон (полиамидное волокно)
 $[-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4\text{NH}-]_n-$;
- 2) оксим цикlopentanона;
- 3) ω -аминокапроновую кислоту.

5.8. Осуществите синтез перечисленных ниже соединений, исходя из этилена:

- 1) 3-амино-1-пропанол;
- 2) аланин (α -аминопропионовая кислота);
- 3) О-ацетил-N,N,N-триметилэтаноламин (холин — нейромедиатор).

5.9. Осуществите синтез перечисленных ниже соединений, исходя из пропилена:

- 1) *n*-бутиламин;
- 2) изобутиламин;
- 3) α -аминопропионовая кислота.

5.10. Предложите пути синтеза следующих веществ из малонового эфира:

- 1) 3-пентамин;
- 2) β -аминопропионовая кислота;
- 3) нитроуксусная кислота.

5.11. Исходя из этанола предложите пути синтеза следующих соединений:

- 1) 2-нитробутен-2;
- 2) 2-амино-3-N-этиламинобутан;
- 3) N-этиламид уксусной кислоты.

5.12. Используйте хлористый этил в качестве исходного вещества для синтеза следующих соединений:

- 1) тетраметилендиамина;
- 2) полиакрилонитрила;
- 3) N-этилпропанамина.

5.13. Используйте уксусную кислоту в качестве исходного соединения для получения следующих веществ:

- 1) 2-пропанамина;
- 2) оксима пропанона;
- 3) нитрометана.

5.14. Синтезируйте следующие вещества из ацетамида:

- 1) этиламин;
- 2) метиламин;
- 3) глицин (аминоуксусная кислота).

5.15. Синтезируйте следующие вещества из пропаналя:

- 1) нитроэтан;
- 2) этилпропиламин;
- 3) пропионитрил.

6.

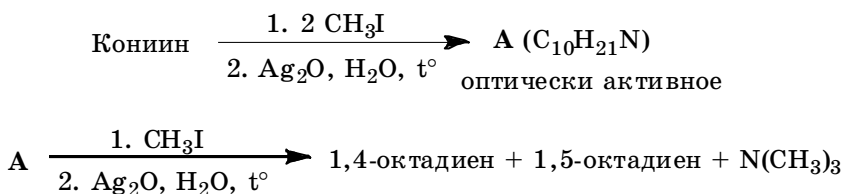
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

6.1. Соединение **A** ($C_5H_{13}N$) подвергли исчерпывающему метилированию избытком иодистого метила, обработали влажным оксидом серебра и нагрели, при этом образовался триметиламин и алкен **B**. Озонолиз соединения **B** привел к образованию формальдегида и изомасляного альдегида.

Определите структуры соединений **A** и **B**, напишите уравнения реакций.

6.2. *Кониин* — алкалоид, физиологическое действие которого известно с давних времен. Кониин содержится в растении *Conium maculatum*, называемом в народной медицине «болиголов». От его сока умер, приговоренный к смертной казни, Сократ.

Расшифруйте строение кониина на основе приведенных ниже схем превращений:



6.3. При исчерпывающем метилировании аминокислоты иодистым метилом и последующем действии щелочи образуется кристаллическое вещество — *бетаин*. Бетаин обладает большим дипольным моментом, хорошо растворяется в воде и практически не летуч.

При нагревании бетаин превращается в изомерное соединение, которое в отличие от бетаина обладает небольшим дипольным моментом, практически не растворимо в воде и щелочи, но растворяется в кислотах.

Напишите структуру бетаина и его изомера, объясните их свойства.

6.4. При диазотировании 3-амино-3,4-диметилгексанола-4 образуются два изомерных соединения **А** и **В** (C₈H₁₆O). Соединение **А** дает положительную иодоформную реакцию, а соединение **В** — нет.

Определите структуры этих соединений, напишите уравнения всех реакций.

6.5. Определите строение соединения **А** (C₆H₈N₂), которое практически лишено основных свойств, под действием избытка LiAlH₄ превращается в соединение **В** (C₆H₁₆N₂), легко образующее соли с кислотами. Соединение **А** при нагревании в присутствии этилата натрия и последующем гидролизе превращается в циклическое производное **С** (C₆H₈O₃), выделяя аммиак.

Определите структуру соединений **А–С**, напишите уравнения всех реакций, если соединение **С** реагирует с раствором соды с выделением газа.

6.6. При нагревании вещества **А** (C₅H₉Br) с нитритом серебра в эфире образуется смесь двух изомерных продуктов **В** и **С** состава C₅H₉O₂N. Соединение **В** растворяется в щелочи, а при подкислении снова выделяется без изменения, соединение **С** в тех же условиях превращается в цикlopентанол.

Напишите уравнения всех реакций и установите строение исходного вещества. Укажите, как, изменив условия реакции, добиться преимущественного образования одного продукта.

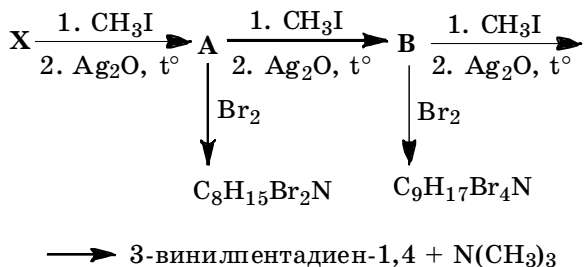
6.7. Определите структуру азотсодержащего соединения **А** состава C₄H₁₁N, если оно растворяется в водных кислотах, не реагирует с азотистой кислотой, а под действием перекиси водорода превращается в продукт **В** (C₄H₁₁NO), который при нагревании образует N,N-диметилгидроксиламин и выделяет газ, обесцвечивающий бромную воду.

6.8. Определите структуру соединения **А** состава C₇H₁₁NO, которое при нагревании в кислой среде претерпевает превращение в изомерный продукт **В**. Последний, подвергаясь щелочному гидролизу, образует смесь: соль циклопропилкарбоновой кислоты и циклопропиламина.

6.9. Три изомерных амина (**A**, **B** и **C**) имеют состав C_3H_9N . Амины **A** и **B** с азотистой кислотой образуют изомеры **D** и **E** состава C_3H_8O , дающие при окислении: **D** — ацетон; **E** — пропионовую кислоту. Амин **C** не реагирует с азотистой кислотой.

Определите структуры всех указанных соединений. Напишите уравнения реакций.

6.10. Определите строение соединения **X** и продуктов его превращения **A**, **B** на основе приведенной ниже схемы. Соединения **X**, **A** и **B** не взаимодействуют с азотистой кислотой и растворяются в кислотах с образованием солей.



6.11. Соединение **A** состава $C_4H_8N_2O_2$ нерастворимо в разбавленных кислотах и щелочах и реагирует с азотистой кислотой, образуя соединение **B** состава $C_4H_6O_4$, которое при нагревании легко теряет воду и превращается в соединение **C** ($C_4H_4O_3$); соединение **A** реагирует с раствором брома и едкого натра в воде, образуя соединение **D** ($C_2H_8N_2$), которое под действием азотистой кислоты в присутствии хлорной кислоты образует этаналь.

Напишите структуры, соответствующие соединениям **A–D**, напишите уравнения всех упомянутых в условиях задачи реакций.

6.12. Оптически активное соединение **A** ($C_5H_{11}NO_2$), являющееся функциональным производным важного в биологическом отношении вещества, не растворяется в щелочах, образует соли с минеральными кислотами, при действии азотистой кислоты выделяет газ, превращаясь в соединение **B** ($C_5H_{10}O_3$), которое также может существовать в оптически активной форме, а при гидролизе в водной среде расщепляется с образованием двух продуктов — **C** (C_2H_6O) и **D** ($C_3H_6O_3$), как **C**, так и **D** реагируют с металлическим натрием, выделяя газ.

Определите структуры соединений **A–D**, напишите уравнения всех реакций.

6.13. Определите структуру соединения **A** ($C_4H_7NO_3$), которое не реагирует с кислотами, но образует соли с щелочными металлами. При нагревании с избытком брома в щелочном растворе соединение **A** выделяет газ и превращается в продукт **B** ($C_3H_7NO_2$), проявляющий амфотерные свойства. При нагревании соединение **B** образует продукт **C** ($C_3H_4O_2$), обесцвечивающий бромную воду и реагирующий с раствором бикарбоната натрия с выделением газа.

Определите структуры соединений **A–C**, напишите уравнения всех реакций.

6.14. Три изомерных амина **A**, **B** и **C** имеют состав C_3H_9N . Амин **A** при взаимодействии с тозилхлоридом образует осадок, который растворяется в концентрированной щелочи; амин **B** также реагирует с тозилхлоридом, образуя

осадок, который не растворяется в щелочи; амин **С** не вступает во взаимодействие с тозилхлоридом.

Определите структуры аминов **А–С**, напишите уравнения всех реакций.

6.15. Соединение **А** (C_4H_7N) имеет отвратительный запах, устойчиво к действию щелочей, но легко гидролизуется в кислой среде, расщепляясь на соединения **В** (C_3H_9N) и соединение **С**, дающее реакцию серебряного зеркала. При взаимодействии соединения **А** с водородом оно превращается в продукт **Д** (C_4H_9N), обладающий свойствами основания, а под действием азотистой кислоты превращающийся в N-нитрозометилизопропиламин.

Определите структуры соединений **А–Д**, напишите уравнения всех реакций.

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

1.1. Напишите структурные формулы следующих карбонильных соединений:

- 1) метилвинилкетон;
- 2) изомасляный альдегид;
- 3) глиоксаль;
- 4) кротоновый альдегид;
- 5) формальдегид.

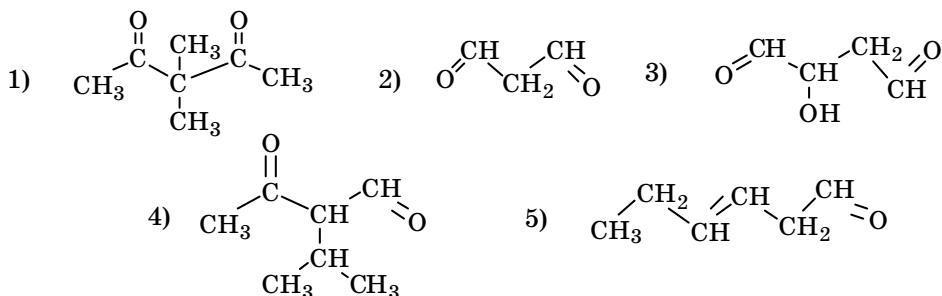
Приведите названия этих соединений по номенклатуре IUPAC.

1.2. Приведите структуры всех изомерных карбонильных соединений состава $C_5H_{10}O$. Назовите их по номенклатуре IUPAC.

1.3. Приведите названия в соответствии с правилами номенклатуры IUPAC и напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) изовалериановый альдегид;
- 2) β -хлормасляный альдегид;
- 3) метил-*трет*-бутилкетон;
- 4) метилаллилкетон;
- 5) α -ацетилпропионовый альдегид.

1.4. Приведите названия в соответствии с правилами номенклатуры IUPAC для следующих соединений:



1.5. Напишите структурные формулы шести изомерных карбонильных соединений (без учета стереоизомерии) состава C_4H_6O . Назовите их по номенклатуре IUPAC.

1.6. Приведите структурные формулы для карбонильных соединений, удовлетворяющих следующим условиям:

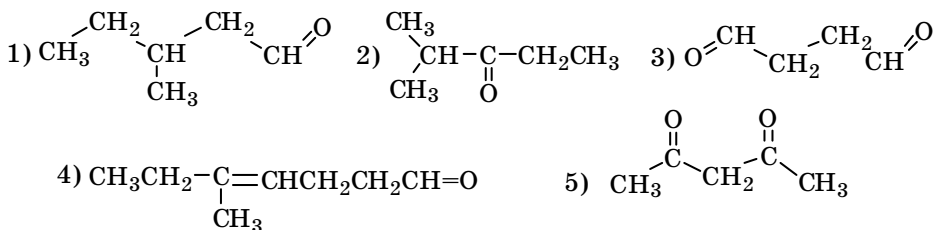
- 1) альдегид $C_5H_{10}O$, не имеющий α -атомов водорода;
- 2) метилкетон $C_6H_{10}O$ с линейным углеродным скелетом;
- 3) альдегид состава $C_5H_{10}O$, молекула которого хиральна;
- 4) альдегид состава C_4H_6O , существующий в виде *цис*- и *транс*-изомеров;
- 5) кетон C_4H_6O , не имеющий двойных $C=C$ связей.

Назовите их по номенклатуре IUPAC.

1.7. Напишите структурные формулы и назовите по номенклатуре IUPAC следующие соединения:

- 1) пропионовый альдегид;
- 2) ацетон;
- 3) метилглиоксаль;
- 4) метилизобутилкетон;
- 5) формилуксусный альдегид.

1.8. Назовите следующие карбонильные соединения по номенклатуре IUPAC, укажите те из них, для которых возможна пространственная изомерия, приведите проекционные формулы стереоизомеров.



1.9. Приведите структурные формулы изомерных дикарбонильных соединений состава $C_5H_8O_2$, имеющих разветвленный углеродный скелет. Назовите их по номенклатуре IUPAC. Укажите те из них, которые могут существовать в виде стереоизомеров.

1.10. Напишите структурные формулы следующих карбонильных соединений:

- 1) пропанон;
- 2) 4-пентен-2-он;
- 3) циклобутандион-1,3;
- 4) метаналь;
- 5) 2-бутеналь.

Для соединений 1, 4 и 5 приведите тривиальные названия.

1.11. Напишите структурные формулы карбонильных соединений, удовлетворяющих следующим требованиям:

- 1) $C_3H_4O_2$ — дикарбонильное соединение, имеющее две различные по типу карбонильные группы;
- 2) $C_3H_4O_2$ — дикарбонильное соединение, имеющее две одинаковые по типу карбонильные группы;
- 3) $C_9H_{18}O$ — кетон, имеющий максимальное количество метильных групп;
- 4) C_4H_6O — карбонильное соединение, имеющее в структуре два sp^3 -, один sp^2 - и один sp -гибридные атомы углерода;

5) C_5H_8O — кетон, существующий в виде геометрических изомеров.

Назовите их по номенклатуре IUPAC.

1.12. Приведите структурные формулы следующих карбонильных соединений:

- 1) ацетальдегид;
- 2) акролеин;
- 3) окись мезитила;
- 4) хлораль;
- 5) кротоновый альдегид.

Назовите их по номенклатуре IUPAC.

1.13. Приведите структурные формулы следующих карбонильных соединений:

- 1) кетен;
- 2) диацетил;
- 3) винилаллилкетон;
- 4) малоновый альдегид;
- 5) глиоксаль.

Назовите их по номенклатуре IUPAC.

1.14. Приведите названия по номенклатуре IUPAC и напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) диметилкетен;
- 2) ацетонилацетон;
- 3) ацетилацетон;
- 4) пивалиновый альдегид;
- 5) изомасляный альдегид.

1.15. Напишите структурные формулы следующих соединений:

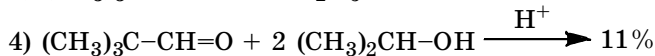
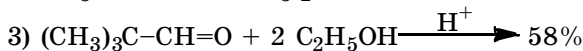
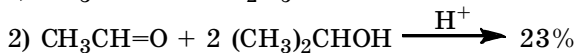
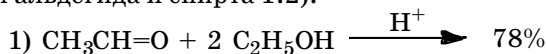
- 1) ди-*втор*-бутилкетон;
- 2) глицериновый альдегид;
- 3) *транс*-2-бутеналь;
- 4) 2,5-диметилциклопентанон;
- 5) метилмалоновый альдегид.

Для соединений 1, 2 и 5 приведите названия по номенклатуре IUPAC, а для соединения 3 — проекционную формулу.

2.

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

2.1. Напишите, какие ацетали образуются в следующих реакциях (молярные соотношения альдегида и спирта 1:2).



Объясните причину уменьшения выхода при переходе от соединения 1 к соединению 2 и от соединения 3 к соединению 4.

2.2. Расположите следующие карбонильные соединения в ряд по увеличению склонности к реакциям нуклеофильного присоединения, аргументируйте свой ответ:

- 1) ацетон;
- 2) пропаналь;
- 3) хлораль;
- 4) ди-*трет*-бутилкетон;
- 5) формальдегид.

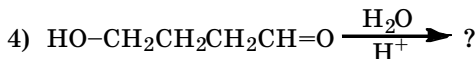
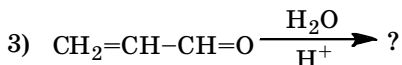
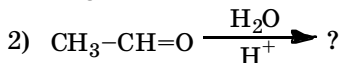
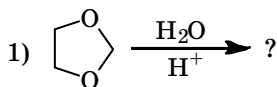
2.3. Сравните и объясните различную устойчивость гидратных форм следующих карбонильных соединений:

- 1) формальдегид и этаналь;
- 2) уксусный альдегид и хлораль;
- 3) ацетон и гексафторацетон;
- 4) глиоксаль и гидроксиуксусный альдегид;
- 5) янтарный альдегид и бутаналь.

2.4. Предложите химические способы, позволяющие различить следующие пары соединений:

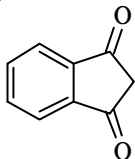
- 1) диметилуксусный альдегид и диэтиловый эфир;
- 2) валериановый альдегид и пентильовый спирт;
- 3) диэтилкетон и метилизопропилкетон;
- 4) метилвинилкетон и бутанон-2;
- 5) бутандион-2,3 и бутандиаль.

2.5. Ответьте, как подействует водный раствор кислоты на следующие соединения. Аргументируйте свой ответ.



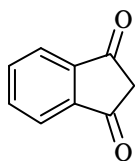
2.6. Укажите, какие карбонильные соединения наиболее енолизированы:

- 1) ацетилацетон;
- 2) этаналь;
- 3) бутандион-2,3;
- 4) гептадиен-1,6-дион-3,5;
- 5) бензоциклопентандион-1,3.

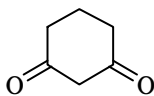


Напишите енольные формы, аргументируйте свой ответ.

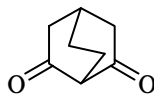
2.7. Расположите приведенные ниже соединения в порядке возрастания содержания енольной формы. Аргументируйте свой ответ.



A



B



C

2.8. Объясните изменение содержания енольной формы в зависимости от природы растворителя для ацетилаcetона:

- 1) в чистой жидкости — 80% ;
- 2) в растворе гексана — 92% ;
- 3) в водном растворе — 16% .

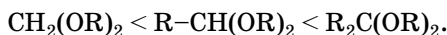
2.9. Приведите пример карбонильного соединения, обладающего следующими свойствами:

- 1) альдегида, не вступающего в альдольную конденсацию;
- 2) кетона, не дающего бисульфитное соединение;
- 3) альдегида, имеющего устойчивую гидратную форму;
- 4) кетона, дающего галоформную реакцию;
- 5) альдегида, способного полимеризоваться.

2.10. Предложите химические пробы, позволяющие различить следующие триады соединений:

- 1) ацетон; пропаналь и метилэтиловый эфир;
- 2) бутанон-2; пентанон-3 и изомасляный альдегид;
- 3) акролеин; пропаналь и пропиловый спирт;
- 4) 2,3-эпоксибутан; аллиловый спирт и метилвинилкетон.

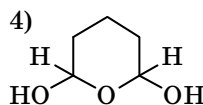
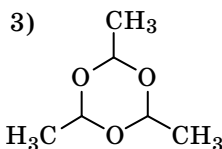
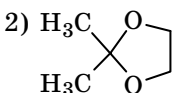
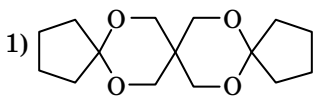
2.11. Объясните, почему легкость гидролиза ацеталей возрастает в следующем ряду:



2.12. Метилэтилкетон бромруется в присутствии кислого катализатора преимущественно в этильной части, а в присутствии щелочного катализатора — по метильной группе. Объясните эти факты.

2.13. При иодоформном окислении ацетона в уксусную кислоту иодуксусная кислота не образуется. Почему не происходит галогенирование по обеим сторонам от карбонильной группы?

2.14. Напишите, как относятся к действию водных кислот и щелочей следующие соединения:

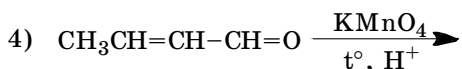
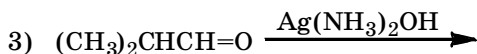
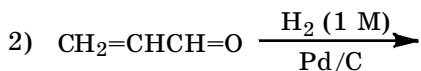
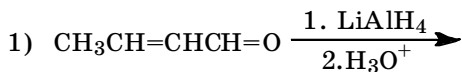


2.15. Объясните, почему действие безводных кислот приводит к образованию ацеталей, а действие водных кислот — к их гидролизу.

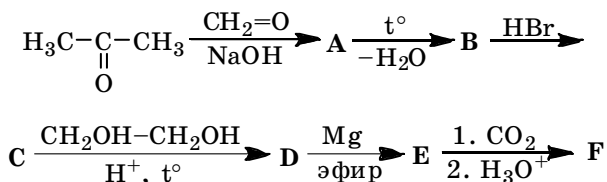
3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

3.1.

а) Закончите реакции:

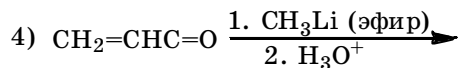
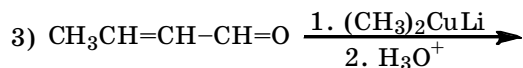
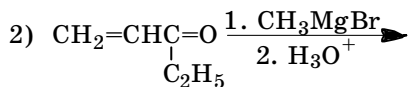
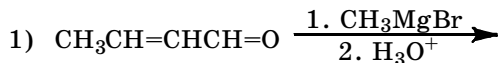


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит образование кетала.

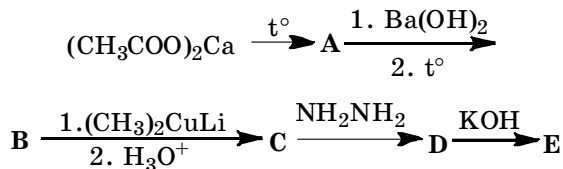


3.2.

а) Закончите реакции:

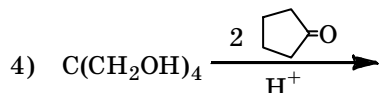
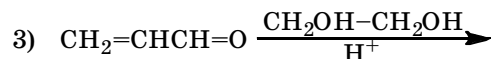
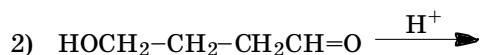
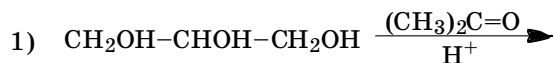


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит образование гидразона.

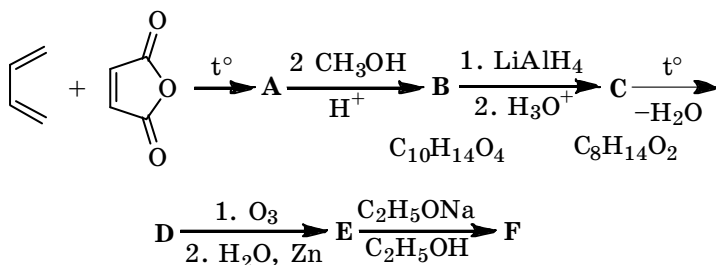


3.3.

а) Закончите реакции:

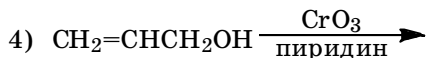
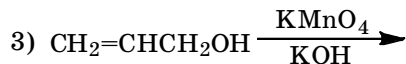
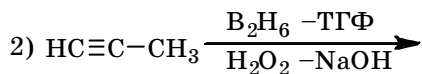
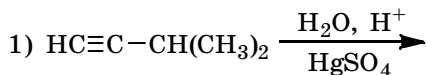


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит альдольно-кетоновая конденсация.

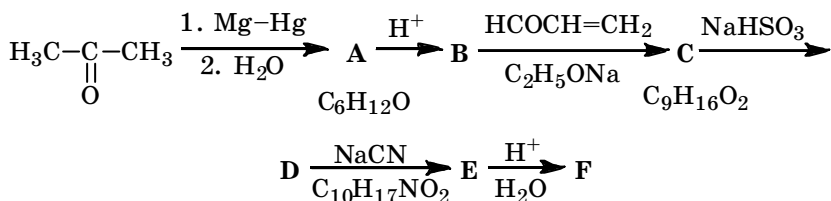


3.4.

а) Закончите реакции:

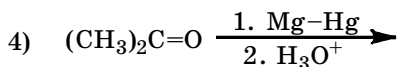
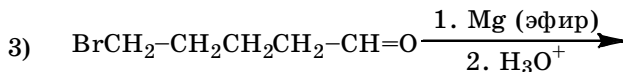
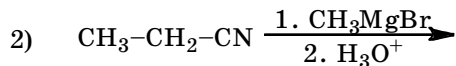
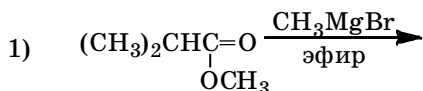


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция Михаэля.

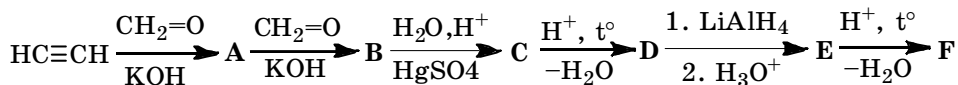


3.5.

а) Закончите реакции:

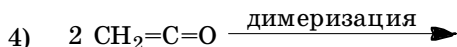
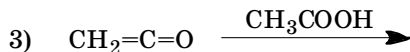
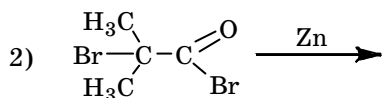


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция Фаворского.

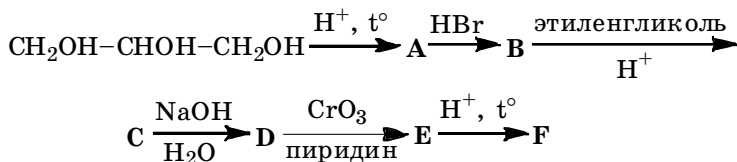


3.6.

а) Закончите реакции:

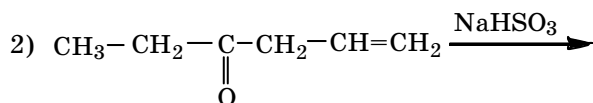
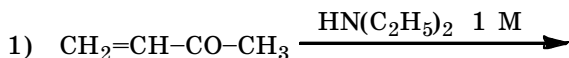


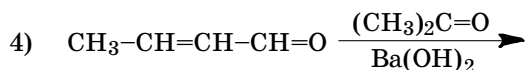
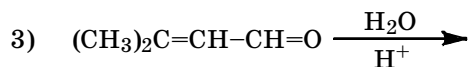
б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит образование ацеталь.



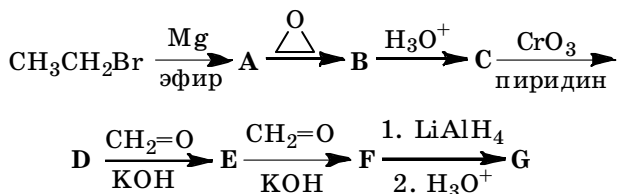
3.7.

а) Закончите реакции:



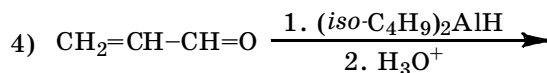
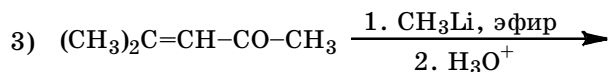
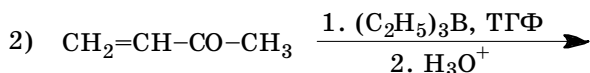
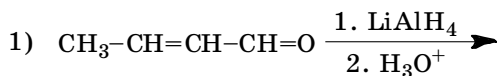


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит восстановление карбонильной группы.

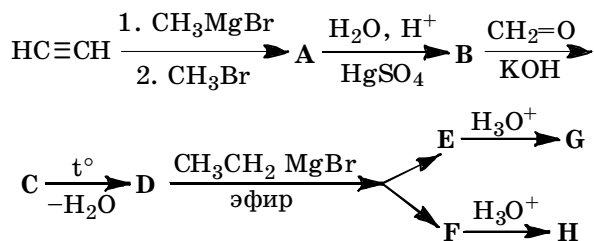


3.8.

а) Закончите реакции:

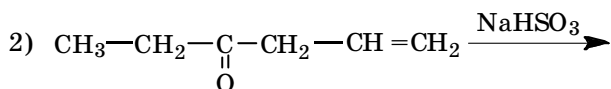
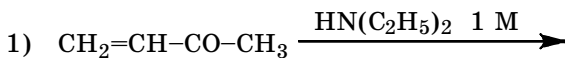


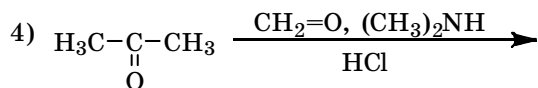
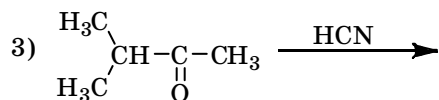
б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция Кучерова.



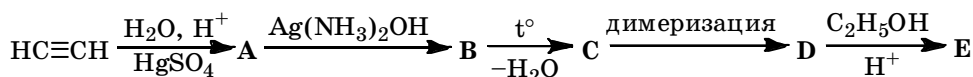
3.9.

а) Закончите реакции:



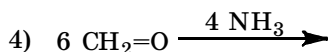
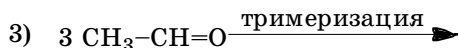
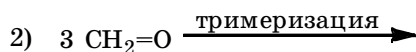


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит образование кетена.

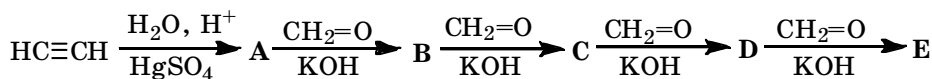


3.10.

а) Закончите реакции:

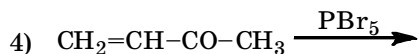
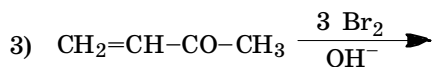
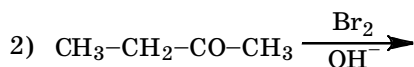
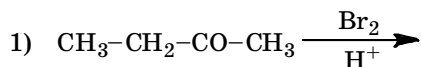


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция Канниццаро.

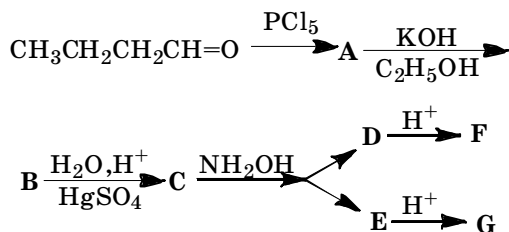


3.11.

а) Закончите реакции:

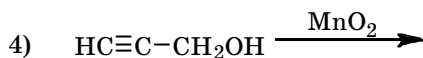
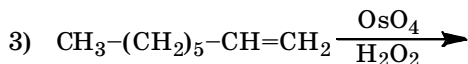
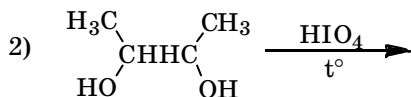
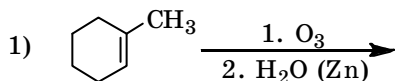


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит перегруппировка Бекмана.

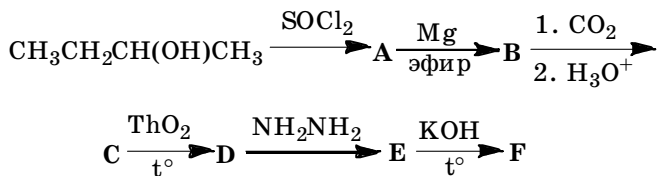


3.12.

а) Закончите реакции:

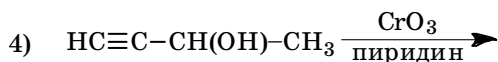
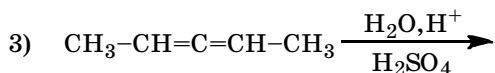
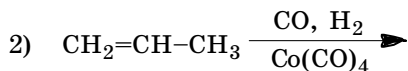
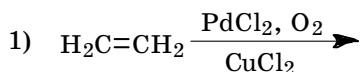


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит восстановление по Кижнеру — Вольфу.

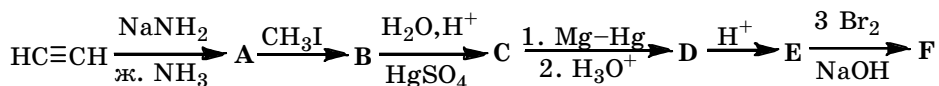


3.13.

а) Закончите реакции:

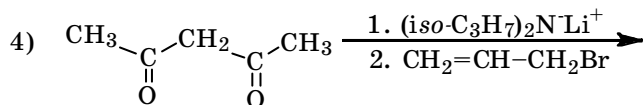
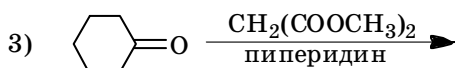
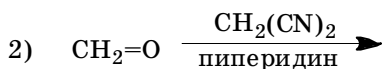
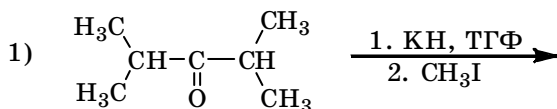


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит галоформное расщепление.

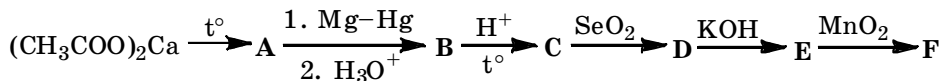


3.14.

а) Закончите реакции:

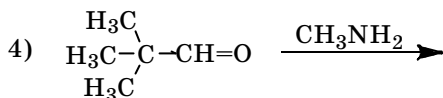
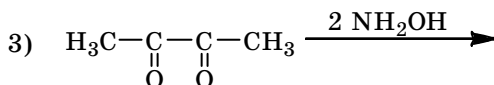
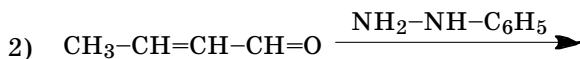
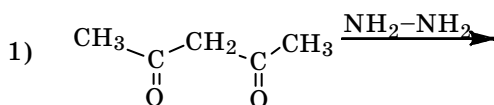


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция Канниццаро.

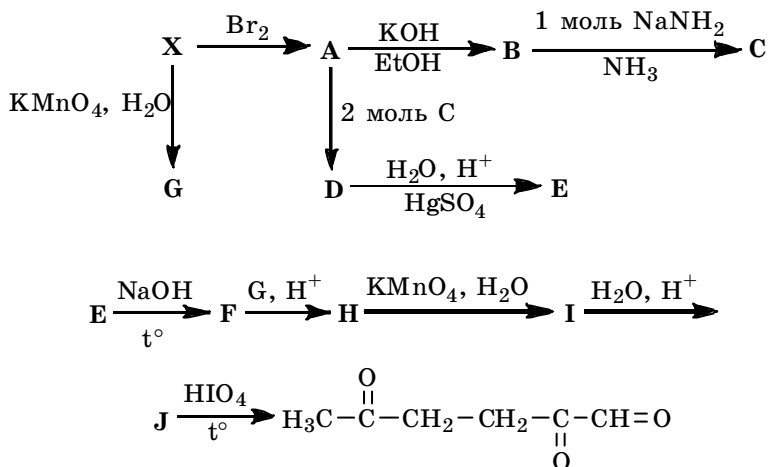


3.15.

а) Закончите реакции:

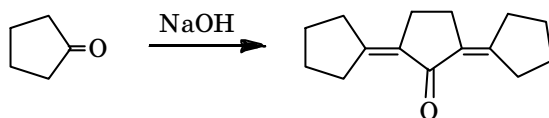


б) Выполните схему превращений, определите исходное вещество X по конечному продукту.

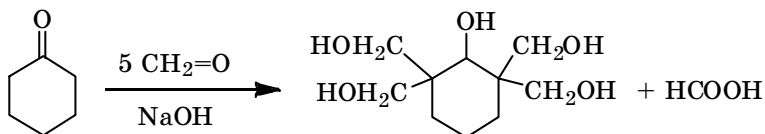


4. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

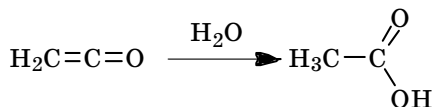
4.1. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



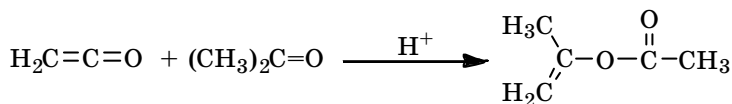
4.2. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



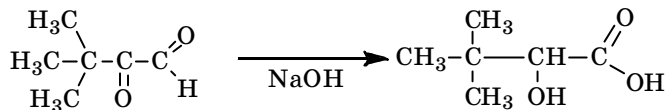
4.3. Кетен, взаимодействуя с водой, образует уксусную кислоту, приведите возможный механизм этой реакции:



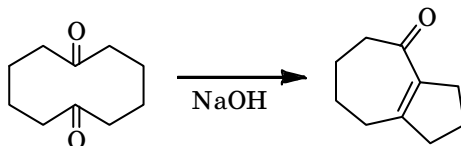
4.4. Кетен, реагируя с ацетоном, содержащим следы серной кислоты, превращается в изопропенилацетат. Напишите механизм этой реакции.



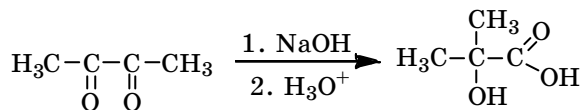
4.5. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



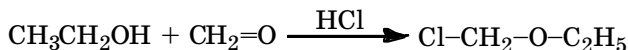
4.6. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



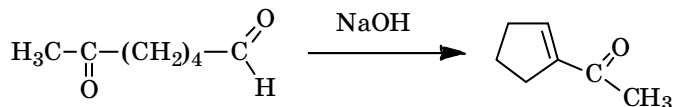
4.7. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



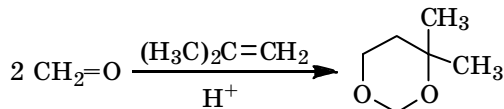
4.8. При пропускании сухого хлористого водорода через смесь формальдегида и спирта (1:1) образуется хлорметиловый эфир. Предложите механизм, объясняющий его образование:



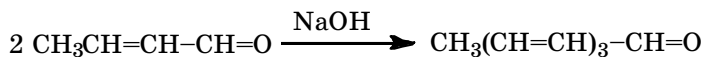
4.9. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



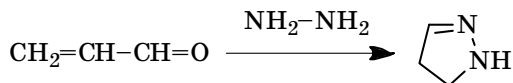
4.10. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



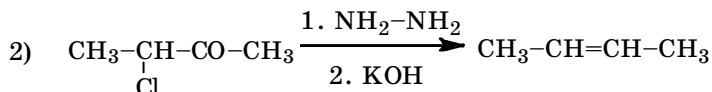
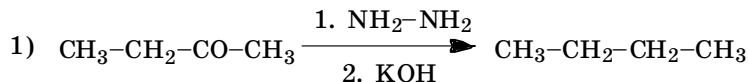
4.11. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



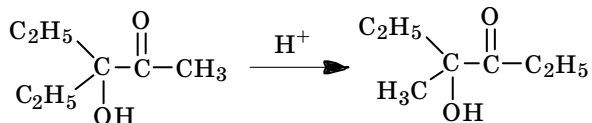
4.12. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



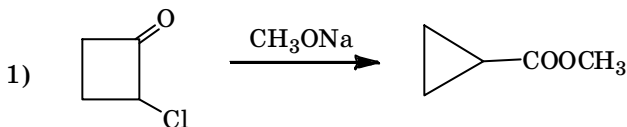
4.13. Восстановление карбонильных соединений по Кижнеру — Вольфу осуществляют путем получения гидразонов и последующего их нагревания с KOH (уравнение 1). Рассмотрите механизм последней стадии. Объясните, почему при восстановлении α -галогензамещенных карбонильных соединений образуются алкены (уравнение 2).



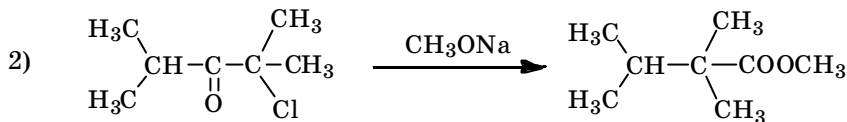
4.14. Предложите механизм перегруппировки β -гидроксикетона в кислой среде.



4.15. Рассмотрите механизм перегруппировки Фаворского на примере превращения, приведенного ниже (уравнение 1):



Используя представления о механизме перегруппировки Фаворского, объясните результат следующей реакции (уравнение 2):



5. ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

Все необходимые органические реагенты получать из исходного вещества.

5.1. Из пропаналя получите следующие соединения:

- 1) α -хлормасляную кислоту;
- 2) 2,2-дихлорпропан;
- 3) пентанон-3.

5.2. Из бутанона получите следующие соединения:

- 1) 2-бромбутан;
- 2) 3,4-диметилгександиол-3,4;
- 3) гексаметилбензол.

5.3. Из кротонового альдегида получите следующие соединения:

- 1) 1,1-дихлорбутан;
- 2) 2,4,6-октатриеналь;
- 3) бутен-2-ол-1.

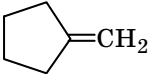
5.4. Получите из уксусного альдегида следующие соединения:

- 1) 1,1-дихлор-2,3-дибромбутан;
- 2) β -хлормасляную кислоту;
- 3) диизопропиламин.

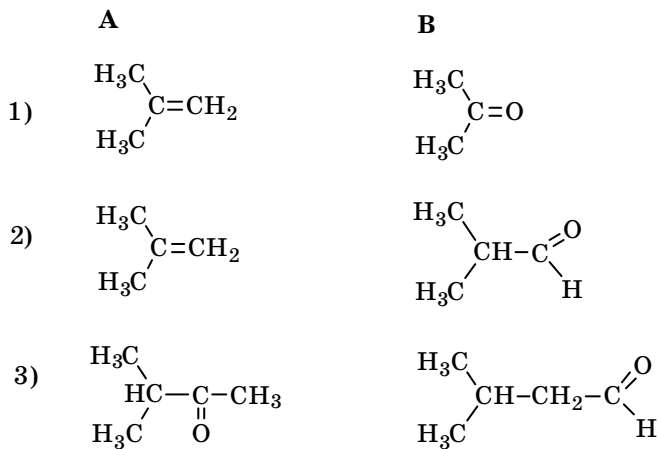
5.5. Получите из уксусного альдегида следующие соединения:

- 1) акролеин;
- 2) глицериновый альдегид;
- 3) глицерин.

5.6. Укажите, какие соединения в качестве карбонильной и метиленовой компонент кротоновой конденсации могут быть использованы для синтеза следующих соединений:

- 1) 4-метилпентен-1-он-3;
- 2) пентадиен-2,4-аль;
- 3) 

5.7. Предложите методы синтеза, позволяющие перейти от соединения А к соединению В, а также превратить соединение В в соединение А:



5.8. Каким образом можно превратить пропаналь в указанные ниже соединения:

- 1) кротоновую кислоту;
- 2) 2-метилпентен-2-овую кислоту;
- 3) метилпропилкетон.

5.9. Из бутанола получите следующие соединения:

- 1) пропионовую кислоту;
- 2) масляный альдегид;
- 3) 2-этилгексен-2-аль.

5.10. Пивалиновый альдегид превратите в следующие соединения:

- 1) ди-*трет*-бутилкетон;
- 2) неопентиловый спирт;
- 3) 2,2,5,5-тетрамилгексин-3.

5.11. Предложите способы синтеза следующих соединений из ацетона:

- 1) 4-метилпентен-3-он-2;
- 2) 2-метилпентанола-2;
- 3) 2-метилпентана.

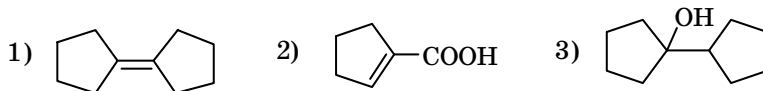
5.12. Получите из уксусного альдегида:

- 1) 2,3-дигидроксипентаналь;
- 2) кротоновую кислоту;
- 3) 2,3-дибромбутанол-1.

5.13. Предложите путь синтеза следующих соединений из ацетона:

- 1) 2-метилпентин-3-ол-2;
- 2) 3-метилбутен-3-он-2;
- 3) 1,1-диметоксипропан.

5.14. Предложите путь превращения циклопентанона в следующие соединения:



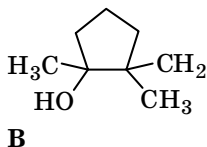
5.15. Предложите путь превращения пентанона-2 в следующие соединения:

- 1) пентандион-2,3;
- 2) масляную кислоту;
- 3) дипропилкетон.

6.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

6.1. Определите структуру карбонильного соединения **A** ($C_8H_{15}ClO$), которое при действии иода в щелочной среде образует желтый кристаллический осадок, а под действием магния в эфире и последующем гидролизе превращается в циклический спирт **B**.



6.2. Два газообразных соединения **A** и **B** (оба реагируют с реактивом Толленса) взаимодействуют друг с другом в соотношении 2:1 в присутствии KOH, образуя соединение **C** ($C_4H_6O_2$), которое обесцвечивает бромную воду, а при

исчерпывающем гидрировании и последующем нагревании с концентрированной H_2SO_4 превращается в ТГФ. Определите структуры соединений **A–C**, напишите уравнения всех указанных реакций.

6.3. Определите структуру соединения **A** ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$), которое реагирует с гидроксиламином и бисульфитом натрия, а при действии избытком брома в щелочной среде превращается в изомасляную кислоту.

6.4. Смесь кальциевых солей двух карбоновых кислот, являющихся ближайшими гомологами, при пиролизе образует смесь трех карбонильных соединений **A**, **B** и **C**.

Соединение **A** не дает реакции «серебряного зеркала», а при действии избытка иода в щелочной среде образует желтый кристаллический осадок.

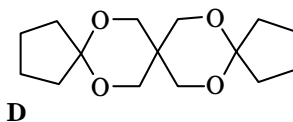
Соединение **B** реагирует с гидроксиламином, не дает галоформной реакции и реакции «серебряного зеркала», при действии LiAlH_4 и последующем нагревании с серной кислотой превращается в углеводород **D**, озонлиз которого в окислительных условиях приводит к образованию смеси исходных кислот.

Соединение **C** не дает реакции «серебряного зеркала», а при действии избытка иода в щелочной среде образует желтый кристаллический осадок. Определите структуры всех перечисленных соединений, напишите уравнения реакций.

6.5. Алкен **A** (C_6H_{12}) при восстановительном озонлизе образует смесь двух карбонильных соединений **B** и **C**. Эта смесь при нагревании в присутствии концентрированной щелочи превращается в муравьиную кислоту и неопентильовый спирт.

Определите структуры всех указанных соединений, напишите уравнения реакций.

6.6. Два карбонильных соединения **A** и **B** при нагревании в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ взаимодействуют друг с другом в соотношении 5:1, образуя продукт **C** и муравьиную кислоту. При взаимодействии соединения **C** с двухкратным избытком циклопентанона в присутствии кислоты образуется тетрациклическое производное **D**.



Определите структуры соединений **A–C**, напишите уравнения реакций.

6.7. Установите структуру соединения **A** ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$), которое дает положительную иодоформную пробу и может быть получено из алкена **B**, в структуре которого все атомы водорода химически эквивалентны, путем последовательно проведенного эпексидирования, гидролиза и перегруппировки в кислой среде.

6.8. Установите структуру соединения **A** ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), которое при взаимодействии с метилмагниййодидом выделяет метан, дает реакцию «серебряного зеркала», а при нагревании образует соединение **B** ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$), которое может быть получено путем кротоновой конденсации уксусного альдегида.

6.9. Два изомерных кетона **A** и **B** (с неразветвленной структурой) состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, образующиеся из алкина **C** (C_5H_8) по реакции Кучерова, обрабатывают

гидроксиламином. При этом кетон **A** дает только одно соединение **D**, а кетон **B** — два стереоизомерных продукта **E**₁ и **E**₂. Определите структуры всех соединений. Для соединений **E**₁ и **E**₂ напишите уравнение перегруппировки Бекмана.

6.10. Предложите возможную структуру соединения **A** (C_4H_7Cl), которое обесцвечивает бромную воду, легко гидролизруется водным раствором щелочи с образованием двух изомерных продуктов **B** и **C** (C_4H_8O). Если последние пропустить через раскаленную трубку с оксидом меди, образуются изомерные соединения **D** и **E**.

Изомер **D** дает галоформную реакцию, изомер **E** — вступает в реакцию «серебряного зеркала». Напишите все указанные реакции.

6.11. Установите структуру соединения **A** ($C_6H_{12}O_3$), которое не вступает в реакцию «серебряного зеркала» и не дает галоформной пробы. При нагревании с разбавленной кислотой образует единственный продукт **B** (C_2H_4O), дающий реакцию «серебряного зеркала».

6.12. Установите структуру соединения **A** ($C_4H_8O_2$), которое не вступает в реакцию «серебряного зеркала», устойчиво к действию водной щелочи, а при нагревании с разбавленной кислотой образует два соединения **B** и **C**, имеющих одинаковое количество атомов углерода. Соединение **B** дает галоформную реакцию и восстанавливает серебро при действии реактива Толленса, соединение **C** образует синий раствор при обработке гидроксидом меди. Напишите уравнения всех указанных реакций.

6.13. Установите структуру соединения **A** ($C_5H_{12}N_2$), которое получается при взаимодействии карбонильного соединения **B** с гидразином, а при сплавлении со щелочью образует углеводород **C**, фотохимическое монохлорирование которого дает только один изомер. Напишите уравнения всех реакций.

6.14. Определите структуру карбонильного соединения **A** (C_5H_8O), которое обесцвечивает бромную воду, не реагирует с реактивом Толленса, а при взаимодействии с метилмагнийбромидом превращается в смесь двух изомерных соединений **B** и **C**. Соединение **C** обесцвечивает бромную воду и реагирует с метилмагнийбромидом выделяя метан, соединение **B** не обесцвечивает бромную воду, при действии избытка иода в щелочной среде образует желтый кристаллический осадок. Напишите уравнения всех указанных реакций.

6.15. Соединение **A** (C_4H_8O) не дает реакции «серебряного зеркала», а при взаимодействии с винилацетиленом в присутствии KOH образует соединение **B** ($C_8H_{12}O$). Действие на **B** разбавленной серной кислоты в присутствии $HgSO_4$ приводит к образованию двух структурных изомеров **C** и **D**, каждое из которых существует в виде геометрических изомеров **C**₁, **C**₂ и **D**₁, **D**₂. Определите структуры всех перечисленных соединений. Напишите уравнения всех реакций.

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

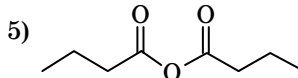
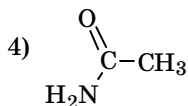
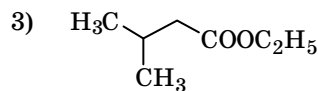
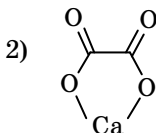
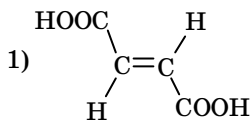
1. НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

1.1. Приведите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 1) малеиновой кислоты;
- 2) акриловой кислоты;
- 3) диэтилмалоната;
- 4) ацетонитрила;
- 5) N-этилацетамида.

Для кислот 1 и 2 напишите названия по номенклатуре IUPAC.

1.2. Напишите названия кислот и их функциональных производных, структуры которых приведены ниже:



Для соединений 1, 2 и 5 приведите тривиальные названия и названия по систематической номенклатуре.

1.3. Приведите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 1) метилантарная кислота;
- 2) β-хлорпропионовая кислота;
- 3) моноэтиловый эфир щавелевой кислоты;
- 4) динитрил малоновой кислоты;
- 5) оксалат кальция.

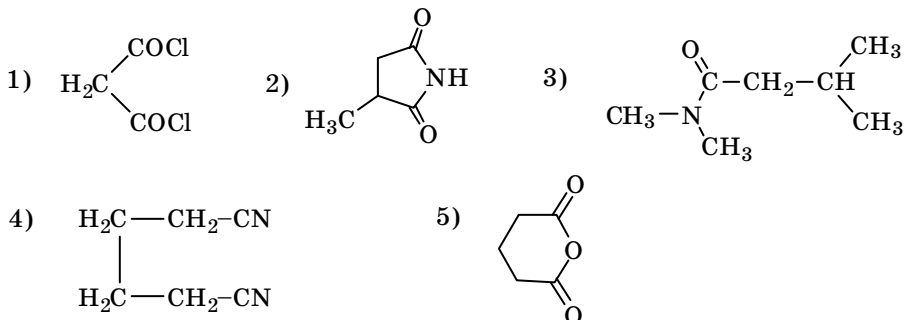
1.4. Приведите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 1) адипиновая кислота;
- 2) сукцинимид;

- 3) глутаровый ангидрид;
- 4) циклогексилацетат;
- 5) хлорангидрид цикlopentanкарбоновой кислоты.

Для соединений 1 и 4 приведите названия по систематической номенклатуре.

1.5. Назовите следующие соединения:



1.6. Приведите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 1) диэтилмалоновая кислота;
- 2) α-метилглутаровая кислота;
- 3) кислый янтарнокислый натрий;
- 4) гександиовая-1,6-кислота;
- 5) амид кротоновой кислоты.

Для соединений 1 и 2 приведите названия по систематической номенклатуре.

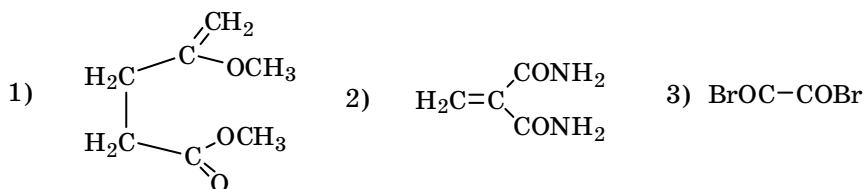
1.7. Приведите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

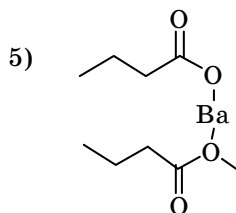
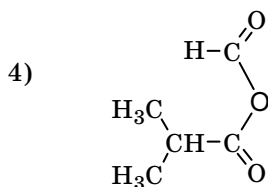
- 1) фумаровая кислота;
- 2) олеат натрия;
- 3) метилметакрилат;
- 4) акрилонитрил;
- 5) бромангидрид винилуксусной кислоты.

1.8. Приведите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 1) цикlopentилформиат;
- 2) пальмитиновая кислота;
- 3) стеарат натрия;
- 4) пропионитрил;
- 5) хлористый бутирил.

1.9. Напишите названия кислот и их функциональных производных, структуры которых приведены ниже:





1.10. Приведите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 1) триолеат глицерина;
- 2) олеилстеарат;
- 3) ацетамид;
- 4) ангидрид изомасляной кислоты;
- 5) бутиндиовая кислота.

1.11. Приведите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 1) этилакрилат;
- 2) хлорангидрид кротоновой кислоты;
- 3) малеиновый ангидрид;
- 4) изопропил-2-фторбутаноат;
- 5) бутиронитрил.

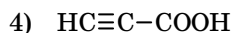
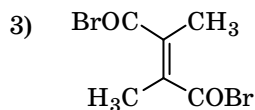
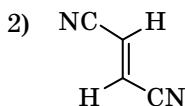
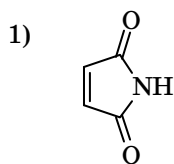
1.12. Приведите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 1) диацетат этиленгликоля;
- 2) фторангидрид трифторуксусной кислоты;
- 3) N,N-диметилформамид;
- 4) 3-хлорпропилацетат;
- 5) ангидрид капроновой кислоты.

1.13. Приведите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 1) триэтилортоформиат;
- 2) диметилноксидат;
- 3) олеат калия;
- 4) этилфумаровая кислота;
- 5) пивалоилхлорид.

1.14. Напишите названия кислот и их функциональных производных, структуры которых приведены ниже:



1.15. Представьте структурные формулы функциональных производных карбоновых кислот, соответствующие следующему составу:

- 1) C_3H_5OBr ;
- 2) $C_4H_2O_3$;
- 3) C_2H_5NO ;
- 4) $C_4H_8O_2$;
- 5) C_3H_5N .

2.

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

2.1. Укажите, какие конденсирующие агенты основного характера применяются для проведения сложноэфирной конденсации:

- 1) NaN ;
- 2) C_2H_5OH ;
- 3) $NaNH_2$;
- 4) NH_3 ;
- 5) C_2H_5ONa .

Расположите их по силе конденсирующего действия.

2.2. Объясните повышение кислотности в ряду следующих кислот:

- 1) пропионовая ($pK_a = 4,87$);
- 2) акриловая ($pK_a = 4,26$);
- 3) пропиоловая ($pK_a = 1,84$).

2.3. Объясните изменения первой и второй констант кислотности щавелевой кислоты ($pK_{a1} = 3,5$; $pK_{a2} = 5,3$) по сравнению с константой кислотности уксусной кислоты ($pK_a = 4,76$).

2.4. Объясните различия первой и второй констант кислотности фумаровой ($pK_{a1} = 3,02$; $pK_{a2} = 4,38$) и малеиновой кислот ($pK_{a1} = 1,92$; $pK_{a2} = 6,23$).

2.5. Расположите по увеличению кислотности следующие кислоты:

- 1) хлоруксусная;
- 2) уксусная;
- 3) гликолевая.

Аргументируйте свой ответ.

2.6. Отнесите следующие значения pK_a к соответствующим кислотам:

- | | |
|----------|-------------------|
| 1) 2,60; | а) уксусная; |
| 2) 4,76; | б) акриловая; |
| 3) 4,26; | в) пентен-3-овая; |
| 4) 4,51; | г) пропионовая; |
| 5) 1,84. | д) бутин-2-овая. |

2.7. Укажите наиболее сильную кислоту в каждой паре соединений:

- 1) $(CH_3)_3C-CH_2COOH$ и $(CH_3)_3N^+-CH_2COOH$;
- 2) CH_3CH_2COOH и $CH_3CH(OH)COOH$;
- 3) CH_3-CH_2-COOH и $CH_2=CH-COOH$;
- 4) $Cl-CH_2CH_2CH_2COOH$ и $CH_3CH_2CH(Cl)COOH$.

2.8. В каждой из следующих пар анионов определите, какой является более сильным основанием:

- 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ и CH_3COO^- ;
- 2) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COO}^-$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$;
- 3) $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{COO}^-$;
- 4) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COO}^-$ и $\text{CCl}_3-\text{COO}^-$.

2.9. Покажите, как ведут себя при нагревании малоновая, глутаровая и адипиновая кислоты. Объясните различия.

2.10. Расположите приведенные ниже кислоты по возрастанию реакционной способности в реакции этерификации с метанолом. Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции:

- 1) пивалиновая;
- 2) муравьиная;
- 3) пропионовая;
- 4) изомасляная.

2.11. Расположите по возрастанию легкости гидролиза следующие соединения:

- 1) ацетамид;
- 2) хлористый ацетил;
- 3) этилацетат;
- 4) уксусный ангидрид.

Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции.

2.12. Расположите по возрастанию легкости щелочного гидролиза следующие эфиры:

- 1) метилформиат;
- 2) *трет*-бутилформиат;
- 3) этилформиат;
- 4) изопропилформиат.

2.13. Для каждой пары соединений укажите то, которое легче подвергается гидролизу в щелочной среде:

- 1) моноэтилоксалат и диэтилоксалат;
- 2) метилацетат и метилметоксиацетат;
- 3) метилпропионат и метилпируват.

Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции.

2.14. Расположите следующие карбоновые кислоты по легкости декарбоксилирования:

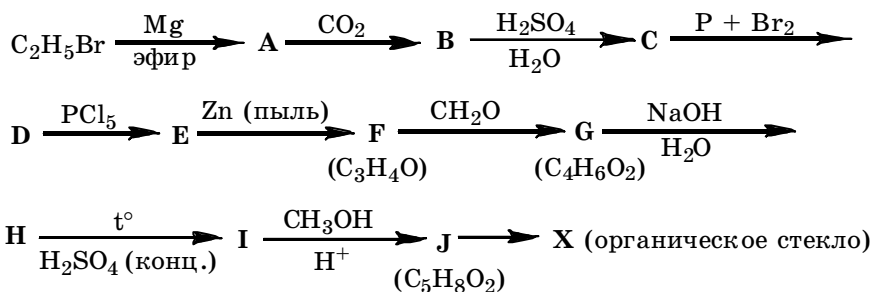
- 1) уксусная кислота;
- 2) нитроуксусная кислота;
- 3) малоновая кислота;
- 4) адипиновая кислота.

2.15. Объясните, почему кротоновая кислота легко подвергается декарбоксилированию, а 4,4-диметилпентен-2-овая кислота не декарбоксилируется даже при сильном нагревании.

3.

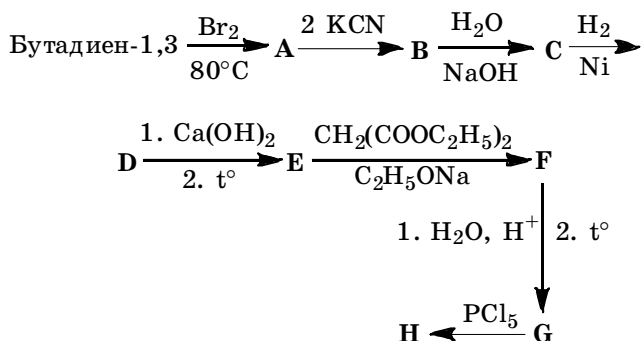
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

3.1. Вещество **J**, широко используемое для получения органического стекла **X**, может быть получено по следующей схеме превращений:



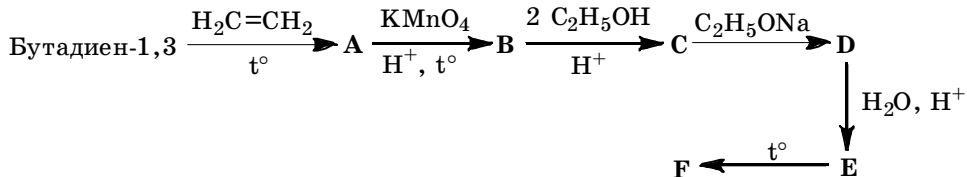
Укажите, к какому типу функциональных производных карбоновых кислот относится соединение **J**, назовите его.

3.2. Выполните схему превращений:



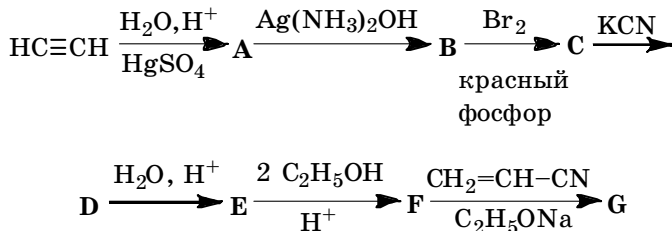
Укажите, к какому типу функциональных производных карбоновых кислот относится соединение **H**, назовите его.

3.3. Выполните схему превращений:



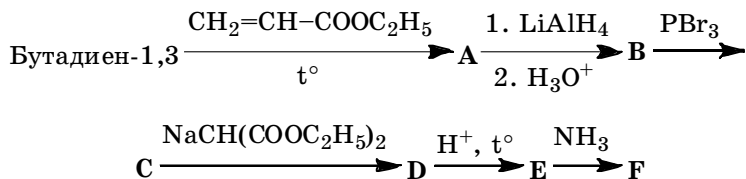
Укажите, к какому типу функциональных производных карбоновых кислот относится соединение **C**, назовите его.

3.4. Выполните схему превращений:



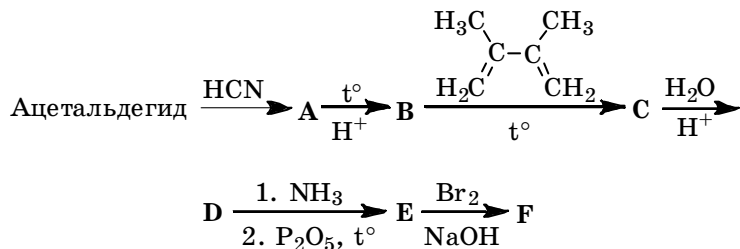
Укажите, к какому типу функциональных производных карбоновых кислот относится соединение **F**, назовите его.

3.5. Выполните схему превращений:



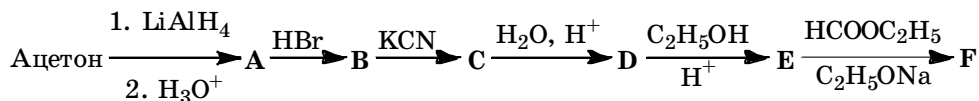
Укажите, к какому типу функциональных производных карбоновых кислот относится соединение F, назовите его.

3.6. Выполните схему превращений:



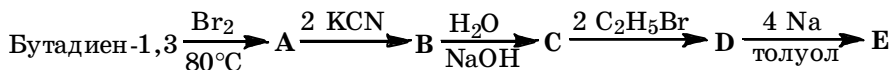
Укажите реакцию Гофмана, напишите ее механизм.

3.7. Выполните схему превращений:



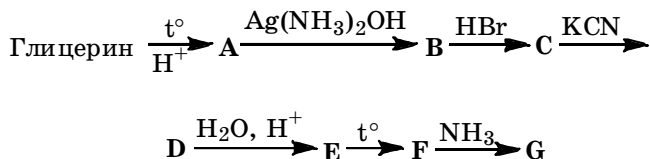
Укажите реакцию Клайзена, приведите ее механизм.

3.8. Выполните схему превращений:



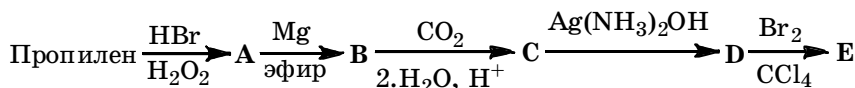
Укажите реакцию ацилоиновой конденсации, приведите ее механизм.

3.9. Выполните схему превращений:



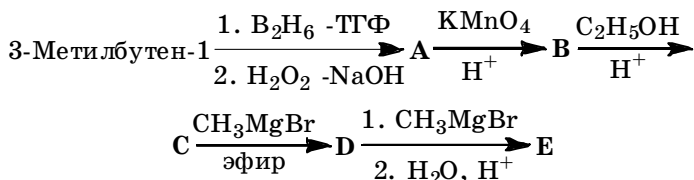
Укажите, к какому типу функциональных производных карбоновых кислот относится соединение G, назовите его.

3.10. Выполните схему превращений:



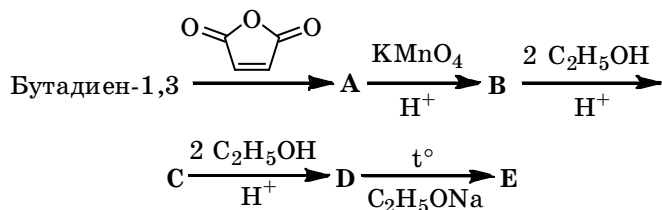
Укажите реакцию Бородина — Хундиккера, напишите ее механизм.

3.11. Выполните схему превращений:



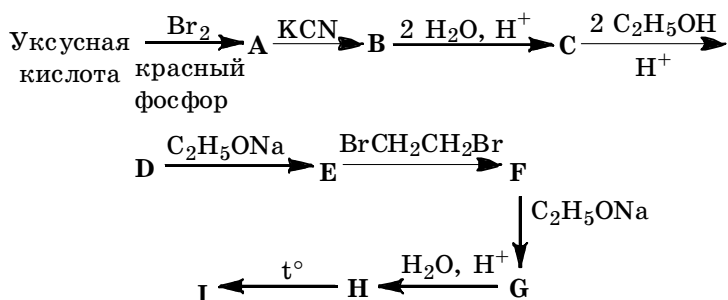
Укажите, к какому типу функциональных производных карбоновых кислот относится соединение С, назовите его.

3.12. Выполните схему превращений:



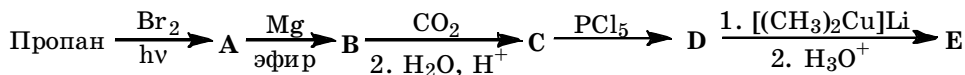
Укажите реакцию Дикмана, приведите ее механизм.

3.13. Выполните схему превращений:



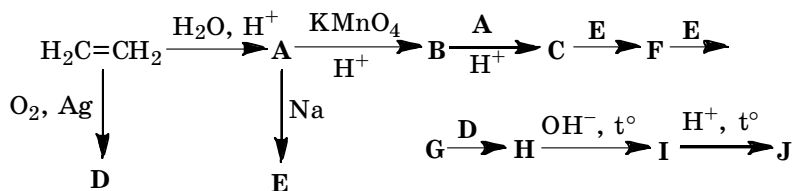
Укажите, к какому типу функциональных производных карбоновых кислот относится соединение D, назовите его.

3.14. Выполните схему превращений:



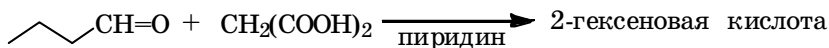
Укажите, к какому типу функциональных производных карбоновых кислот относится соединение D, назовите его.

3.15. Выполните схему превращений. Укажите, к какому типу функциональных производных карбоновых кислот относится соединение J. Укажите, на какой стадии происходит сложноэфирная конденсация Кляйзена.

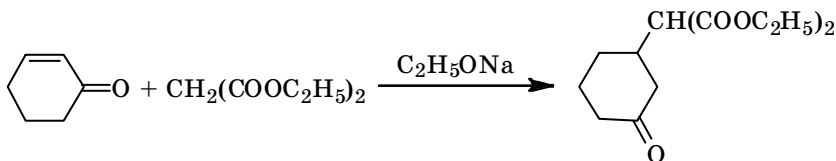


4. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

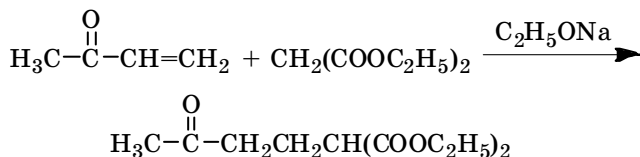
4.1. Приведите механизм следующей реакции:



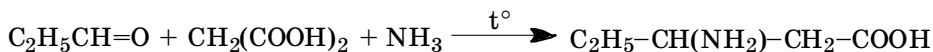
4.2. Напишите механизм данной реакции. Приведите ее именное название.



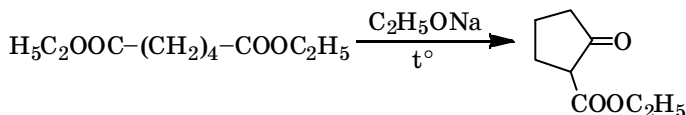
4.3. Приведите механизм данного превращения. Укажите именное название реакции.



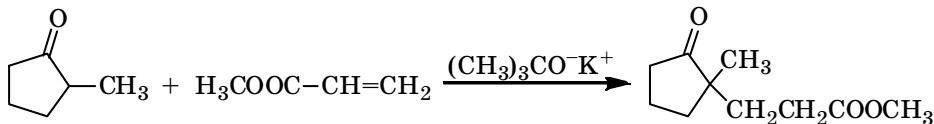
4.4. Приведите механизм данного превращения:



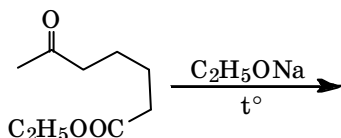
4.5. Назовите приведенную ниже реакцию, напишите ее механизм.



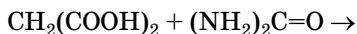
4.6. Назовите приведенную ниже реакцию, напишите ее механизм.



4.7. Закончите реакцию. Предложите ее механизм.

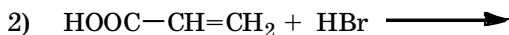
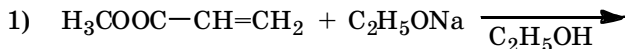


4.8. Закончите реакцию получения барбитуровой кислоты — основы для целой серии успокоительных средств — барбитуратов. Предложите ее механизм.

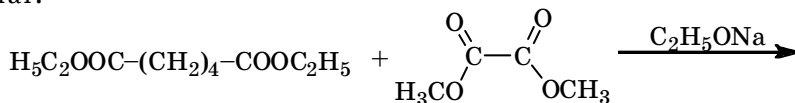


4.9. Опишите механизм кислого и щелочного гидролиза пропилацетата. Объясните, почему щелочной гидролиз является необратимым.

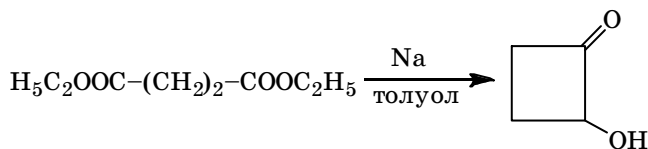
4.10. Закончите следующие реакции, предложите механизм, объясняющий результат.



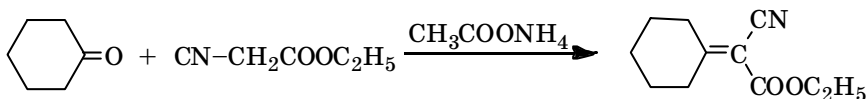
4.11. Закончите реакцию, назовите ее, предложите механизм, объясняющий результат.



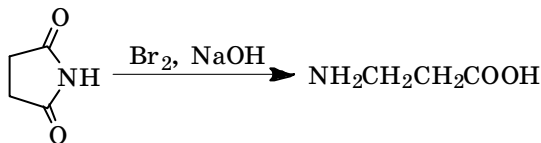
4.12. Назовите приведенную ниже реакцию. Предположите ее механизм.



4.13. Назовите приведенную ниже реакцию. Предположите ее механизм.

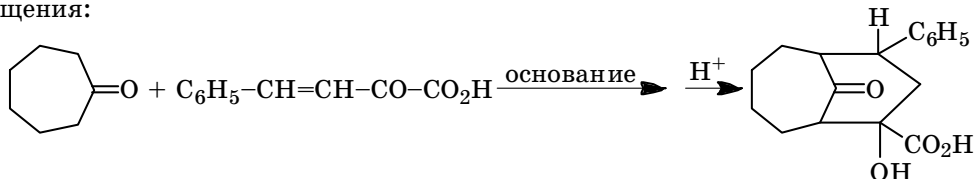


4.14. Назовите приведенную ниже реакцию. Предположите ее механизм.



Подсказка! Сукцинимид сначала гидролизруется до моноамида фталевой кислоты.

4.15. Предложите механизм, объясняющий результат следующего превращения:



5. ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

5.1. Получите из пропановой кислоты следующие соединения:

- 1) 3,4-диэтилгексадиен-2,4;
- 2) 3,4-диэтилгександиол-3,4;
- 3) 2-метилпентанон-3-овую кислоту.

- 5.2.** Получите из пропанола следующие соединения:
- 1) масляную кислоту;
 - 2) амид изомасляной кислоты;
 - 3) изопропилпропионат.
- 5.3.** Предложите схемы следующих превращений:
- 1) хлористого метилена в малоновую кислоту;
 - 2) хлороформа в ортоэтилформиат;
 - 3) 1,2-дибромэтана в циклопропанкарбоновую кислоту.
- 5.4.** Получите из ацетона следующие соединения:
- 1) глутаровый ангидрид;
 - 2) метакриловую кислоту;
 - 3) изопропилацетат.
- 5.5.** Предложите пути превращения бутена-1 в следующие соединения:
- 1) валериановую кислоту;
 - 2) бутин-2-овую кислоту;
 - 3) ангидрид пропионовой кислоты.
- 5.6.** Получите из ацетиленовых соединений следующие соединения:
- 1) ацетилендикарбоновую кислоту;
 - 2) этиловый эфир бутин-2-овой кислоты;
 - 3) метиловый эфир β -хлормасляной кислоты.
- 5.7.** Предложите пути превращения метилвинилкетона в следующие соединения:
- 1) акриловую кислоту;
 - 2) сукцинимид;
 - 3) малоновый эфир.
- 5.8.** Покажите пути синтеза следующих соединений из этиленгликоля:
- 1) диметилосалятата;
 - 2) сукцинимид;
 - 3) β -гидроксимасляной кислоты.
- 5.9.** Из пропиена синтезируйте следующие соединения:
- 1) 3,4-дигидроксипропановую кислоту;
 - 2) хлорангидрид кротоновой кислоты;
 - 3) 3-оксо-2-метилпентановую кислоту.
- 5.10.** Покажите, каким путем можно синтезировать из пропиена следующие соединения:
- 1) малоновый эфир;
 - 2) бутин-2-овую кислоту;
 - 3) этиловый эфир кротоновой кислоты.
- 5.11.** Из уксусной кислоты синтезируйте следующие соединения:
- 1) пропандиол-1,3;
 - 2) этиловый эфир ацетоуксусной кислоты;
 - 3) амид пропионовой кислоты.
- 5.12.** Синтезируйте из ацетальдегида следующие вещества:
- 1) этиловый эфир бутин-2-овой кислоты;
 - 2) этилакрилат;
 - 3) ангидрид янтарной кислоты.

5.13. Синтезируйте следующие вещества из циклогексена:

- 1) адипиновую кислоту;
- 2) циклопентанон;
- 3) 1,4-диаминобутан.

5.14. Предложите пути превращения пропилпропионата в следующие соединения:

- 1) этилпропилкетон;
- 2) 3-оксо-2-метилпентановую кислоту;
- 3) 3-хлор-2-метилпентановую кислоту.

5.15. Предложите пути превращения 1,2-дибромэтана в следующие соединения:

- 1) сукцинимид;
- 2) акрилонитрил;
- 3) диметилвый эфир янтарной кислоты.

6.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

6.1. Карбоновая кислота **A** общей формулы $C_5H_8O_2$ существует в виде двух геометрических изомеров **B** и **C**. При гидрировании этих двух веществ образуется рацемическая карбоновая кислота **D**. Каково строение **A**, **B** и **C**? Приведите проекционные формулы Фишера для энантиомеров, которые можно выделить из образующегося при гидрировании рацемата. Напишите уравнения всех реакций.

6.2. При окислении углеводорода **A** (C_6H_{10}) бихроматом калия в кислой среде получен единственный продукт окисления — дикарбоновая кислота **B**, которая при нагревании в присутствии оксида тория ThO_2 выделяет воду и некоторое газообразное вещество **C**, превращаясь в соединение **D**. Напишите структуру исходного углеводорода и уравнения всех реакций.

6.3. Вещество **A** ($C_6H_8O_4$) обесцвечивает бромную воду, при озонолизе дает только пировиноградную кислоту, а при нагревании превращается в соединение **B** ($C_6H_6O_3$). Определите строение соединений **A** и **B**, напишите уравнения всех перечисленных реакций.

6.4. Вещество **A** (C_3O_2) легко гидролизуеться, превращаясь в соединение **B** ($C_3H_4O_4$). Соединение **B** взаимодействует с двумя эквивалентами $NaOH$, образуя вещество **C** ($C_3H_2O_4Na_2$). При нагревании и последующем подкислении **C** превращается в соединение **D** ($C_2H_4O_2$), которое взаимодействует с одним эквивалентом $NaOH$. Определите структуры соединений **A–D**. Напишите уравнения приведенных реакций.

6.5. Два изомерных соединения **A** и **B**, состава $C_4H_6O_2$, обесцвечивают бромную воду, не растворяются ни в кислотах, ни в щелочах. При нагревании с водой каждое из них образует по два соединения: **A**₁ и **A**₂ образуются из вещества **A**; **B**₁ и **B**₂ — из вещества **B**.

Вещество **A**₁ реагирует с раствором соды, выделяя газ, и не обесцвечивает бромную воду; вещество **A**₂ также не обесцвечивает бромную воду, дает реакцию «серебряного зеркала», превращаясь в вещество **A**₁.

Вещество **B**₁ обесцвечивает бромную воду и реагирует с раствором соды с выделением газа; вещество **B**₂ реагирует с металлическим натрием, но не взаимодействует с раствором соды.

Определите структуры всех указанных соединений. Напишите уравнения перечисленных реакций.

Подсказка! Структуры циклического строения не рассматривать.

6.6. Два соединения **A** и **B**, состав которых отвечает молекулярной формуле $C_4H_6O_2$, обесцвечивают бромную воду, не растворяются ни в кислотах, ни в щелочах. При нагревании с водой каждое из них образует по два соединения: **A**₁ и **A**₂ образуются из вещества **A**, а из вещества **B** образуются **A**₁ и **B**₁.

Вещество **A**₁ реагирует с раствором соды с выделением газа и дает реакцию «серебряного зеркала»; вещество **A**₂ обесцвечивает бромную воду, легко реагирует с реактивом Лукаса, взаимодействует с металлическим натрием, выделяя газ.

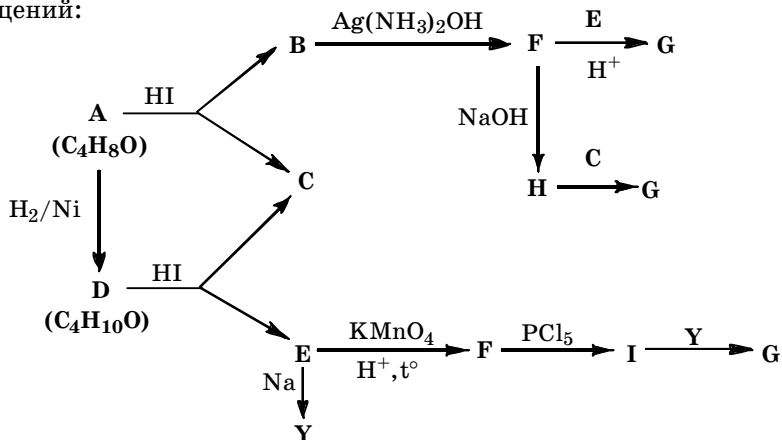
Вещество **B**₁ не реагирует с реактивом Толленса, не обесцвечивает бромную воду, а с избытком иода в щелочной среде образует желтый осадок со специфическим запахом.

Определите структуры всех указанных соединений. Напишите уравнения перечисленных реакций.

Подсказка! Структуры циклического строения не рассматривать.

6.7. Соединение **A** ($C_3H_6O_2$) не растворяется в водной щелочи, а при действии реактива Толленса дает реакцию «серебряного зеркала». Взаимодействие соединения **A** с двукратным избытком пропилмагнийбромида и последующая обработка разбавленной кислотой приводит к соединению **B** ($C_7H_{16}O$), которое при нагревании с концентрированной серной кислотой образует единственный продукт **C** (C_7H_{14}). При озоноллизе в отсутствие восстановителя соединение **C** дает смесь пропионовой и масляной кислот. Определите структуру соединений **A–C**, напишите уравнения всех перечисленных реакций.

6.8. Определите структуры всех соединений (**A–Y**) в предложенной схеме превращений:



6.9. Определите структуры двух изомерных соединений **A** и **B** состава $C_6H_{10}O_4$, не растворяющихся в водной щелочи, но при нагревании в этом растворе и последующем подкислении образующих по два продукта: из соединения **A** — продукты **C** и **D**, а из соединения **B** — продукты **E** и **F**. Как продукт **C** (C_2H_6O), так и продукт **E** (CH_4O) взаимодействуют с металлическим натрием с выделением газообразного вещества. Продукт **D**, образующийся из соединения **A**, проявляет кислые свойства и обесцвечивает при нагревании водный раствор перманганата калия. Образующийся из соединения **B** продукт **F** также проявляет кислые свойства, а при нагревании превращается в соединение **G** ($C_4H_4O_3$), не дающее кислой реакции на лакмус. Определите структуры всех соединений **A–G**. Приведите схемы всех указанных реакций.

6.10. Определите структуру соединения **A** ($C_4H_2O_3$), которое не обнаруживает кислой реакции на лакмус, а при нагревании с бутадиеном-1,3 и последующем окислении образовавшегося продукта **B** ($C_8H_8O_3$) раствором перманганата калия в кислой среде превращается в 3,4-дикарбоксигександиовую кислоту. Приведите схемы всех указанных реакций.

6.11. Определите структуру соединения **A** ($C_4H_6O_2$), которое обесцвечивает бромную воду, реагирует с раствором соды, выделяя газ, а при нагревании изомеризуется в соединение **B**, которое не обесцвечивает бромной воды и не растворяется в щелочи. При кипячении с водной щелочью и последующем подкислении соединение **B** превращается в соединение **C** ($C_4H_8O_3$), которое взаимодействует с метилмагниййодидом с выделением двух молей метана. Приведите схемы всех указанных реакций.

6.12. Установите формулу соединения **A** ($C_4H_8O_2$), обладающего следующими свойствами:

1) реагирует с водным раствором карбоната натрия с выделением газообразного вещества;

2) при сплавлении со щелочью образует пропан;

3) при взаимодействии с $Ca(OH)_2$ дает соединение $C_8H_{14}O_4Ca$, при пиролизе которого получается диизопропилкетон.

Приведите схемы всех указанных реакций.

6.13. Соединение **A** ($C_5H_8O_4$) обладает кислыми свойствами, образуя при взаимодействии с $NaOH$ соединение **B** ($C_5H_6O_4Na_2$). Электролиз водного раствора соединения **B** приводит к образованию циклопропана. Установите структуру **A**, приведите схемы всех указанных реакций.

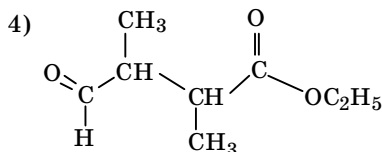
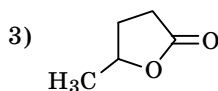
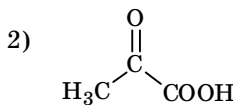
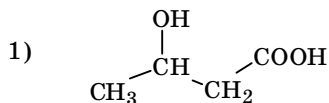
6.14. Определите структуру соединения **A** ($C_7H_{11}O_4Br$), если оно не обнаруживает кислых свойств, а при действии этилата натрия в спирте превращается в соединение **B** ($C_7H_{10}O_4$), последнее при нагревании в водном растворе кислоты образует циклопропанкарбоновую кислоту. Приведите схемы всех указанных реакций.

6.15. Определите структуру соединения **A** ($C_4H_6O_4$), которое не обнаруживает кислотных свойств, при нагревании с водным раствором кислоты образует два продукта **B** и **C** в соотношении 1:2. Соединение **B** растворяется в водной щелочи, а при нагревании разлагается с образованием двух газообразных продуктов и воды.

ОКСИ- И ОКСОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

1. НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

1.1. Назовите следующие соединения:



Укажите среди них те, которые могут быть оптически активными. Изобразите их в виде проекционных формул.

1.2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

1) молочной кислоты;

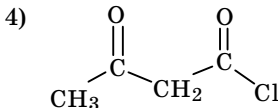
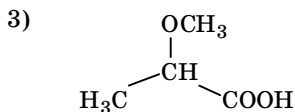
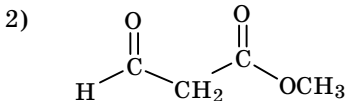
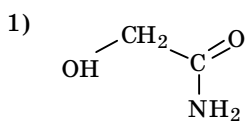
2) винной кислоты;

3) оксима пировиноградной кислоты;

4) метилового эфира глиоксиловой кислоты.

Укажите среди них те, которые могут быть оптически активными, изобразите их в виде проекционных формул.

1.3. Назовите следующие соединения:



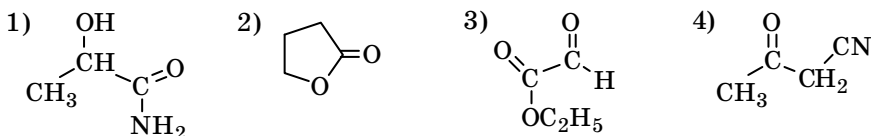
Укажите соединение с асимметрическим атомом. Приведите проекционные формулы его энантиомеров. Укажите абсолютную конфигурацию асимметрического центра.

1.4. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) амида β-оксимасляной кислоты;
- 2) γ-валеролактона;
- 3) нитрила пировиноградной кислоты;
- 4) оксима левулиновой кислоты.

Укажите соединение с асимметрическим атомом углерода, изобразите стереоизомеры в виде проекций Фишера, укажите абсолютную конфигурацию асимметрических центров.

1.5. Назовите следующие соединения:



Укажите соединение с асимметрическим атомом углерода, изобразите его стереоизомеры с помощью проекционных формул, укажите абсолютную конфигурацию асимметрических атомов.

1.6. Приведите структурные формулы следующих соединений:

- 1) формилуксусной кислоты;
- 2) α,α-диметил-γ-кетовалериановой кислоты;
- 3) амида молочной кислоты;
- 4) диметилового эфира яблочной кислоты.

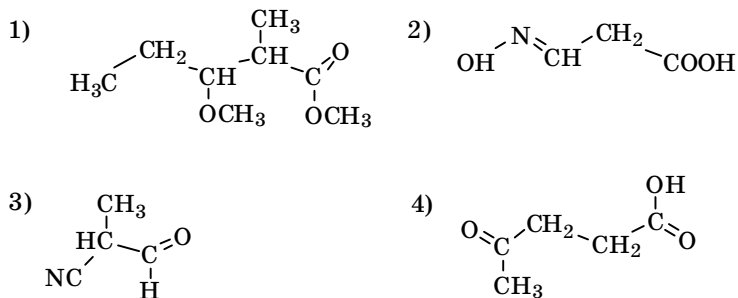
Для соединений 1 и 2 приведите названия по номенклатуре IUPAC.

1.7. Приведите структурные формулы:

- 1) простейшей дигидроксикарбоновой кислоты;
- 2) простейшей альдегидокислоты;
- 3) простейшей α-кетокислоты;
- 4) простейшей дикарбоновой кетокислоты, являющейся одновременно α- и β-кетокислотой.

Назовите все соединения по номенклатуре IUPAC.

1.8. Назовите следующие соединения:



Укажите соединения, которые могут быть оптически активными, изобразите их в виде проекционных формул.

1.9. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) изобутирилуксусной кислоты;
- 2) α,γ-диметил-β-кетовалериановой кислоты;

3) лактона γ -оксиизовалериановой кислоты;

4) диацетилвинной кислоты.

Для соединений 1 и 2 приведите названия по номенклатуре IUPAC.

1.10. Напишите структурные формулы следующих соединений:

1) лимонной кислоты;

2) хлорангидрида яблочной кислоты;

3) оксима β -кетомасляной кислоты;

4) диметилтартрата.

Укажите соединения, которые могут быть оптически активными. Изобразите их стереоизомеры с помощью проекционных формул Фишера.

1.11. Напишите структурные формулы следующих соединений:

1) левулиновой кислоты;

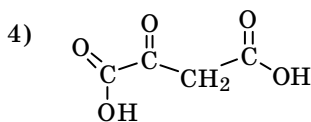
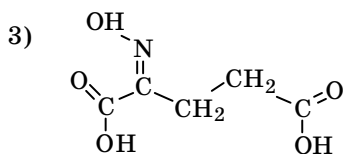
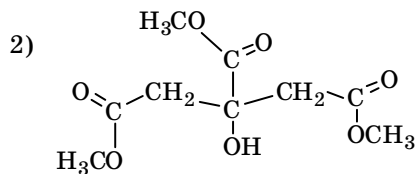
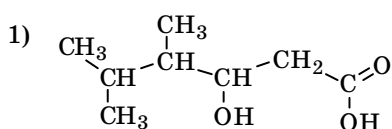
2) глиоксиловой кислоты;

3) этилового эфира гликолевой кислоты;

4) хлорангидрида молочной кислоты.

Для соединений 1 и 2 приведите названия по номенклатуре IUPAC.

1.12. Назовите следующие соединения:



Выберите соединение с асимметрическим атомом. Изобразите его стереоизомеры в виде проекционных формул.

1.13. Напишите структурные формулы всех изомерных гидрокси- и оксо-кислот нециклического строения состава $C_4H_6O_3$. Назовите их по номенклатуре IUPAC.

1.14. Напишите структурные формулы следующих соединений:

1) щавелевоуксусной кислоты;

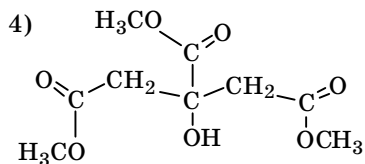
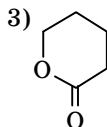
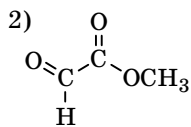
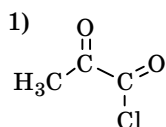
2) метилпирувата;

3) тартрата натрия;

4) триметилцитрата.

Для соединений 1 и 4 приведите названия по номенклатуре IUPAC.

1.15. Назовите следующие соединения:



2. СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

2.1. Расположите по убыванию кислотности следующие соединения, аргументируйте свой ответ:

- 1) глиоксиловая кислота;
- 2) уксусная кислота;
- 3) гликолевая кислота;
- 4) муравьиная кислота.

2.2. Объясните изменения кислотности альдегидо- и кетокислот по сравнению с пропионовой кислотой:

- 1) пировиноградная кислота ($pK_a = 2,51$);
- 2) ацетоуксусная кислота ($pK_a = 3,58$);
- 3) глиоксиловая кислота ($pK_a = 3,33$);
- 4) пропионовая кислота ($pK_a = 4,86$).

2.3. Расположите следующие соединения по убыванию содержания енольной формы, поясните свой ответ:

- 1) малоновый эфир;
- 2) ацетилацетон;
- 3) ацетоуксусный эфир;
- 4) метилпируват.

2.4. Енольная форма АУЭ может существовать в виде двух геометрических изомеров. Изобразите их проекционные формулы, сравните по устойчивости.

2.5. Расположите по убыванию легкости декарбоксилирования следующие соединения, аргументируйте свой ответ:

- 1) ацетоуксусная кислота;
- 2) леволиновая кислота;
- 3) диметилацетоуксусная кислота;
- 4) уксусная кислота.

2.6. Напишите схему получения натрий-ацетоуксусного эфира. Рассмотрите строение этого соединения, охарактеризуйте его реакционную способность. Приведите примеры реакций, подтверждающие двойственную реакционную способность Na-AУЭ на примере взаимодействия Na-AУЭ с CH_3I (в спирте) и с CH_3I (в ДМФА).

2.7. Укажите соединения, которые могут существовать в енольной форме:

- 1) этилацетоуксусный эфир;
- 2) диметилацетоуксусный эфир;
- 3) этиловый эфир α -пропиоилпропионовой кислоты;
- 4) диметилмалоновый эфир.

2.8. Предложите химические реакции, позволяющие отличить следующие вещества:

- 1) метилгликолят;
- 2) глиоксиловая кислота;
- 3) метилглицерат;
- 4) метилпируват.

2.9. Предложите химические реакции, позволяющие отличить следующие вещества:

- 1) глицериновую кислоту;
- 2) молочную кислоту;
- 3) пировиноградную кислоту;
- 4) β -оксипропионовую кислоту.

2.10. Ацетоуксусный эфир имеет два СН-кислотных центра: $pK_a = 10,7$ и $pK_a \sim 20$. Укажите, какое значение pK_a соответствует каждому центру. Напишите уравнения реакций АУЭ с 1 моль литийдиизопропиламида и 2 моль этого же основания. Каким будет результат взаимодействия полученного аниона с алкилгалогенидом в том и другом случае?

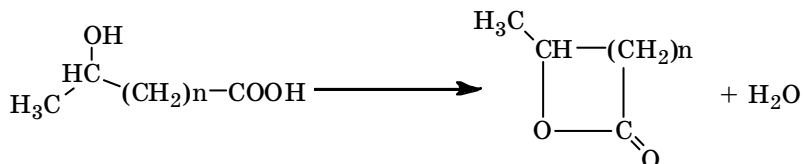
2.11. Предложите химические реакции, позволяющие отличить α -, β - и γ -гидроксимасляные кислоты.

2.12. Какие стереоизомеры винной кислоты образуются из D-глицеринового альдегида, если подействовать на него HCN, продукты реакции подвергнуть омылению, а затем — окислению по первичной гидроксигруппе?

2.13. Объясните, каким образом будет изменяться содержание енольной формы АУЭ в следующих растворителях:

- 1) гексане;
- 2) спирте.

2.14. Объясните, как влияет число метиленовых звеньев в образующемся цикле на положение равновесия в следующей реакции:



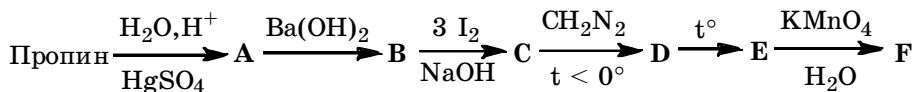
2.15. Какие реакции позволят отличить следующие вещества:

- 1) γ -бутиролактон;
- 2) молочную кислоту;
- 3) пировиноградную кислоту;
- 4) ацетоуксусный эфир.

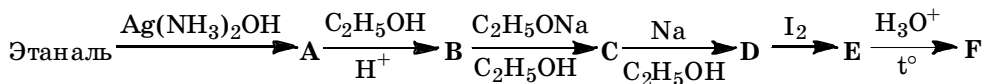
3.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

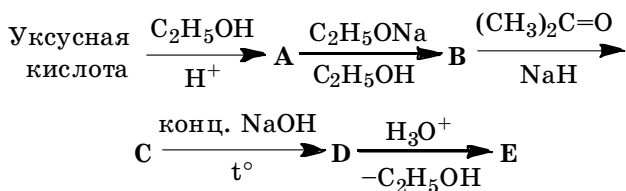
3.1. Выполните схему превращений:



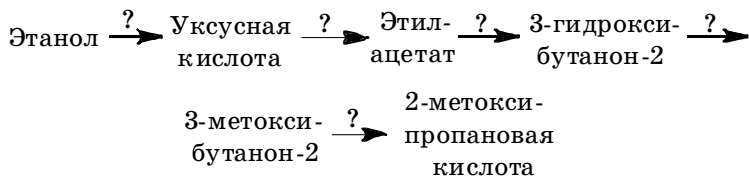
3.2. Выполните схему превращений:



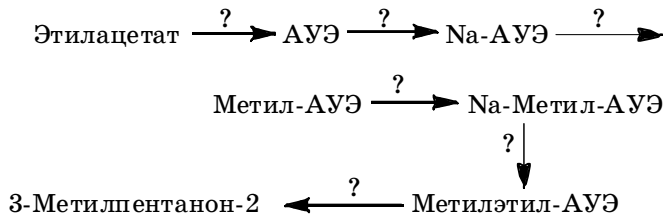
3.3. Выполните схему превращений:



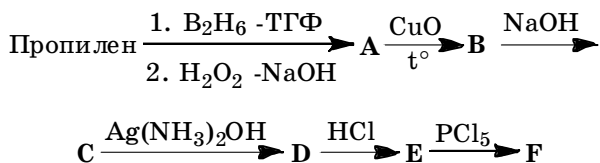
3.4. Проставьте реагенты и условия, необходимые для следующих превращений:



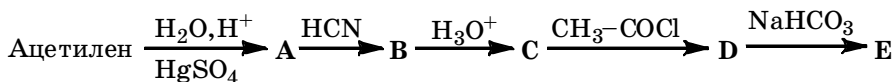
3.5. Проставьте реагенты и условия, необходимые для следующих превращений:



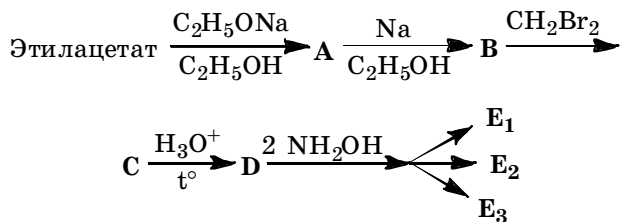
3.6. Выполните схему превращений:



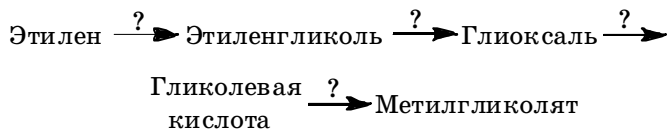
3.7. Выполните схему превращений:



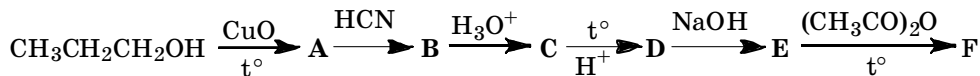
3.8. Выполните схему превращений:



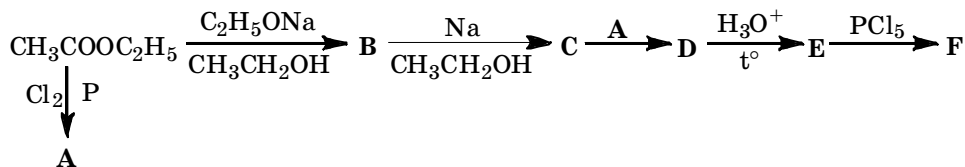
3.9. Проставьте реагенты и условия, необходимые для следующих превращений:



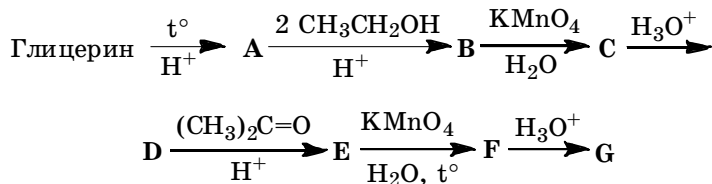
3.10. Выполните схему превращений:



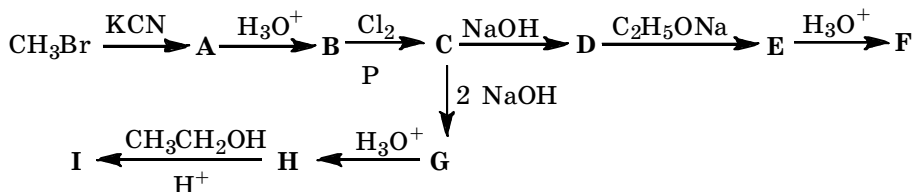
3.11. Выполните схему превращений:



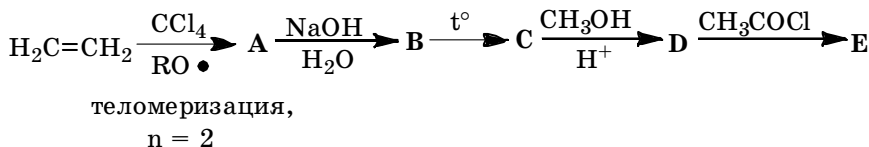
3.12. Выполните схему превращений:



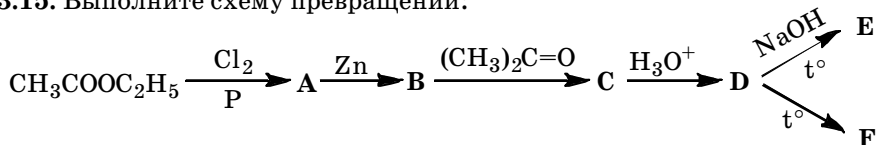
3.13. Выполните схему превращений:



3.14. Выполните схему превращений:

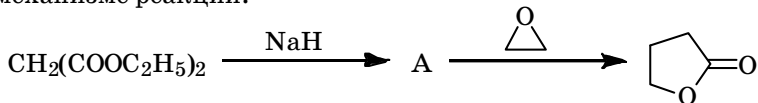


3.15. Выполните схему превращений:



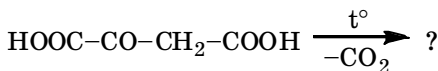
4.

4.1. Объясните результат следующего превращения, используя представления о механизме реакции:

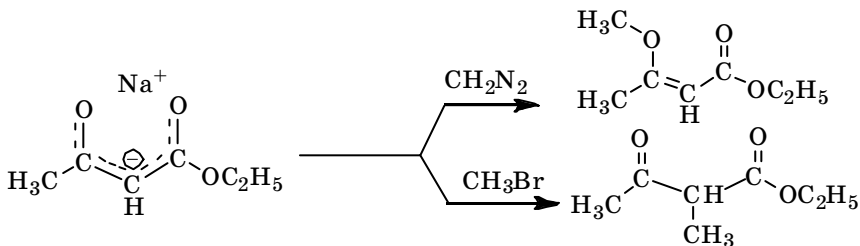


4.2. Используя представления о механизме реакции, объясните, почему пировиноградная кислота декарбоксилируется при более высокой температуре, чем ацетоуксусная кислота.

На основании своих аргументов укажите структуру продукта, образующегося в результате декарбоксилирования оксалилуксусной кислоты.



4.3. Объясните различные результаты взаимодействия Na-AУЭ со следующими соединениями:



4.4. При алкилировании Na-AУЭ алкилбромидами скорость реакции уменьшается в последовательности: метилбромид > этилбромид > изопропилбромид > *трет*-бутилбромид.

Какие выводы о механизме реакции позволяет сделать этот факт?

4.5. Гидролиз L- α -бромпропионовой кислоты в сильнощелочной среде проходит с полной инверсией. Гидролиз в присутствии влажной окиси серебра идет с сохранением конфигурации.

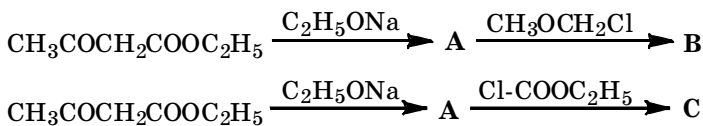
Какое заключение можно сделать о механизмах реакций?

4.6. Напишите уравнение реакции сложноэфирной конденсации диэтилового эфира щавелевой кислоты с этилацетатом. Рассмотрите ее механизм.

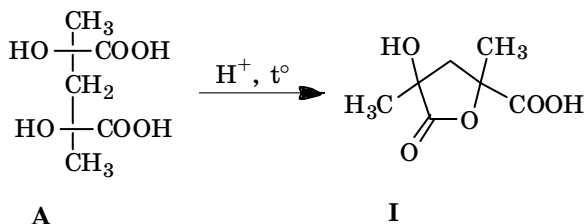
4.7. Разберите механизм взаимного превращения кетонной и енольной форм АУЭ:

- 1) под влиянием оснований;
- 2) под влиянием кислот.

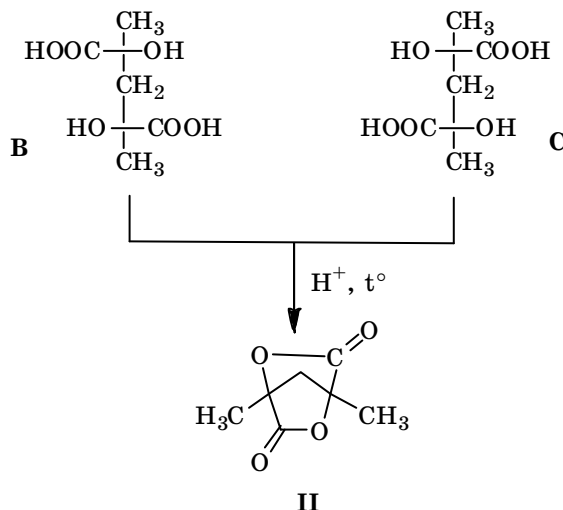
4.8. Укажите, какие продукты образуются в качестве основных в следующих реакциях, дайте пояснения:



4.9. При действии избытка синильной кислоты на ацетилацетон и последующем гидролизе образуются три стереоизомера: **A** — не обладает оптической активностью, **B** и **C** — энантиомеры. При нагревании в присутствии кислоты соединение **A** образует монолактон **I**.



Энантиомеры **В** и **С** в аналогичных условиях превращаются в один и тот же дилактон **II**.

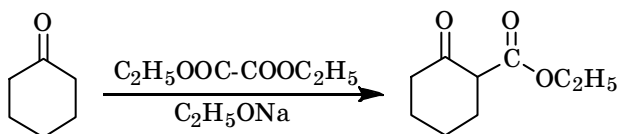


Объясните эти результаты, используя представления о пространственном строении соединений **A–C**.

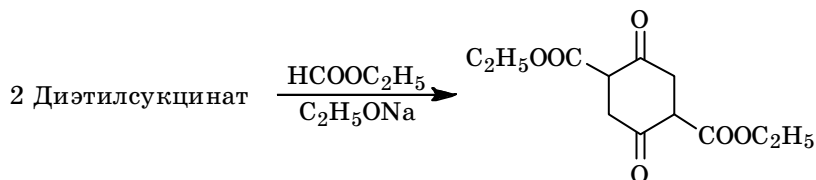
4.10. При гидроксировании по Вагнеру малеиновой кислоты образуется *мезо*-винная кислота. При эпексидировании малеиновой кислоты по Прилежаеву и последующей обработке водной кислотой образуется рацемическая смесь двух энантиомерных винных кислот.

Объясните этот результат, используя представления о механизмах реакций. Какие соединения получатся, если те же реакции провести с фумаровой кислотой?

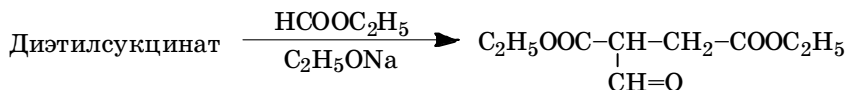
4.11. Объясните результат реакции, используя представления о механизме:



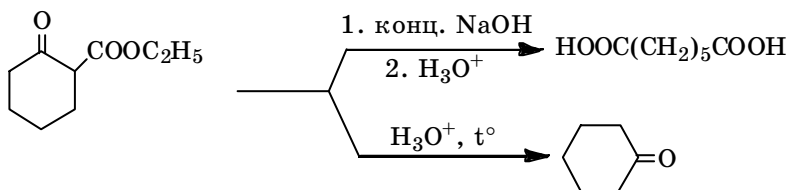
4.12. Предложите механизм, объясняющий следующее превращение:



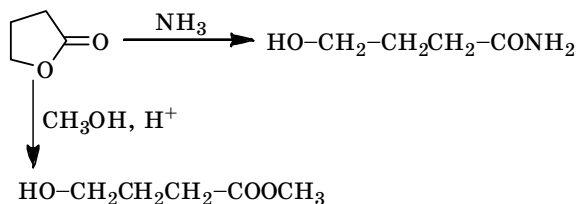
4.13. Предложите механизм, объясняющий следующее превращение:



4.14. Предложите механизм, объясняющий следующие превращения:



4.15. Объясните результаты реакций, используя представления о механизме:



5. ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

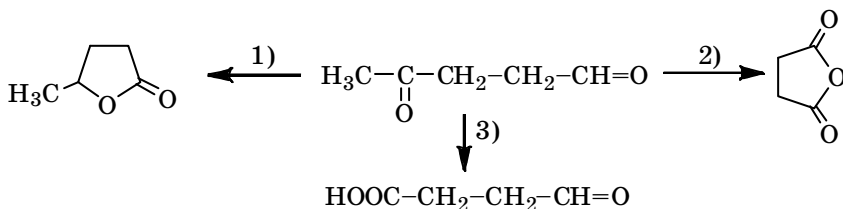
5.1. Используя АУЭ, получите следующие соединения:

- 1) изомасляную кислоту;
- 2) янтарную кислоту;
- 3) 2,5-гександион.

5.2. Используя АУЭ, получите следующие соединения:

- 1) глутаровую кислоту;
- 2) 3,4-диметилгександион-2,5;
- 3) 2,2-дибромпентан.

5.3. Предложите пути синтеза следующих соединений из 4-оксопентанала:



5.4. Из глицерина получите следующие соединения:

- 1) глицериновую кислоту;
- 2) пировиноградную кислоту;
- 3) β -оксипропионовую кислоту.

5.5. Предложите пути превращения этанола в следующие соединения:

- 1) этиллактат;
- 2) этилпироват;
- 3) β -оксобутановую кислоту.

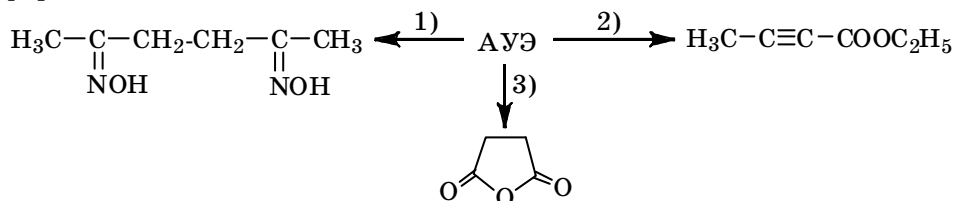
5.6. Предложите пути превращения этиленгликоля в следующие соединения:

- 1) гликолевую кислоту;
- 2) винную кислоту;
- 3) пировиноградную кислоту.

5.7. Предложите пути синтеза из уксусного альдегида следующих соединений:

- 1) β -оксимасляная кислота;
- 2) формилуксусная кислота;
- 3) яблочная кислота.

5.8. Предложите пути синтеза следующих соединений из ацетоуксусного эфира:



5.9. Из ацетона синтезируйте следующие соединения:

- 1) глиоксиловую кислоту;
- 2) этиловый эфир 3-окси-3-метилбутановой кислоты;
- 3) 2-окси-2-метилпропановую кислоту.

5.10. Предложите пути превращения этанола в следующие соединения:

- 1) ацетоуксусный эфир;
- 2) лактид молочной кислоты;
- 3) этиловый эфир 2,3-дигидроксипутановой кислоты.

5.11. Предложите пути синтеза из глиоксаля следующих веществ:

- 1) малоновой кислоты;
- 2) винной кислоты;
- 3) лактида гликолевой кислоты.

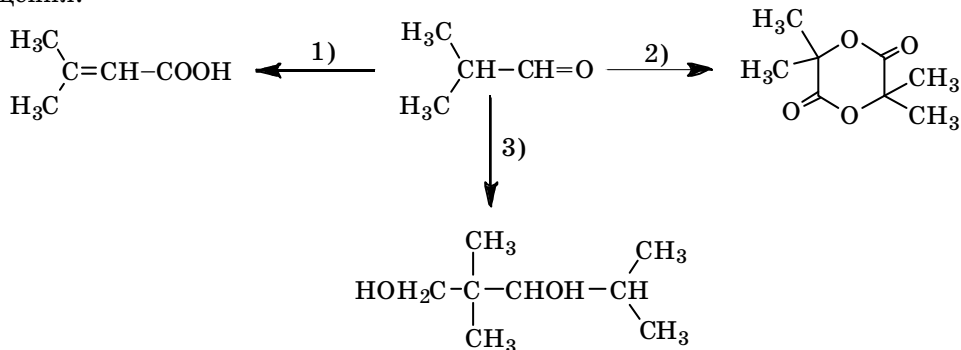
5.12. Получите из ацетоуксусного эфира следующие соединения:

- 1) формилуксусную кислоту;
- 2) яблочную кислоту;
- 3) 2,3-дигидроянтарную кислоту.

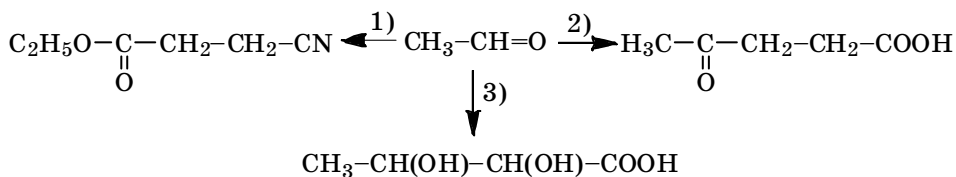
5.13. Предложите пути превращения ацетона в следующие соединения:

- 1) лимонную кислоту;
- 2) глиоксиловую кислоту;
- 3) 3-окси-3-метилбутановую кислоту.

5.14. Предложите пути, позволяющие осуществить следующие превращения:



5.15. Предложите пути превращения:



6.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

6.1. Какому химическому превращению был подвергнут ацетоуксусный эфир, если полученный продукт при нагревании с разбавленной кислотой образует 2,6-гептандион?

6.2. Установите строение β -кетозэфира $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$, если при нагревании с разбавленной кислотой он образует диэтилкетон. Получите этот эфир сложно-эфирной конденсацией.

6.3. Вещество $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ не реагирует с раствором соды и не дает цветной реакции с хлоридом железа (III). При нагревании с концентрированной щелочью подвергается расщеплению, одним из продуктов которого является изомасляная кислота. Установите строение исходного соединения.

6.4. Какому химическому превращению был подвергнут ацетоуксусный эфир, если полученный продукт при нагревании с концентрированной щелочью образует наряду с другими продуктами глутаровую кислоту?

6.5. Какое производное одной из винных кислот является оптически активным, но превращается в оптически неактивное соединение при метилировании его диазометаном или при гидролизе?

6.6. Установите структуру природного соединения **A**, которое широко используется в пищевой промышленности, является важным метаболитом в центральном метаболическом цикле.

При нагревании с разбавленной серной кислотой соединение **A** отщепляет муравьиную кислоту, превращаясь в соединение **B** с симметричной структурой, которое в свою очередь при высокой температуре подвергается декарбокси-

лированию, образуя соединение **С** (C_3H_6O) (известный растворитель, продукт крупнотоннажного органического синтеза).

6.7. Озонолиз вещества **А** ($C_{10}H_{16}O_4$) приводит к единственному продукту окисления **В** ($C_5H_8O_3$). Гидролиз соединения **В** дает кислоту **С** ($C_3H_4O_3$), являющуюся конечным метаболитом при гликолизе углеводов, и спирт **Д**, использующийся в качестве исходного сырья в производстве синтетического каучука.

Если провести гидролиз вещества **А**, то образуется кислота **Г**, которая при длительном нагревании дает вещество **Г** ($C_6H_6O_3$), лишенное кислотных свойств. Это вещество может реагировать с водой, образуя кислоту **Н** — изомер кислоты **Г**, отличающийся по температуре плавления и не изменяющейся при нагревании. Обе кислоты обесцвечивают водный раствор перманганата калия, превращаясь в диастереомерные соединения **И** и **Ж**.

Напишите структуры всех указанных соединений и уравнения приведенных реакций. Укажите, будут ли соединения **И** и **Ж** обладать оптической активностью?

6.8. Бесцветная жидкость **А** ($C_6H_{12}O_3$) при нагревании с серной кислотой в качестве единственного продукта образует вещество **В** состава (C_2H_4O). Действие на вещество **А** диоксида селена в диоксане в присутствии 50%-ной уксусной кислоты приводит к желтой жидкости **С**. Последовательное действие на **С** крепкой щелочи и 2М соляной кислоты дает вещество **Д** ($C_2H_4O_3$), которое при нагревании с разбавленной серной кислотой расщепляется на вещества **Е** и **Г**, каждое из которых дает реакцию «серебряного зеркала».

Приведите структурные формулы веществ **А–Е**, напишите уравнения всех реакций.

6.9. Кислота **А** ($C_3H_6O_3$) — важный продукт жизнедеятельности животных организмов. При кипячении **А** с разбавленной соляной кислотой образуются соединения **В** и **С**, причем как **В**, так и **С** дают реакцию «серебряного зеркала». Нагревание **А** до $150^\circ C$ приводит к веществу **Д** состава $C_6H_8O_4$. Взаимодействие **Д** с избытком эфирного раствора метилмагнийбромидом с последующим подкислением приводит к веществу **Е**, которое является продуктом гидроксирования триметилэтилена щелочным раствором перманганата калия.

Приведите структурные формулы веществ **А–Е**, напишите уравнения всех реакций.

6.10. Пиролиз паров ацетона при $600\text{--}700^\circ C$ приводит преимущественно к образованию двух соединений: **А** — простейшего алкана и **В**, которое в процессе конденсации димеризуется с образованием жидкости **С**, последняя при взаимодействии с этанолом превращается в соединение **Д**, широко используемое в органическом синтезе. Нагревание **Д** с раствором кислоты приводит к образованию углекислого газа, этанола и ацетона.

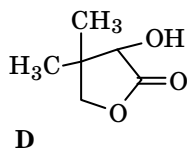
Если **Д** последовательно обработать этилатом натрия, затем неким первичным бромалканом **Х** с нормальной цепью (в молярных соотношениях 1:1:1), а продукт реакции **У** прокипятить с 10%-ной соляной кислотой, то из реакционной смеси можно выделить соединение **З** состава $C_{11}H_{22}O$, используемое в парфюмерии.

Установите структурные формулы соединений **А, В, С, Д, Х, У** и **З**. Напишите схемы проведенных реакций.

6.11. Определите структуру соединения **А** ($C_7H_{12}O_4$), которое не проявляет кислотных свойств, не реагирует с реактивом Толленса, не дает иодоформной

реакции. При нагревании с водной щелочью и последующем подкислении соединение **A** превращается в соединение **B** ($C_5H_8O_4$), которое реагирует с раствором соды, выделяя газ. При нагревании с водной кислотой соединение **A** образует продукт **C** ($C_3H_4O_3$), растворяющийся в водном растворе щелочи, не дающий реакции «серебряного зеркала» и образующий оксим с гидроксиламином. Напишите уравнения всех указанных реакций.

6.12. Определите структуру соединения **A** ($C_6H_{12}O_4$), которое является структурным фрагментом биологически важного вещества — *пантотеновой кислоты*, если при нагревании в различных условиях оно может образовать смесь двух продуктов **B** (CH_2O_2) и **C** ($C_5H_{10}O_2$), оба они дают реакцию «серебряного зеркала». В другом случае соединение **A** превращается в циклическое производное **D**.



Пантотеновая кислота образуется при взаимодействии соединения **A** и β-аминопропионовой кислоты. Напишите уравнения всех указанных реакций.

6.13. При взаимодействии вещества **X** ($C_4H_6O_3$) с алюмогидридом лития в пиридине образуется соединение **A** ($C_4H_{10}O_2$). Если же предварительно растворить алюмогидрид лития в пиридине и полученный раствор выдержать в течение суток, то при добавлении **X** продуктом восстановления будет соединение **B** ($C_4H_8O_3$). Ни один из продуктов восстановления не может существовать в виде оптических изомеров. При кислотной дегидратации **A** в зависимости от условий может отщеплять либо одну, либо две молекулы воды, что приводит к образованию широко используемых соединений **C** (C_4H_8O) и **D** (C_4H_6) соответственно. Вещество **B** при нагревании легко дегидратируется, теряя одну молекулу воды и превращаясь в соединение **E** ($C_4H_6O_2$).

Напишите структурные формулы соединений **A–E**, **X**. Напишите схемы всех перечисленных в условиях задачи реакций.

6.14. Определите структуру соединения **A** ($C_5H_8O_3$), которое растворяется в водной щелочи, не дает реакции «серебряного зеркала», при нагревании декарбоксилируется, образуя соединение **B**. Соединение **B** дает реакцию «серебряного зеркала», а при действии сильных оснований превращается в 3-окси-2,2,4-триметилпентаналь. Напишите уравнения всех реакций.

6.15. Определите структуру соединения **X** ($C_{12}H_{18}O_6$), имеющего симметричное строение, если известно, что при нагревании с концентрированной щелочью оно образует смесь трех продуктов: **A** (C_2H_6O), **B** ($C_2H_3O_2Na$) и **C** ($C_4H_4O_4Na_2$) в соотношении 2:2:1. При нагревании с разбавленной кислотой соединение **X** выделяет углекислый газ (2 моля) и образует смесь двух продуктов **A** и **D** ($C_6H_{10}O_2$) в соотношении 2:1. Как соединение **X**, так и продукт **D** дают положительную иодоформную реакцию, продукт **C** после подкисления при нагревании легко отщепляет воду, превращаясь в циклическое производное **E**. Напишите уравнения всех реакций, перечисленных в условиях задачи.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ

НОМЕНКЛАТУРА

Номенклатура — это система правил, позволяющая давать однозначное название каждому индивидуальному соединению. Номенклатура — язык органической химии, который используется для передачи в названиях органических соединений их строения. В настоящее время общепринята *систематическая номенклатура* IUPAC (IUPAC — International Union of Pure and Applied Chemistry) — международного союза теоретической и прикладной химии. Однако в органической химии сохранились довольно распространенные названия многих соединений, построенные по иным принципам, в частности тривиальные названия.

Тривиальные названия исторически были первыми. Они возникали часто до того, как становилось известным строение вещества. Поэтому тривиальные (обыденные) названия случайны и не могут быть объединены в систему.

Эти названия отражают:

- природные источники — лактоза (молочный сахар) выделена из молока (от *лат. lactum* — молоко), пальмитиновая кислота — из пальмового масла;
- особо заметные свойства — глицерин (от *греч. glucus* — сладкий);
- способы получения — пировиноградная кислота получена пиролизом виноградной кислоты.

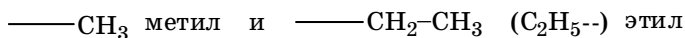
Употребление особенно укоренившихся тривиальных названий разрешается правилами IUPAC.

При составлении названий органических соединений по систематической номенклатуре IUPAC используют номенклатурные понятия:

- органический радикал;
- родоначальная структура;
- характеристическая группа, заместитель.

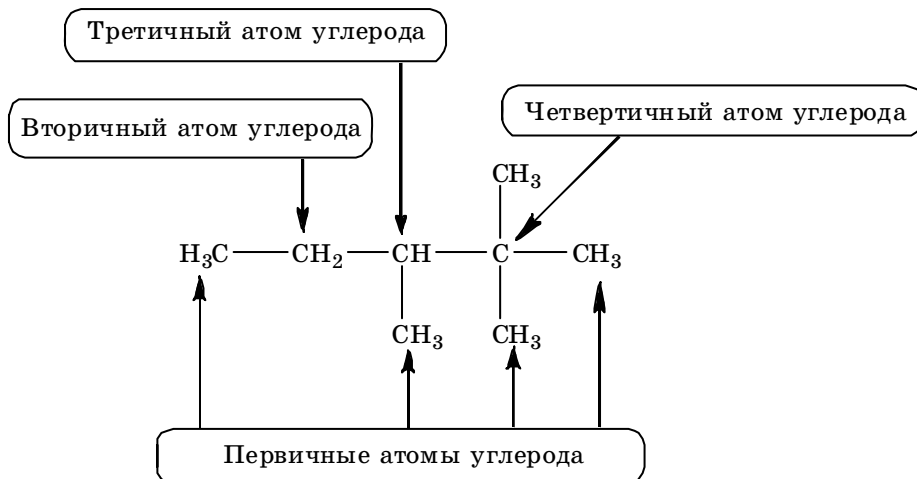
Органический радикал — это остаток органической молекулы, из которой удалили один или несколько атомов водорода, оставив свободными соответственно одну (одновалентный радикал) или несколько валентностей (поливалентные радикалы).

Из двух первых гомологов алканов — метана и этана — получаются одно-валентные радикалы:



Названия одновалентных радикалов обычно производят заменой окончания *ан* на окончание *ил*.

Для каждого последующего гомолога существует несколько радикалов, так как их атомы углерода неравноценны. Атом углерода, связанный только с одним углеродным атомом, называется *первичным*, с двумя — *вторичным*, с тремя — *третичным*, с четырьмя — *четвертичным*.



При отнятии водорода от любого из двух первичных атомов углерода в пропане получается радикал *n*-пропил (нормальный пропил), а от вторичного атома углерода — радикал изопропил. Бутан и изобутан дают соответственно по два радикала.

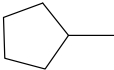
Часто встречающиеся углеводородные радикалы приведены в таблице 1.

Буква *н* (нормальный) перед названием радикала указывает на то, что свободная валентность находится на конце неразветвленной цепи. Приставка *втор* (вторичный) означает, что свободная валентность находится у вторичного атома углерода, а приставка *трет* (третичный) — у третичного.

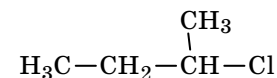
Таблица 1

Названия углеводородных радикалов

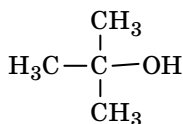
Молекулярная формула	Структурная формула	Название
$\text{CH}_3\text{—}$	$\text{H}_3\text{C—}$	Метил
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—}$	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$	Этил
$\text{C}_3\text{H}_7\text{—}$	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	<i>n</i> -Пропил
	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH—} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	Изопропил

Молекулярная формула	Структурная формула	Название
C_4H_9-	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$	<i>n</i> -Бутил
	$CH_3-CH_2-\underset{ }{CH}-CH_3$	Втор-бутил
	$\begin{array}{c} H_3C \\ \\ HC-CH_2- \\ \\ H_3C \end{array}$	Изобутил
	$\begin{array}{c} H_3C-C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	Трет-бутил
$C_5H_{11}-$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_3C-C-CH_2- \\ \\ CH_3 \end{array}$	Неопентил
C_2H_3-	$H_2C=CH-$	Винил
C_3H_5-	$H_2C=CH-CH_2-$	Аллил
C_5H_9-		Циклопентил

Понятия первичный, вторичный и третичный атомы углерода используются не только в углеводородах, но и в других классах соединений. Например, галогенпроизводные и спирты в зависимости от того, у какого атома углерода находится функциональная группа, называют первичными, вторичными или третичными:



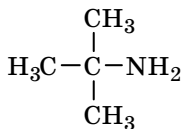
втор-бутилхлорид



трет-бутанол

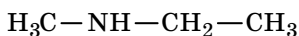
Следует обратить внимание на совершенно иное использование этих понятий в применении к аминам, где они означают *число атомов углерода*, с которыми непосредственно связан атом азота:

Первичный амин



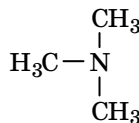
Трет-бутиламин

Вторичный амин



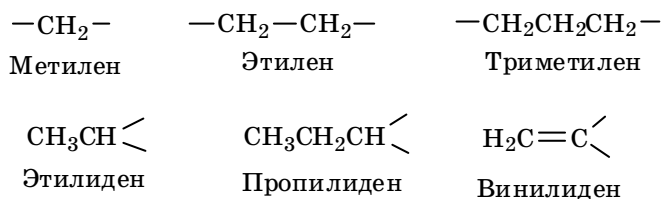
Метилэтиламин

Третичный амин



Триметиламин

Двухвалентные радикалы со свободными валентностями на концах углеродной цепи имеют окончание *илен*, а со свободными валентностями у одного и того же атома углерода — *илиден*.



Радикалы могут производиться не только от углеводов, но и от любых других органических соединений:

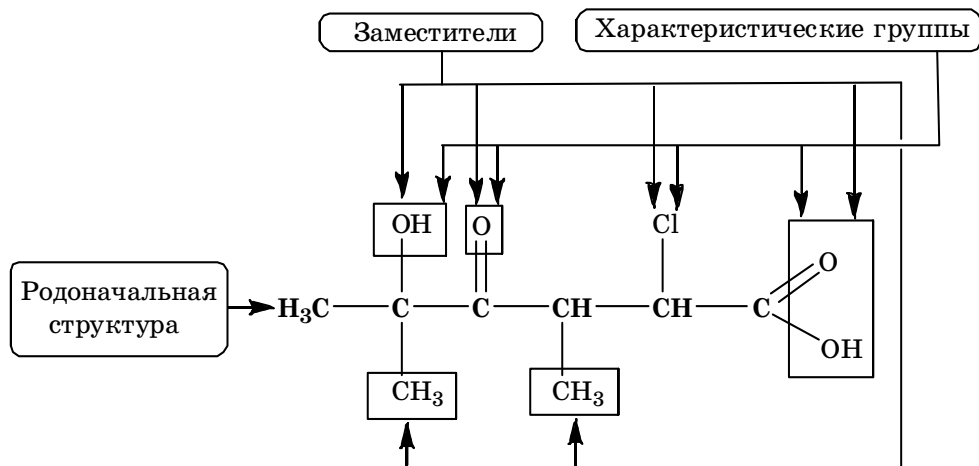


Родоначальная структура — это химическая структура, которая лежит в основе называемого соединения. Например, в качестве родоначальной структуры рассматривается главная углеродная цепь в ациклических соединениях или цикл в карбоциклических и гетероциклических соединениях.

Характеристической группой называют функциональную группу, связанную с родоначальной структурой или частично входящую в ее состав.

Заместитель — это любая характеристическая (функциональная) группа или углеводородный радикал, присоединенные к родоначальной структуре.

Наиболее широко в правилах систематической номенклатуры IUPAC представлена *заместительная* и *радикало-функциональная* номенклатура.



ЗАМЕСТИТЕЛЬНАЯ НОМЕНКЛАТУРА

В ее основе лежит выбор родоначальной структуры. Название строится как сложное слово, состоящее из корня (название родоначальной структуры), суффиксов, отражающих степень ненасыщенности (двойные или тройные связи), приставок и окончаний, указывающих характер, число и местонахождение заместителей.

Заместители подразделяются на два типа:

- углеводородные радикалы и неуглеродные заместители, указываемые только в приставках (табл. 2);
- характеристические группы, указываемые либо в приставке, либо в окончании. Для заместителей этого типа существует порядок старшинства (табл. 3).

Таблица 2

Некоторые неуглеродные характеристические группы, указываемые только в приставках

Группа	Префикс
–Br, –I, –F, –Cl	Бром, иод, фтор, хлор
–OR	Алкокси
–SR	Алкилтио
–NO ₂	Нитро

Таблица 3

Порядок старшинства характеристических групп, указываемых и в приставке и в окончании¹

Функциональная группа	Префикс	Окончание
–(C)OON ²	—	овая кислота
–COOH	Карбокси	карбоновая кислота
–SO ₃ H	Сульфо	сульфоновая кислота (сульфокислота)
–(C)N	—	нитрил
–(C)H=O	Оксо	аль
(C)=O	Оксо	он
–OH	Гидрокси ³	ол
–SH	Меркапто	тиол
–NH ₂	Амино	амин

Примечания. ¹ Старшинство убывает сверху вниз. ² Атом углерода, заключенный в скобки, входит в состав углеродной цепи. ³ В русской литературе группа OH называется также оксигруппой.

Формирование названия органического соединения по заместительной номенклатуре осуществляют в таком порядке:

1. Определяют *старшую характеристическую* (функциональную) группу, если она присутствует. Старшая характеристическая группа отражается в названиях окончанием.

2. Определяют *родоначальную структуру* (главную углеродную цепь, главную циклическую структуру). Главная углеродная цепь для ациклических соединений выбирается по следующим критериям:

- максимальное число характеристических групп второго типа;
- максимальное число кратных связей;

- максимальная длина;
- максимальное число характеристических групп второго типа и углеводородных радикалов.

Каждый последующий критерий используется только в том случае, если предыдущий не дает однозначного ответа.

3. Проводят *нумерацию* атомов родоначальной структуры так, чтобы старшая характеристическая группа получила наименьший номер. Если это правило не позволяет выбрать однозначную нумерацию, то цепь (или цикл) нумеруют так, чтобы заместители получили наименьшие номера.

4. Определяют *название* родоначальной структуры и старшей характеристической (функциональной) группы (окончание). Степень насыщенности родоначальной структуры отражают суффиксами:

- *ан* — насыщенный углеродный скелет;
- *ен* — наличие двойной связи;
- *ин* — наличие тройной связи.

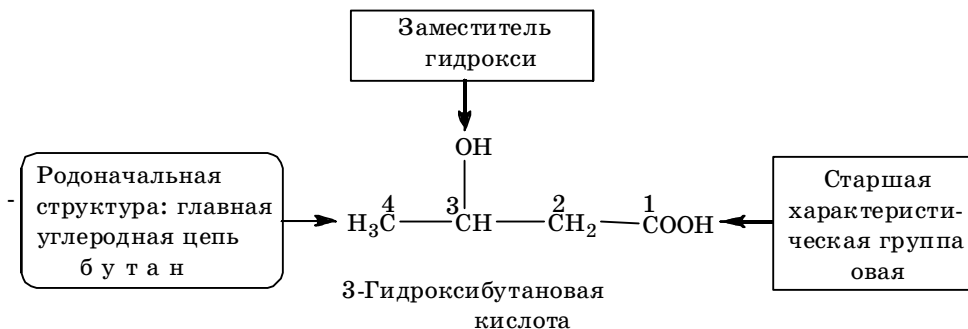
5. Определяют название заместителей (младшие характеристические группы (см. табл. 3), неуглеродные характеристические группы (см. табл. 2), углеводородные радикалы), обозначаемых приставками в едином алфавитном порядке.

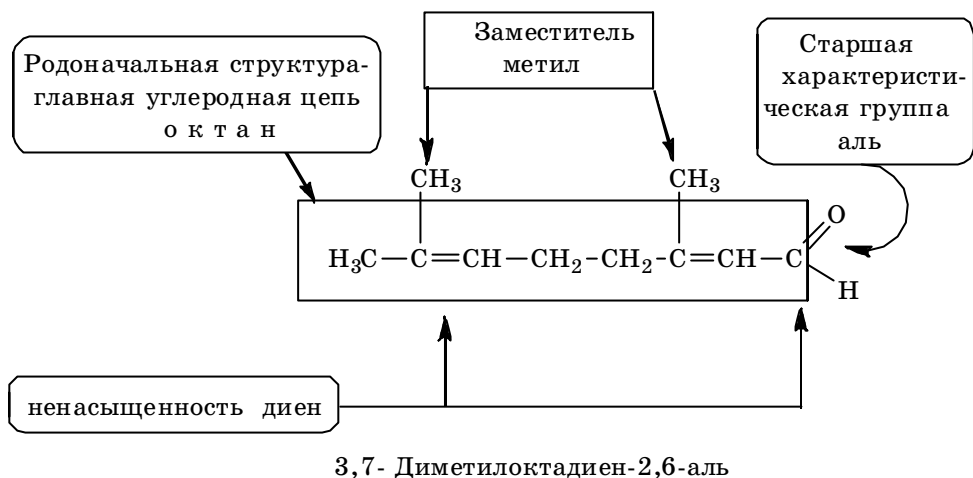
Общее название соединения составляют по следующей схеме:

Префиксы	Название родоначальной структуры		Окончание
	Корень	Суффикс	
Младшие характеристические группы: неуглеродные характеристические группы и углеводородные радикалы	Главная цепь, основная, циклическая или гетероциклическая структура	Степень насыщенности -ан, -ен, -ин	Только старшая характеристическая группа

Положение каждого заместителя и каждой кратной связи указывают цифрой, соответствующей номеру атома углерода, с которым связан заместитель (для кратной связи указывают наименьший номер). Цифры ставят перед приставками и после суффиксов или окончания. Если в соединении имеется несколько одинаковых заместителей или кратных связей, то перед соответствующим обозначением ставится умножающий префикс *ди*, *три*, *тетра* и т. д.

Ниже приведены некоторые примеры названий по заместительной номенклатуре IUPAC.





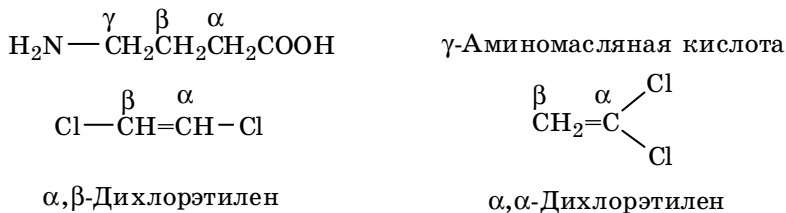
В случае окончания *овая* кислота или *аль* можно не указывать положение карбоксильной или альдегидной групп, так как в этих случаях они всегда находятся в начале цепи.

РАДИКАЛО-ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ НОМЕНКЛАТУРА

Применение радикало-функциональной номенклатуры более ограничено, чем заместительной. В основном она используется для названий простейших моно- и бифункциональных соединений и некоторых классов природных соединений.

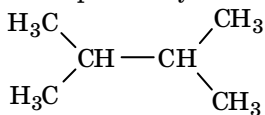


Если соединение имеет одну характеристическую группу, то его название строится из названия углеводородного радикала и характеристической группы или соответствующего класса соединений:

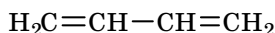


В случае более сложных соединений, как и в заместительной номенклатуре, выбирают родоначальную структуру. Однако ее выбор более произволен — это может быть любое соединение, имеющее тривиальное название. Заместители указывают в приставках, как в заместительной номенклатуре. Их расположение обозначается цифрами или греческими буквами α , β , γ , δ и т. д.

В случае симметричных соединений перед названием соответствующего радикала ставят приставку *ди*.



Диизопропил



Дивинил

ЦЕЛЕВОЙ СИНТЕЗ

Задачи этого типа представляют наибольшую трудность для студентов. При их решении требуется продумать весь путь от исходного соединения к целевому продукту, выбрав оптимальную стратегию органического синтеза. Решение именно таких задач лежит в основе профессиональной деятельности химика-органика.

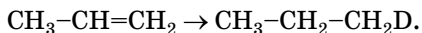
Приступая к решению многостадийной синтетической задачи, в первую очередь следует сопоставить число атомов углерода в исходном и конечном соединениях. В большинстве предлагаемых для решения задач встречается какой-либо из приведенных вариантов.

Вариант 1. Число атомов углерода в исходном и конечном продуктах не изменяется.

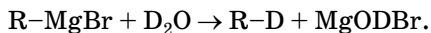
В этом случае задача состоит в том, чтобы ввести или модифицировать функциональную группу (или группы) или изменить ее положение в органическом соединении.

Пример.

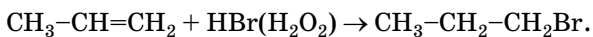
Синтезируйте из пропилена 1-D-пропан.



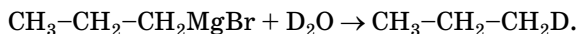
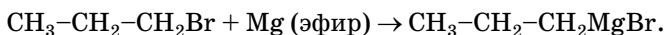
1. Ввести дейтерий можно, действуя на реактив Гриньяра дейтерированной водой:



2. Таким образом, задача сводится к тому, чтобы получить *n*-пропилбромид из пропилена, это можно осуществить, действуя бромистым водородом в присутствии перекиси (анти-Марковниковское присоединение).



3. Получив из синтезированного пропилбромида реактив Гриньяра и гидролизую его дейтерированной водой, приходим к целевому продукту:

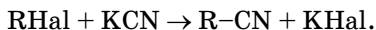


Вариант 2. В конечном продукте число атомов углерода на один больше, чем в исходном соединении.

Для введения еще одного атома углерода чаще всего используются неорганические вещества, содержащие углерод.

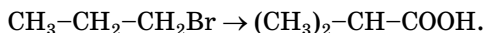
Это может быть:

- KCN (для галогенидов)

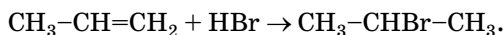
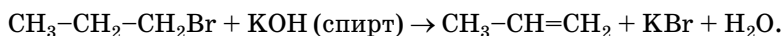


Пример.

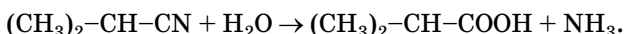
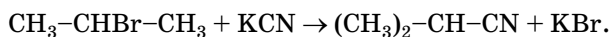
Синтезируйте изомасляную кислоту из 1-бромпропана.



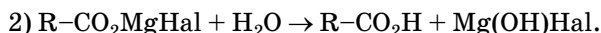
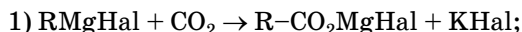
1. Превращаем 1-бромпропан в 2-бромпропан, проводя отщепление HBr с последующим присоединением HBr (по правилу Марковникова).



2. Замещаем атом брома на циано-группу (реакция S_{N}) и, гидролизуя полученный нитрил, синтезируем изомасляную кислоту.

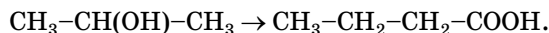


- CO₂ (для реактива Гриньяра)

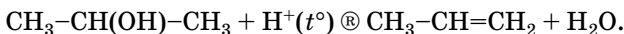


Пример.

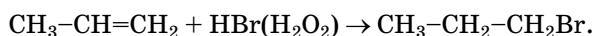
Синтезируйте масляную кислоту из пропанола-2:



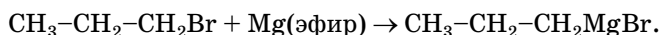
1. Дегидратация пропанола:



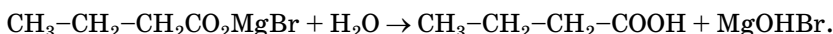
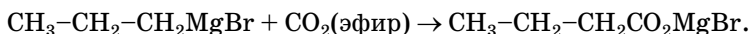
2. Гидробромирование (анти-Марковниковское присоединение):



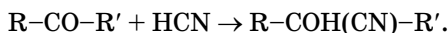
3. Синтез реактива Гриньяра:



4. Карбоксилирование реактива Гриньяра и последующий гидролиз:

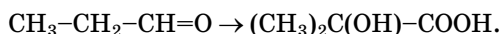


- HCN (для карбонильных соединений)

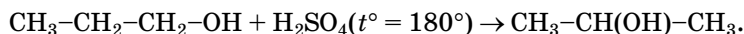


Пример.

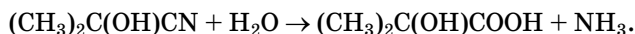
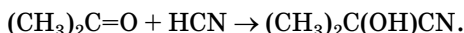
Синтезируйте α -оксиизомасляную кислоту из пропионового альдегида:



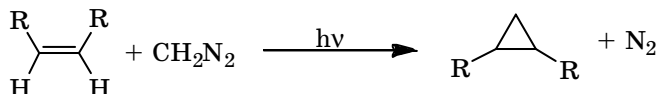
1. Превращение пропионового альдегида в ацетон путем восстановления, последующей дегидратации, гидратации и окисления:



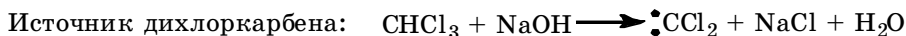
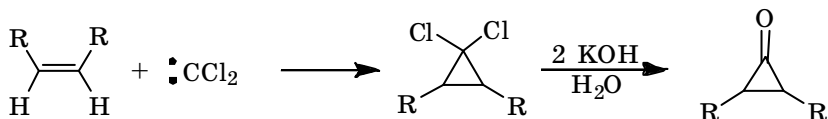
2. Присоединение синильной кислоты по карбонильной группе (циангидриновый синтез, реакция A_N -типа) и гидролиз α -оксинитрила.



- присоединение карбена по двойной или тройной связям (синтез трехчленных циклов)

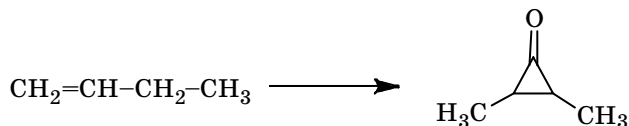


Присоединение дихлоркарбена позволяет провести дальнейшую модификацию функциональной группы.

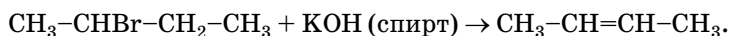
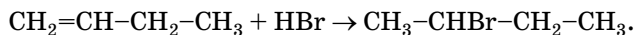


Пример.

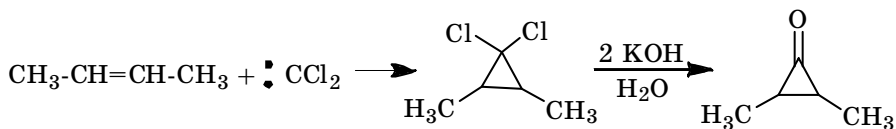
Синтезируйте 2,3-диметилциклопропанон из бутена-1:



1. Путем последовательного присоединения и отщепления галогеноводорода из бутена-1 получаем бутен-2:



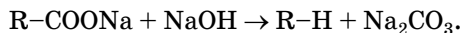
2. Присоединив дихлоркарбен по двойной связи и проведя щелочной гидролиз геминального дихлорида, получаем целевой продукт (получение дихлоркарбена см. выше):



Вариант 3. В конечном продукте на один атом углерода меньше, чем в исходном соединении.

Выбор метода зависит от того, какое соединение необходимо синтезировать в конечном счете.

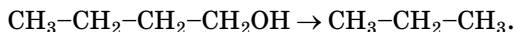
- **декарбоксилирование** путем щелочного плавления натриевых солей карбоновых кислот:



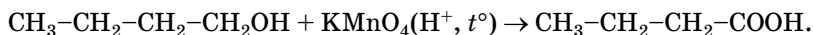
Следует отметить, что этот способ целесообразно использовать тогда, когда конечным продуктом синтеза должен быть алкан, так как дальнейшее превращение алкана в функциональные производные может протекать неоднозначно, особенно для алканов со сложным углеродным скелетом ($C > 2$).

Пример.

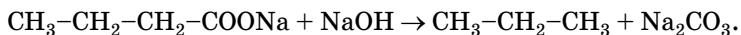
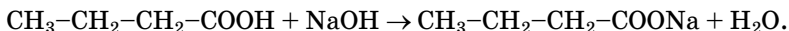
Синтезируйте пропан из бутанола-1:



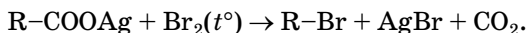
1. Окисляем бутанол-1 до масляной кислоты:



2. Получаем Na-соль масляной кислоты и сплавляем ее со щелочью:

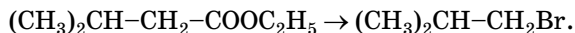


- **реакция Хундликера** — декарбоксилирование серебряных солей карбоновых кислот:

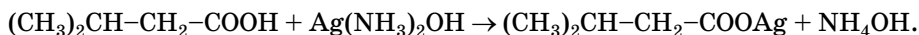
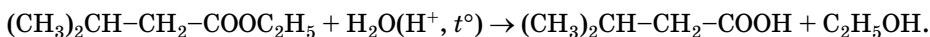


Пример.

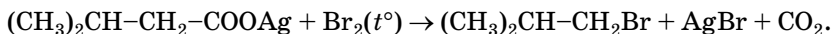
Синтезируйте изобутилбромид из этилового эфира изовалериановой кислоты:



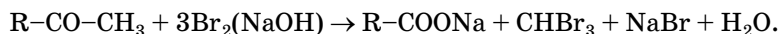
1. Гидролизуем сложный эфир, полученную кислоту превращаем в серебряную соль:



2. Проводим реакцию Хундликера, получаем целевое соединение:

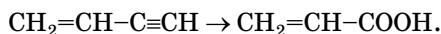


- **галоформное расщепление** — для метилкетонов (может быть использовано и при наличии двойной связи в молекуле карбонильного соединения):

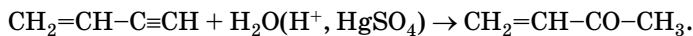


Пример.

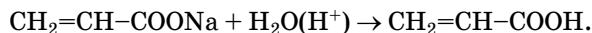
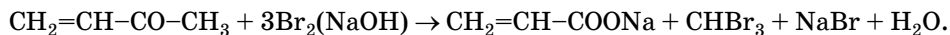
Синтезируйте акриловую кислоту из винилацетилена:



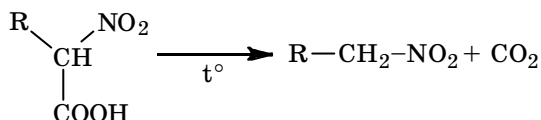
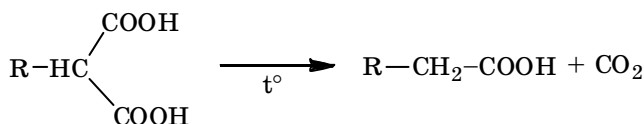
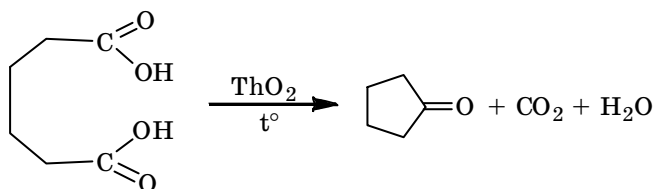
1. Получаем метилвинилкетон гидратацией тройной связи (по Кучерову):



2. Проводим галоформное расщепление, при подкислении выделяем свободную кислоту:

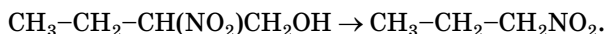


- **декарбоксилирование** бифункциональных соединений (двухосновных карбоновых кислот или β-оксокислот, α-нитрокарбоновых кислот):

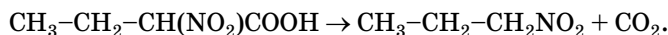
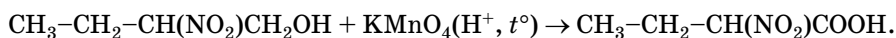


Пример.

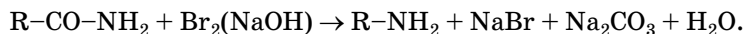
Синтезируйте 1-нитропропан из 2-нитробутанола-1:



Необходимо окислить первичную спиртовую группу в карбоксильную, а затем провести декарбоксилирование:

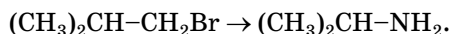


- **расщепление амидов кислот** (по Гофману):

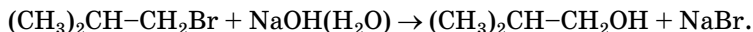


Пример.

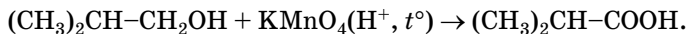
Синтезируйте изопропиламин из изобутилбромида:



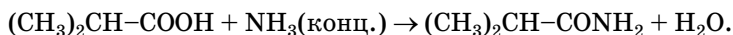
1. Замещаем атом брома на гидроксигруппу (S_N -реакция):



2. Окисляем спирт в карбоновую кислоту:



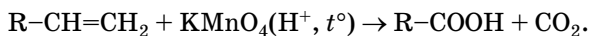
3. Получаем амид кислоты:



4. Проводим расщепление амида по Гофману:



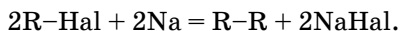
• **окисление терминальных алкенов**



Можно также использовать озонлиз — окислительный вариант.

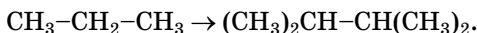
Вариант 4. В конечном продукте содержится в два раза больше углеродных атомов, чем в исходном соединении:

- **синтез Вюрца** (целесообразно использовать только для синтеза структур с симметричным углеродным скелетом)



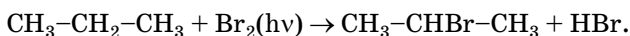
Пример.

Синтезируйте 2,3-диметилбутан из пропана:

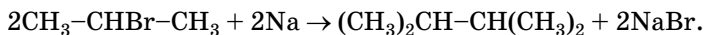


Структура целевого соединения симметрична и может быть получена по реакции Вюрца из 2-бромпропана. В свою очередь 2-бромпропан можно получить фотохимическим бромированием пропана. Таким образом, путь синтеза будет состоять из двух стадий:

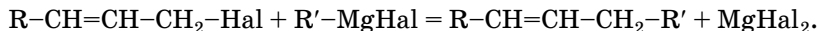
1. Бромирование пропана (реакция S_R -типа):



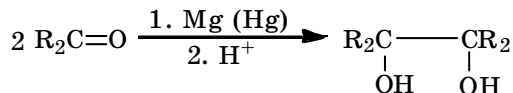
2. Конденсация Вюрца:



- **конденсация реактива Гриньяра с аллил- или бензилгалогенидами**

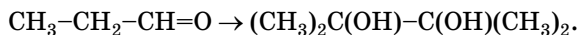


- **пинаконовое восстановление**



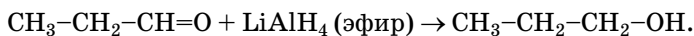
Пример.

Получите 2,3-диметилбутандиол-2,3 из пропаналя:

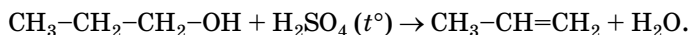


Целевой продукт может быть получен путем пинаконового восстановления ацетона. Ацетон можно синтезировать из исходного пропаналя путем восстановления, дегидратации, последующей гидратации и окисления.

1. Восстановление пропаналя:



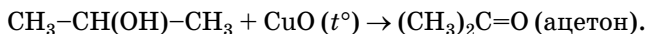
2. Дегидратация пропанола-1:



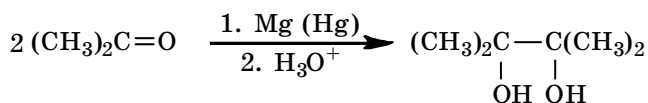
3. Гидратация пропилена (по правилу Марковникова):



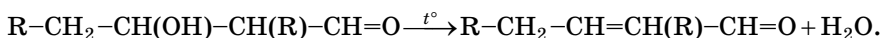
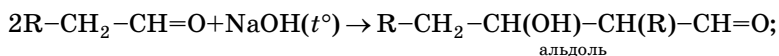
4. Дегидрирование пропанола-2:



5. Пинаконовое восстановление ацетона:



• **альдольно-котоновая конденсация**



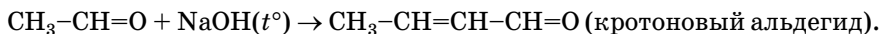
Пример.

Из этанала получите бутин-2-овую кислоту:

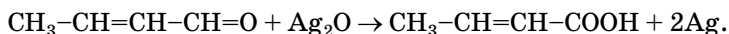


Для удвоения углеродного скелета можно воспользоваться альдольно-котоновой конденсацией, получив котоновый альдегид, легко преобразовать альдегидную группу в карбоксильную, а на месте двойной связи ввести тройную связь путем последовательного галогенирования и отщепления галогеноводорода:

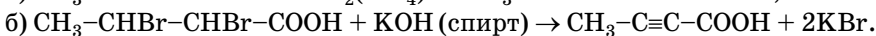
1. Альдольно-котоновая конденсация этанала (катализатор — основание):



2. Окисление альдегидной группы в карбоксильную без изменения двойной связи (реакция «серебряного зеркала»):



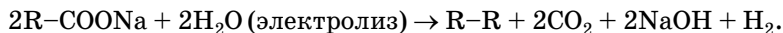
3. Галогенирование и дегидрогалогенирование котоновой кислоты:



Вариант 5. В конечном продукте содержится $(2n-2)$ или $(2n-1)$ атомов углерода, а в исходном соединении число атомов углерода равно n . Для первого случая

используют электролиз натриевых солей карбоновых кислот, во втором — нагревание кальциевых или бариевых солей. Оба процесса сопровождаются декарбоксилированием и приводят к образованию симметрично построенных соединений: алканов (при электролизе) и кетонов (при пиролизе). При использовании смешанных кальциевых солей могут быть получены несимметричные кетоны.

• **электролиз по Кольбе**

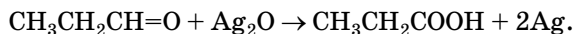


Пример.

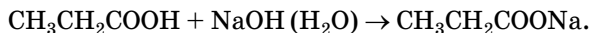
Синтезируйте бутан из пропионового альдегида:



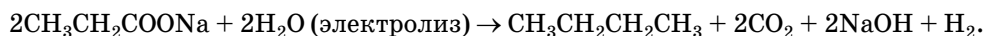
1. Окисляем альдегид до пропионовой кислоты (реакция «серебряного зеркала»):



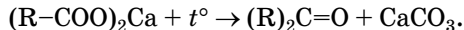
2. Получаем натриевую соль пропионовой кислоты:



3. Проводим электролиз натриевой соли:

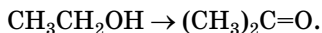


• **пиролиз кальциевых солей карбоновых кислот**

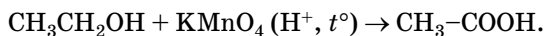


Пример.

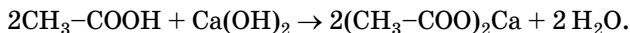
Предложите путь синтеза ацетона из этанола:



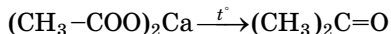
1. Окисляем этанол до уксусной кислоты:



2. Получаем кальциевую соль уксусной кислоты:



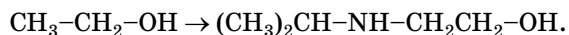
3. Проводим пиролиз ацетата кальция:



Следует отметить, что часто синтетические задачи требуют более сложной модификации углеродного скелета, требующей сочетания вышеуказанных методов. В этом случае необходимо продумать стратегию синтеза, начиная с целевого продукта, осуществляя так называемый *ретросинтетический* анализ.

Пример.

Осуществите синтез *N*-изопропилэтанолamina из этанола.



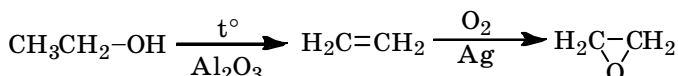
Целевое соединение содержит две функциональные группы: спиртовую и вторичную аминогруппу, разделенные цепью из двух метиленовых групп. Чаще всего для получения таких бифункциональных соединений используют окись этилена:



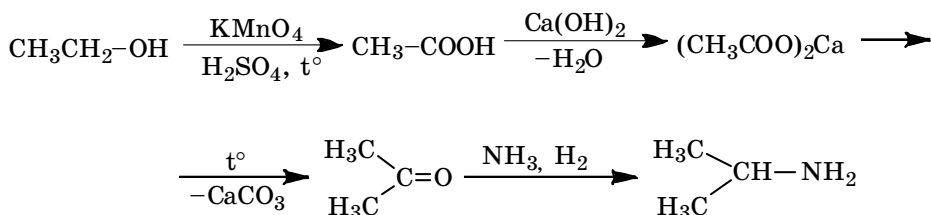
Следовательно, для синтеза конечного продукта нам необходима окись этилена и изопропиламин, которые нужно получить из этанола.

Тогда синтетическая задача будет состоять из трех частей:

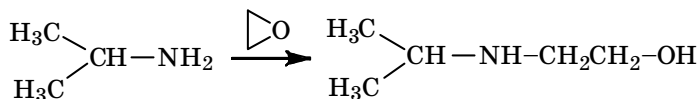
- синтез окиси этилена



- синтез изопропиламина



- конечный этап — получение целевого продукта:



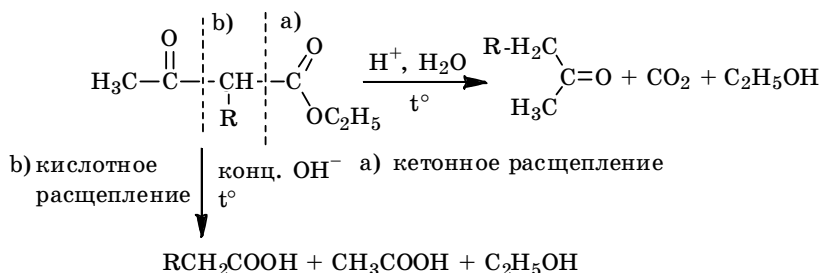
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

Задачи этого типа составляют важную часть профессиональной деятельности химика, для их решения необходимо хорошо знать характеристические реакции каждого класса органических соединений.

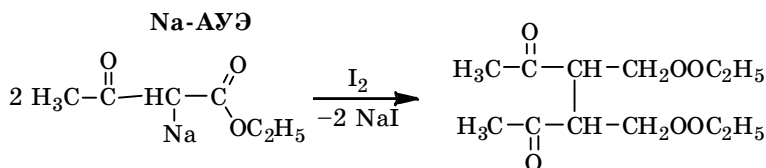
Пример.

Определите структуру соединения **X** ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$), имеющего симметричное строение, если известно, что при нагревании с концентрированной щелочью оно образует смесь трех продуктов: **A** ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), **B** ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) и **C** ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$) в соотношении 2:2:1. При нагревании с разбавленной кислотой соединение **X** выделяет углекислый газ (2 моля) и образует смесь двух продуктов **A** и **D** ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$) в соотношении 2:1. Как соединение **X**, так и продукт **D** дают положительную иодоформную реакцию, продукт **C** при нагревании легко отщепляет воду, превращаясь в циклическое производное **E**. Напишите уравнения всех реакций, перечисленных в условиях задачи.

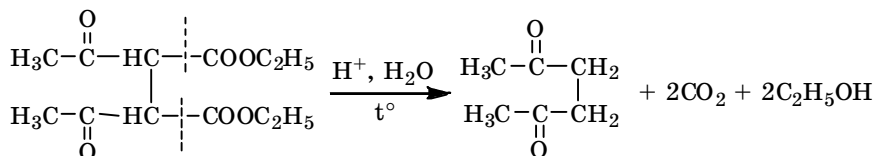
Расщепление соединения **X**, как под действием концентрированной щелочи, так и под действием кислоты, указывает на то, что соединение **X** может быть замещенным производным ацетоуксусного эфира (АУЭ).



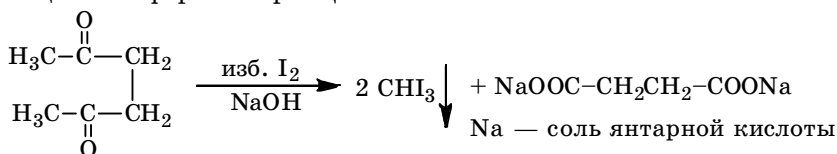
Соотношение продуктов расщепления **A:B:C** = 2:2:1 указывает на то, что соединение **X** содержит «удвоенный» структурный фрагмент АУЭ. Синтез этого соединения можно осуществить, конденсируя две молекулы Na-АУЭ с помощью иода:



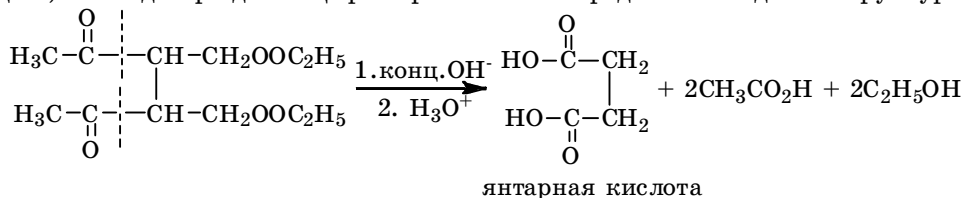
При кетонном расщеплении «димера» образуется дикетон **D** ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$), выделяется CO_2 и образуется этанол (2 моль). Дикетон **D**, будучи метилкетонем, дает положительную иодоформную реакцию, что совпадает с условиями задачи.



Реакция галоформного расщепления:



При кислотном расщеплении **X** образуются: этиловый спирт (соединение **A** состава $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), уксусная кислота (соединение **B** состава $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) и янтарная кислота (соединение **C** состава $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$) в соотношении 2:2:1, что соответствует условиям задачи. Соединение **X** также дает положительную иодоформную реакцию, что подтверждает еще раз правильность предлагаемой для **X** структуры.



ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ

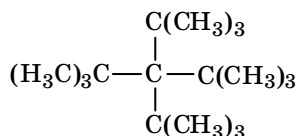
АЛКАНЫ

НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

1.1. 2) 3-Метил-4-этилгексан.

1.3. 4) 2,3,5-Триметилгексан.

1.4. $C_{17}H_{36}$



1.5. 4) 2,2,3,3-Тетраметилбутан.

1.7. 2,2,4,4-Тетраметил-3,3-дитретбутилпентан.

1.8. 4) 2,3,4,5-Тетраметилгексан.

1.10. 3) 2,4,5-Триметил-3,5-диэтилоктан.

1.12. 3) 2,4-Диметил-3-изопропилпентан.

1.13. 2,2,4,4-Тетраметилпентан.

1.14. 1) 3,3,4,5-Тетраметил-4-этилгептан.

КОНФОРМАЦИИ АЛКАНОВ

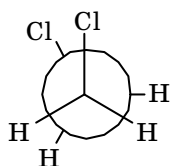
2.1. См. конформации алканов [1], с. 40; [4], т. 1, с. 303.

2.2. См. конформации бутана [1], с. 41; [4], т. 1, с. 307.

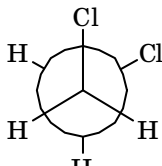
2.3. Возможно существование 4-х конформаций, соответствующих экстремальным значениям потенциальной энергии молекулы.

2.4. См. конформации алканов [2], т. 1, с. 143; [4], т. 1, с. 307.

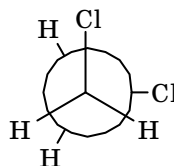
2.5. Возможно существование 4-х конформаций, соответствующих экстремальным значениям потенциальной энергии молекулы.



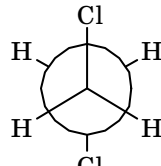
A



B



C



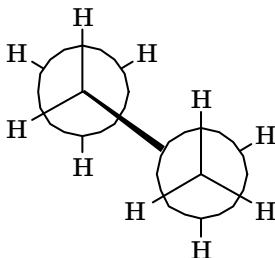
D

При повышении температуры становится возможным преодоление энергетического барьера между конформацией **A** ($\mu = 0$) и конформацией **B** ($\mu > 0$).

2.6. Энергетический барьер между конформацией с E_{\max} и конформацией с E_{\min} при низкой температуре становится непреодолимым, в результате чего их можно выделить в виде индивидуальных соединений — конформеров.

2.7. Возможно существование 4-х конформаций, соответствующих экстремальным значениям потенциальной энергии молекулы. См. конформации алканов [2], т. 1, с. 143.

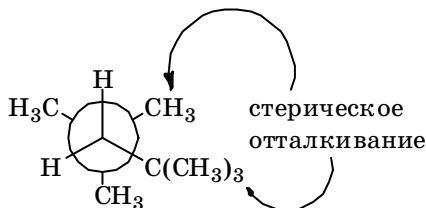
2.8. См. конформации алканов [1], с. 40.



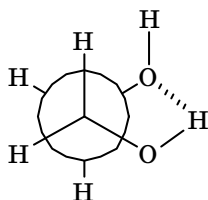
2.9. См. ответ к задаче 2.5.

2.10. Число конформаций максимально отличающихся по энергии равно двум, см. [1], с. 40.

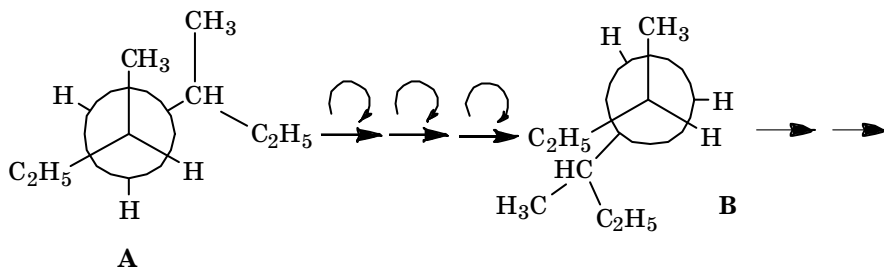
2.11.



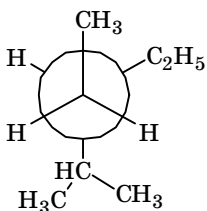
2.12. Скошенная конформация в гликолях стабилизирована за счет образования внутримолекулярных водородных связей.



2.13. Конформации А соответствует E_{\min} , конформации В — E_{\max} , всего возможно шесть конформаций, соответствующих экстремумам на графике изменения потенциальной энергии молекулы при вращении вокруг связи C_3-C_4 .



2.14. См. конформации алканов [1], с. 40; [4], т. 1, с. 307.



2.15. Возможно существование 4-х конформаций, соответствующих экстремальным значениям потенциальной энергии молекулы. См. конформации алканов [2], т. 1, с. 143.

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

3.1. Региоселективность при галогенировании алканов, см. [1], с. 44; [4], т. 1, с. 319.

3.2. Расчет % -ного содержания изомерных продуктов при галогенировании алканов см. [3], т. 1, с. 109; [4], т. 1, с. 319.

3.3. Расчет % -ного содержания изомерных продуктов при галогенировании алканов см. [3], т. 1, с. 109; [4], т. 1, с. 319.

3.4. Механизм внедрения карбена см. [1], с. 46; [6], с. 133.

3.5. Механизм внедрения карбена см. [1], с. 46; [6], с. 133.

3.6. Расчет % -ного содержания изомерных продуктов при галогенировании алканов см. [3], т. 1, с. 109; [4], т. 1, с. 319.

3.7. Механизм реакции сульфохлорирования алканов, см. [2], т. 1, с. 109, [1], с. 43; [4], т. 1, с. 327.

3.8. Расчет % -ного содержания изомерных продуктов при галогенировании алканов, см. [3], т. 1, с. 109; [4], т. 1, с. 319.

3.9. Зависимость региоселективности при галогенировании алканов от температуры, см. [1], с. 46; [4], т. 1, с. 319.

3.10. Определение относительной реакционной способности атомов водорода в алканах, см. [3], т. 1, с. 109.

3.11. См. механизм хлорирования метана [1], с. 42.

3.12. Определение относительной реакционной способности атомов водорода в алканах, см. [3], т. 1, с. 109.

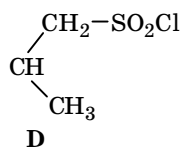
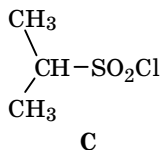
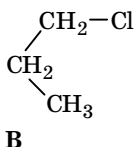
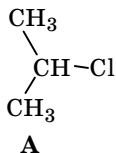
3.13. Роль ТЭС в реакциях радикального замещения, см. [2], т. 1, с. 150.

3.14. Механизм внедрения карбена, см. [1], с. 46; [6], с. 133.

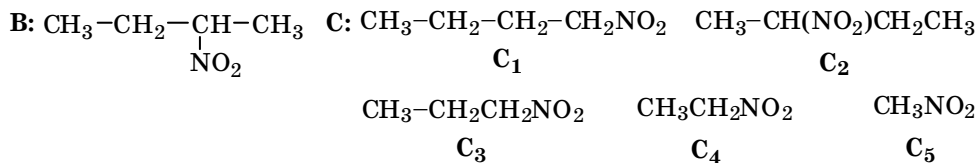
3.15. Относительная стабильность УЗ-радикалов, см. [2], т. 1, с. 150; [4], т. 1, с. 324.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

4.1. При хлорировании и сульфохлорировании пропана могут образоваться продукты замещения вторичных и первичных атомов водорода:



4.3. См. нитрование алканов [4], с. 328.



4.6. 1) 2-Дейтеро-3-метилбутан; 2) 2,3-диметилбутан.

4.10. б) Пропан \rightarrow 2-бромпропан \rightarrow 2,3-диметилбутан \rightarrow 2-нитро-2,3-диметилбутан.

4.12. Наибольшие выходы алканов получают, когда:

- 1) алкильная группа диалкилкупрата является первичной или вторичной;
- 2) алкильная группа в алкилгалогениде первичная.

Для получения изопентана следует использовать изобутилхлорид.

4.14. С: $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{CuLi}$; D: 2-метилбутан. Синтез с участием литийдиалкилкупратов, см. [4], т. 4, с. 31.

4.13. Реакция Вюрца целесообразна для синтеза симметричных изомеров октана, например, 2,5-диметилгексана и т. п.

4.15. Конечный продукт — изобутан. Синтез с участием литийдиалкилкупратов, см. [4], т. 4, с. 31.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

5.1. 2,5-Диметилгексан.

5.2. 2,3-Диметилбутан.

5.3. Хлористый метил и *трет*-бутилхлорид.

5.4. 3,4-Диметилгексан.

5.5. 2,2,3,3-Тетраметилбутан.

5.6. 3-Бромгексан.

5.7. Изомасляная кислота.

5.8. 1-Иод-2-метилбутан.

5.9. 2-Иод-3-метилбутан.

5.10. 2-Метилбутан.

5.11. 2,3,3-Триметилпентан.

5.12. 2,2,3,3-Тетраметилбутан.

5.13. 3,3-Диметилбутен-1.

5.14. Неопентан.

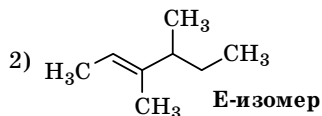
5.15. 2-Метилпентановая кислота.

АЛКЕНЫ

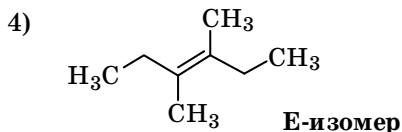
НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

1.1. 3) 3,3-Диметилпентен-1; геометрическая изомерия возможна только для алкена с углеродным скелетом (4).

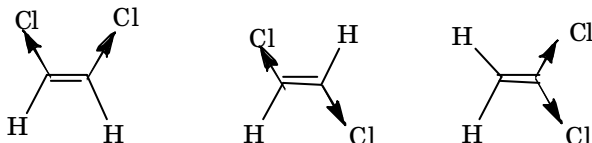
1.2. *E*, *Z*-номенклатура алкенов, см. [1], с. 53.



1.4. *E, Z*-номенклатура алкенов, см. [1], с. 53.



1.6. Учтите, что дипольный момент молекулы — это векторная сумма дипольных моментов связей.



1.8. Сравнительная устойчивость *терминальных* и *интернальных* алкенов см. [1], с. 54.

1.12. 1) 3 и 4; 2) 2; 3) 4.

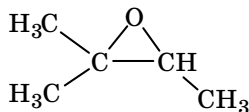
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

2.1. **Е:** гексанол-1. См. замещение в аллильном положении [1], с. 62.

2.2. **Е:** 2,3-диметилбутандиол-2,3. Гидроксилирование по Вагнеру, см. [1], с. 61.

2.3. **D:** 2-метилбутанол-2.

2.4. **D:**



2.5. **D:** хлорацетон, **Е:** ацетон.

2.6. **D:** 2-метилбутадиен-1,3.

2.7. **D:** метилэтилкетон. Правило Зайцева, см. [1], с. 50.

2.8. **Е:** 3,4-диметилгексанол-1. Окислительное гидроборирование, см. [2], т. 1, с. 263.

2.9. **D:** 2,3-диметилбутандиол-2,3.

2.10. Продукты озонлиза: хлоруксусный альдегид; 1-хлорбутанон-2; 3-хлорбутанон-2.

2.11. **Е:** 2,3-диметилбутандиол-2,3. Гидроксилирование по Вагнеру, см. [1], с. 61.

2.12. **Е:** 3-этилпентандиол-2,3, механизм электрофильного присоединения к алкенам, см. [1], с. 54.

2.13. **Е:** 3-этилпентан. См. восстановительное гидроборирование [2], т. 1, с. 263.

2.14. **D:** 2,3-диметилбутандиол-2,3.

2.15. **F:** 3-метилпентандиол-2,3.

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

3.1. См. механизм электрофильного присоединения по двойной связи [1], с. 54; [2], т. 1, с. 254.

3.2. См. [2], т. 1. с. 346.

Электронные эффекты заместителей:

1) CF_3 : $-\text{I}$; Cl : $-\text{I} > +\text{M}$;

2) CH_3 : $+\text{I}$; F : $-\text{I} > +\text{M}$;

3) Cl : $-\text{I} > +\text{M}$.

3.3. Обе реакции являются реакциями радикального замещения, в случае алкенов оно идет преимущественно в аллильное положение. См. [1], с. 62.

3.4. См. механизм электрофильного присоединения по двойной связи [1], с. 54–55.

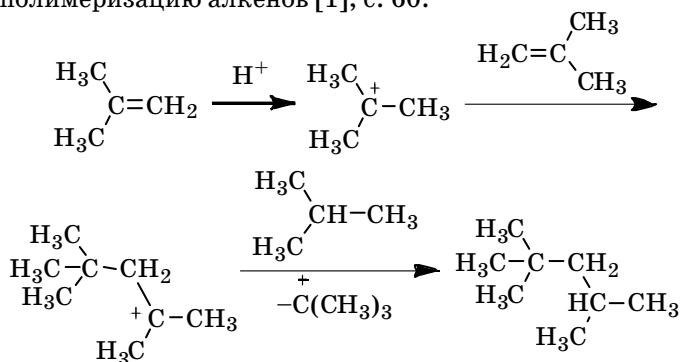
3.5. См. перекисный эффект Караша [1], с. 58.

3.6. См. сопряженное присоединение по двойной связи, [1], с. 55.

3.7. Образование карбкатиона при протонировании изобутилена; электрофильное присоединение этого карбкатиона к этилену; присоединение хлорид-аниона.

3.8. См. полимеризацию алкенов [1], с. 60.

3.10.



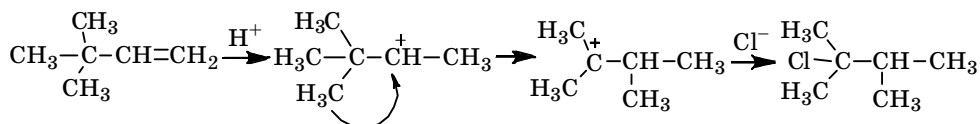
3.11. См. [2], т. 1. с. 346. Электронные эффекты заместителей:

$^+\text{N(CH}_3)_3$: $-\text{I}$;

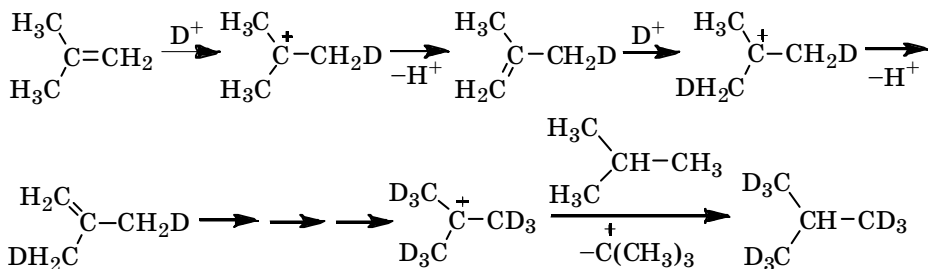
OCH_3 : $+\text{M} > -\text{I}$;

CH_3 : $+\text{I}$.

3.12. Образование 2-хлор-2,3-диметилбутана объясняется перегруппировкой промежуточного карбкатиона:



3.13.



3.14. См. теломеризацию алкенов [1], с. 59.

3.15. Произойдет перераспределение радиоактивной метки между положениями 1,3, благодаря делокализации неспаренного электрона в аллильном радикале, образующемся на первой стадии реакции, см. [1], с. 63.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

- 4.1. 3) См. реакцию Виттига [1], с. 124; [7], с. 86.
- 4.2. 1) См. Вакер-процесс [1], с. 61; [7], с. 75.
- 4.3. 1) См. окислительное гидроборирование [2], т. 1, с. 263.
- 4.4. 2) См. теломеризацию алкенов [1], с. 59.
- 4.5. 2) См. сопряженное присоединение по двойной связи [1], с. 55.
- 4.6. 1) См. реакцию Принса [1], с. 56; [7], с. 283.
- 4.7. 3) См. парциальное гидрирование алкинов [1], с. 67.
- 4.9. См. окислительное и восстановительное гидроборирование алкенов [2], т. 1, с. 263.
- 4.10. 3) См. присоединение карбена по двойной связи [1], с. 211; [2], т. 1, с. 286.
- 4.11. См. теломеризацию алкенов [1], с. 59.
- 4.14. 1) Восстановительное гидроборирование алкенов, см. [2], т. 1, с. 263.
- 4.15. 2) Оксимеркурирование алкенов см. [4], т. 1, с. 385.

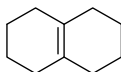
ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

- 5.1. 2) Пропилен \rightarrow 2-бромпропан \rightarrow 2-пропилмагнийбромид (А); пропилен \rightarrow 1-бромпропен-2 (В); А + В \rightarrow 4-метилпентен-1 \rightarrow 1-бром-4-метилпентан.
- 5.2. 2) Дегидробромирование; гидрогалогенирование; дегидрогалогенирование; бромирование.
- 5.3. 1) Дегидробромирование; гидробромирование; реакция Вюрца; бромирование; дегидробромирование.
- 5.4. 1) Дегидратация; гидробромирование (в присутствии перекиси); получение реактива Гриньяра; гидролиз D_2O .
- 5.5. 2) Высокотемпературное хлорирование; реакция Вюрца; гидроксирование по Вагнеру.
- 5.6. 1) Щелочной гидролиз; дегидратация в кислой среде, сопровождающаяся перегруппировкой; гидрирование.
- 5.7. 2) Хлорирование; реакция Вюрца; бромирование, дегидробромирование; высокотемпературное хлорирование по Львову.
- 5.8. 2) Димеризация в кислой среде; гидроксирование по Вагнеру.
- 5.9. 2) Пропан \rightarrow 2-хлорпропан \rightarrow 2-пропилмагнийхлорид \rightarrow 2-D-пропан.
- 5.10. а) 2,3-Дибром-2,3-диметилбутан \rightarrow 2,3-диметилбутен-2 \rightarrow 1-хлор-2,3-диметилбутен-2.
- 5.11. 2) Гидратация; дегидратация в кислой среде, сопровождающаяся изомеризацией промежуточного карбкатиона; озонлиз.
- 5.12. 1) Димеризация в кислой среде; бромирование в аллильное положение.
- 5.13. 1) Пропилен \rightarrow бромистый аллил \rightarrow 1,5-гексадиен \rightarrow 1,6-дибромгексан \rightarrow 1,6-гексилендимагнийбромид \rightarrow 1,6-дидейтерогексан.
- 5.14. 1) Высокотемпературное хлорирование; реакция Вюрца; озонлиз.

5.15. 1) Бутен-1 → 3-бромбутен-1 → бутадиен-1,3 → 1-бромбутен-3 → 1-дейтеробутен-3 → 1-дейтеробутанол-3.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

- 6.2. Изобутилен.
6.4. Изобутилен.
6.5. Пропилен.
6.6. 1-Бром-3-метилбутан.
6.7. 1-Хлор-2-метилпропен-2.
6.13.

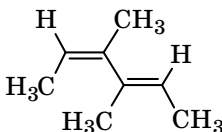


- 6.14. Циклогексен.
6.15. 2-Метилгептанол-2 и 2-метилгептанол-3.

АЛКИНЫ И АЛКАДИЕНЫ

НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

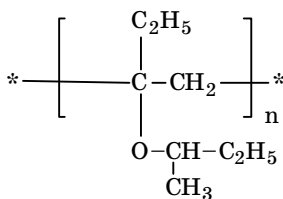
- 1.2. 1) Бутадиен-1,3; 2) 2-метилбутадиен-1,3.
1.4. 3) Один; 4) ни одного.
1.5. 4)



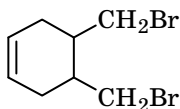
- 1.6. 2,3-Диметил-6-винилоктен-1-ин-7.
1.8. 3) *s*-Цис-*E,E*-3,4-диметилгексадиен-2,4.
1.9. Наиболее стабильный изомер — *s*-транс-*E,E*-3,5-диметилоктадиен-3,5.
1.15. 3) *s*-Транс-*Z,E*-гексадиен-2,4.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

- 2.1. E: 3-бромпентен-1.
2.2. F: пентен-2.
2.3. D: гександион-2,5.
2.4. E:

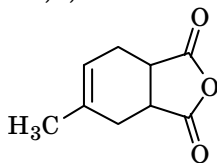


- 2.5. D: 2-бромпропандиаль.
2.6. E:



2.7. E: 1,8-дибромоктатриен-2,4,6.

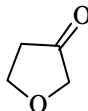
2.8. E:



2.9. E: 3-бром-3-метилбутен-1.

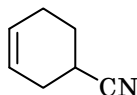
2.10. E: гексен-3.

2.11. D:



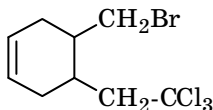
2.12. D: пропандиаль.

2.13. E:



2.14. F: гексадиен-2,4.

2.15. D:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

3.1. 3) 1-Бром-2-метилбутен-2.

3.2. 4) См. окислительную димеризацию алкинов по Глазеру [2], т. 1, с. 327.

3.3. 1) Пентадиен-1,3.

3.4. 4) См. изомеризацию алкинов по Фаворскому [1], с. 70; [2], т. 1, с. 322.

3.5. 2) 5-Метилгексадиен-1,3.

3.6. 3) 1-Бром-3,5-диметилгептадиен-2,4.

3.7. 3) Диеновый синтез с дицианацетиленом.

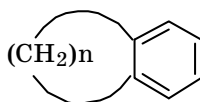
3.8. 2) См. окислительную димеризацию алкинов по Глазеру [2], т. 1, с. 327; [7], с. 101.

3.9. 1) См. реакцию Кучерова [1], с. 67; [2], т. 1, с. 319.

3.10. 3) См. реакции винилирования [1], с. 68; [2], т. 1, с. 323.

3.11. 3) См. изомеризацию алкинов по Фаворскому, [1], с. 70; [2], т. 1, с. 322.

3.12. 4)



3.13. 3) Гексаналь.

3.14. 3) Диэтилкетон.

3.15. 1) Бутен-3-ол-1.

ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

4.1. 2) Ацетилен \rightarrow этилен \rightarrow формальдегид \rightarrow метанол \rightarrow метилхлорид; ацетилен \rightarrow ацетиленид натрия \rightarrow пропин \rightarrow ацетон \rightarrow 3-метилбутин-1-ол-3 \rightarrow 3-метилбутен-3-ин-1 \rightarrow изопрен.

4.2. 2) Пропилен \rightarrow аллилхлорид \rightarrow гексадиен-1,5 \rightarrow 2,5-дибромгексан \rightarrow гексадиен-2,4.

4.3. 2) Этанол \rightarrow бутадиен-1,3 (А); этанол \rightarrow этилен (В);

А + В \rightarrow циклогексен.

4.4. 1) Пропин \rightarrow ацетон; пропин + ацетон \rightarrow 2-метилпентин-3-ол-2.

4.5. 1) Ацетилен \rightarrow диацетиленид натрия (А); ацетилен \rightarrow этилен \rightarrow бромистый этил (В); А + 2В \rightarrow гексин-3 \rightarrow гексен-3 \rightarrow гександиол-3,4.

4.6. 1) Ацетилен \rightarrow этилен \rightarrow 1,2-дибромэтан (А); ацетилен \rightarrow ацетиленид натрия (В); А + 2В \rightarrow гексадиин-1,5 \rightarrow гександион-2,5.

4.7. 2) Ацетилен \rightarrow винилацетилен \rightarrow хлоропрен (А); ацетилен \rightarrow этаналь (В); А + В \rightarrow реакция Дильса — Альдера.

4.8. 2) 3-Метилбутанол-1 \rightarrow 3-метилбутен-2 \rightarrow 3-бром-3-метилбутен-1 \rightarrow изопрен.

4.9. 2) Ацетилен \rightarrow этилен \rightarrow этанол \rightarrow бутадиен-1,3 \rightarrow циклогексен \rightarrow адипиновая кислота.

4.10. 2) Пропин \rightarrow ацетон; ацетон + пропин \rightarrow 2-метилпентин-3-ол-2 (А);

А \rightarrow 2-метилпентен-1-ин-3 \rightarrow *цис*-2-метилпентадиен-1,3.

4.11. 2) Ацетилен \rightarrow дивинилацетилен \rightarrow 1,3,5-тривинилбензол.

4.12. 1) Карбид кальция \rightarrow ацетилен \rightarrow этаналь \rightarrow уксусная кислота (А); А + ацетилен \rightarrow винилацетат \rightarrow поливинилацетат.

4.13. 1) Ацетилен \rightarrow уксусный альдегид; ацетилен + уксусный альдегид \rightarrow гексин-3-диол-2,5 \rightarrow 2,5-дигидроксигексанон-3.

4.14. 1) Ацетилен \rightarrow дивинилацетилен \rightarrow гексатриен-1,3,5.

4.15. 2) Ацетилен \rightarrow винилацетилен \rightarrow хлоропрен \rightarrow 1,2,3,4-тетрабром-2-хлорбутан.

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

5.1. $2 > 1 > 3 > 4$.

5.2. в) Изопропильный катион более стабилен, чем изопропенильный катион; г) вторичный катион аллильного типа более устойчив, чем вторичный карбкатион.

См. относительную стабильность карбкатионов [2], т. 1, с. 346.

5.3. Реакционная способность данных УВ в реакциях электрофильного присоединения изменяется в последовательности, соответствующей изменению стабильности карбкатионов. См. [2], т. 1, с. 346.

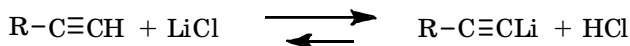
5.4. См. кинетический и термодинамический контроль в реакциях присоединения к сопряженным диенам [2], т. 1, с. 348.

5.5. См. кинетический и термодинамический контроль в реакциях присоединения к сопряженным диенам [2], т. 1, с. 348.

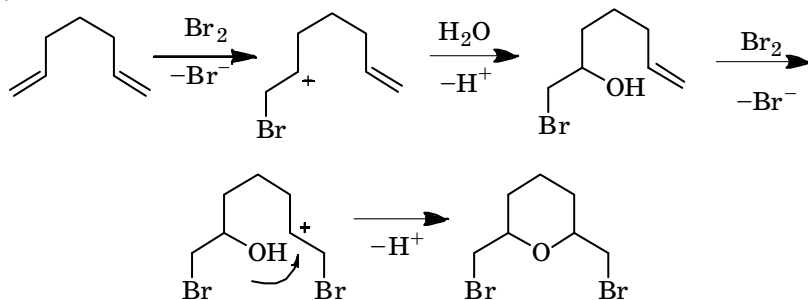
5.6. См. изменение электроотрицательности углерода в разных гибридных состояниях [3], т. 1, с. 59.

5.7. См. кислотность органических соединений по Бренстеду [2], т. 1, с. 91.

5.8. В результате кислотно-основного взаимодействия образуются новые сопряженная кислота и сопряженное основание. См. [2], т. 1, с. 91. Положение равновесия при этом зависит от их относительной силы: если возникающая сопряженная кислота сильнее, чем исходная, то равновесие будет смещено влево, например:



5.9.

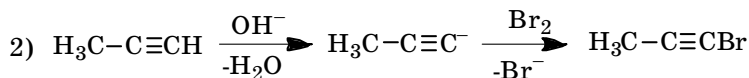
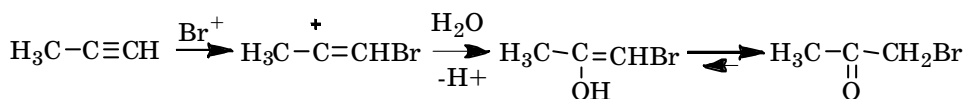
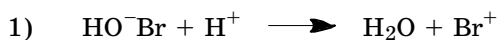


5.10. Аддукт диенового синтеза при повышении температуры может снова распадаться: при этом могут возникнуть новые диен и диенофил. Ретрореакция Дильса — Альдера, см. [2], т. 1, с. 342.

5.11. См. кинетический и термодинамический контроль в реакциях присоединения к сопряженным диенам [1], с. 78; [2], т. 1, с. 348.

5.12. См. сравнительную стабильность карбокатионов [1], с. 55; [2], т. 1, с. 346.

5.13.



5.14. Учтите, что диен может вступать в реакцию диенового синтеза только в *s-цисоидной* конфигурации. Стереоспецифичность в реакциях Дильса — Альдера, см. [1], с. 80.

5.15. Окислительное гидроборирование алкинов, см. [3], т. 1, с. 370.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

6.1. Аллен.

6.2. 1) Результат полимеризации изопрена по типу 1,4; 2) результат полимеризации изопрена по типу 1,2.

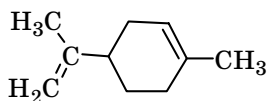
6.3. А: 1-метилциклогексен-1.

6.4. α-изомер: 1-метил-4-изопропилциклогексадиен-1,3;

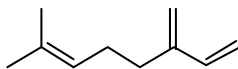
β-изомер: 1-метил-4-изопропилциклогексен-2.

6.5. 3-Метилпентин-1.

6.6. А:



6.7.



мирцен

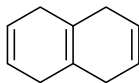
6.8. А: 3-метилбутин-1.

6.9. X — аллен.

6.10. А: 4-винилциклогексен-1.

6.11. Изопрен.

6.12.



6.13. 3,3-Диметилбутин-1.

6.14. 3,3-Диэтинилпентадиин-1,4.

6.15. 2-Метилбутен-1-ин-3.

АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

НОМЕНКЛАТУРА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1.1.

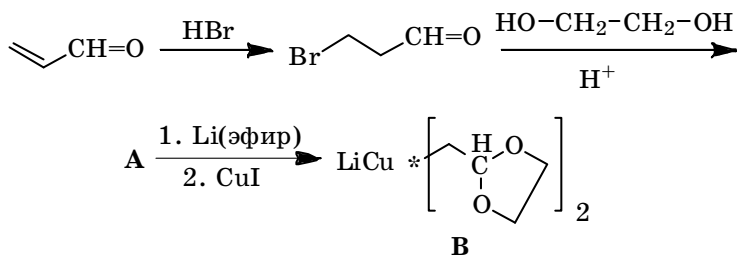
2 моль Этилен → циклобутан → хлорциклобутан → циклобутилмагнийбромид (А);

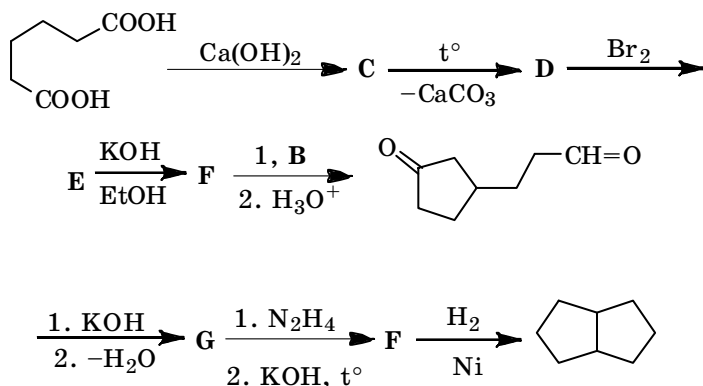
Са-соль адипиновой кислоты → циклопентанон → циклопентанол → бромистый цикlopентил (В);

А + В → циклобутилциклопентан → 1-хлор-1-циклобутилциклопентан → 1-амино-1-циклобутилциклопентан → спиро[4,4]нонанол-2 → 2-хлорспиро[4,4]нонан → спиро[4,4]нонан.

1.2. Са-соль адипиновой кислоты → циклопентанон → цикlopентадиенон.

1.3.





1.4. Бутадиен + этилен → циклогексен → бромистый циклогексил → бициклогексил.

1.5. Са-соль адипиновой кислоты → циклопентанон → циклопентадиенон → циклопентадиен → бицикло[2,2,1]гептен-2 → бицикло[2,2,1]гептан.

1.6. 4 моль Ацетилен → циклооктатетраен → бицикло[6,1,0]нонтриен-2,4,6 → конечный продукт.

1.7. 3 моль Ацетилен → бензол → бензол Дьюара → конечный продукт.

1.8. Са-соль адипиновой кислоты → циклопентанон → циклопентанол → бромистый циклопентил (А);

ацетилен → динатрийацетиленид + А → дициклопентилацетилен → 1,2-дициклопентилэтан.

1.9. Бутадиен-1,3 + этилен → циклогексен → 3-бромциклогексен-1 → циклогексадиен-1,3 → конечный продукт.

1.10. Бутадиен-1,3 + этилен → циклогексен (А); А + бутадиен-1,3 → дегидродекалин-2,3 → декалин.

1.11. Бутадиен-1,3 + этилен → циклогексен → циклогексанол → циклогексанон (альдольно-кетоновая конденсация с $\text{CH}_2=\text{O}$) → 2-метиленциклогексанон → метиленциклогексан → спиро[2,5]октан.

1.12. 4 моль Ацетилен → циклооктатетраен → бицикло[4,2,0]октатриен-2,4,6 → конечный продукт.

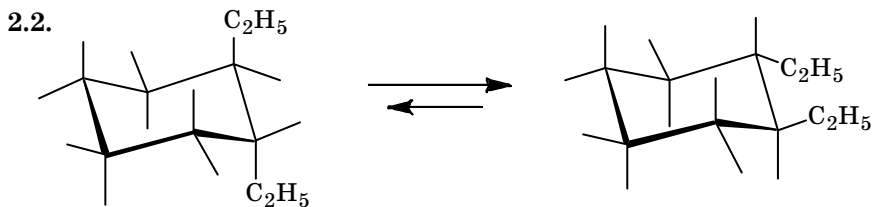
1.13. Ацетилен + $2\text{CH}_2\text{N}_2$ → бицикло[1,1,0]бутан.

1.14. Бутадиен-1,3 + ацетилен → (А); А + $2\text{CH}_2\text{N}_2$ → конечный продукт.

1.15. Бутадиен-1,3 + $2\text{CH}_2\text{N}_2$ → конечный продукт.

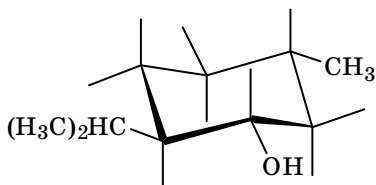
СТРОЕНИЕ И СТЕРЕОХИМИЯ АЛИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1. Молекулярной формуле C_6H_{12} соответствуют 11 структурных изомеров. Кроме того, некоторые из них могут существовать в виде пары геометрических изомеров, например: 1,2- или 1,3-диметилциклобутан, 1-метил-2-этилциклопропан. Дизамещенные циклы при отсутствии элементов молекулярной симметрии могут существовать в виде энантиомеров, например: *транс*-1-метил-2-этилциклопропан.



Расщепление на оптические антиподы возможно тогда, когда в структуре нет элемента симметрии. Оптическая изомерия возможна для *транс*-изомеров 1,2-, 1,3-диэтилциклогексанов. Сравнительная стабильность замещенных циклогексанов, см. [2], т. 1, с. 222.

2.3. Наиболее стабильным диастереомером будет ментол, так как все объемные заместители у него занимают экваториальные положения:

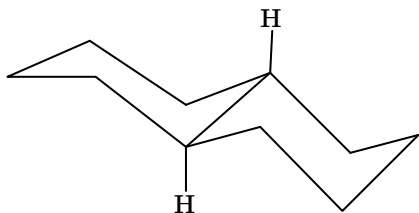


2.4. Наиболее стабильным диастереомером будет тот, в котором все объемные заместители занимают экваториальные положения, см. [2], т. 1, с. 222.

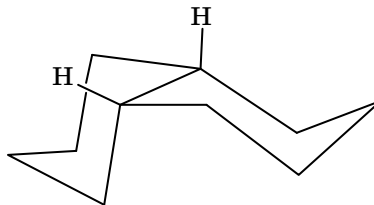
2.5. См. конформационный анализ замещенных циклогексанов [2], т. 1, с. 224.

2.6. См. конформационный анализ замещенных циклогексанов [2], т. 1, с. 224; [3], т. 1, с. 274.

2.7. Stereoisomerism of α - and β -substituted decalins, see [3], т. 1, с. 277; [8], т. 1, с. 567; [10], с. 504.

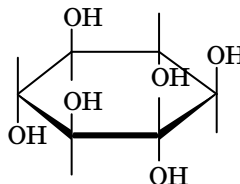
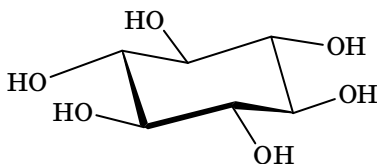


транс-декалин



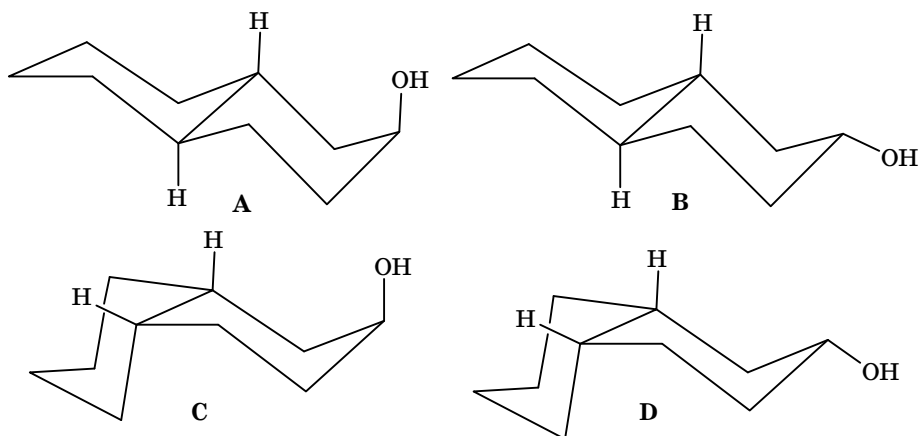
цис-декалин

2.8. См. [10], с. 461.

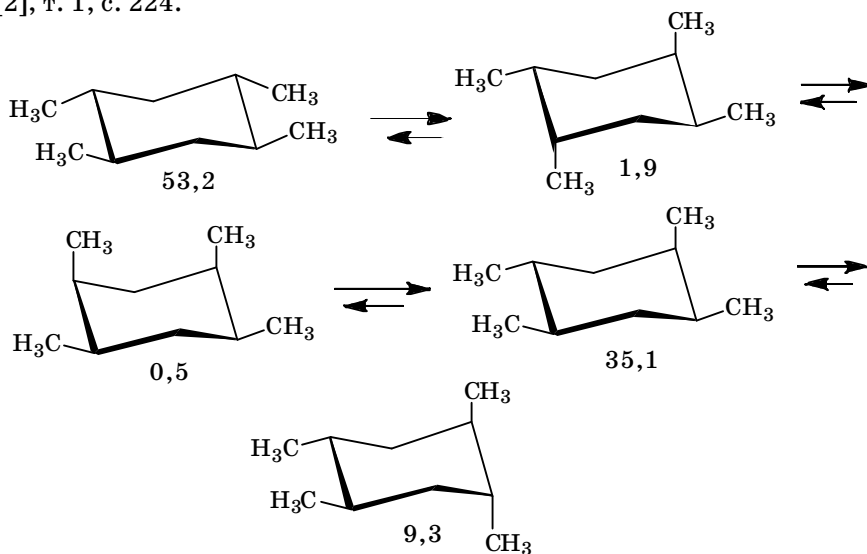


2.9. Расщепление на оптические антиподы возможно тогда, когда в структуре нет элемента симметрии. Наиболее стабильным диастереомером будет тот, в котором все объемные заместители занимают экваториальные положения, см. [2], т. 1, с. 222.

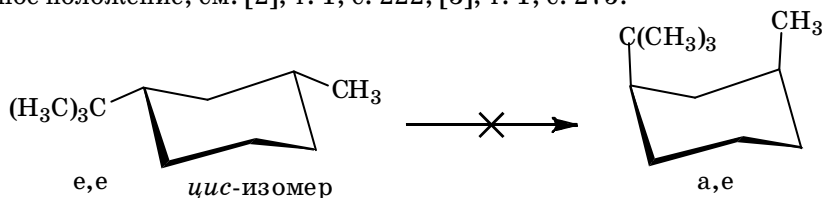
2.10. Стабильность убывает в ряду: **B > D > A > C**. См. стереоизомерию декалинов [3], т. 1, с. 277; [8], т. 1, с. 567; [10], с. 504.

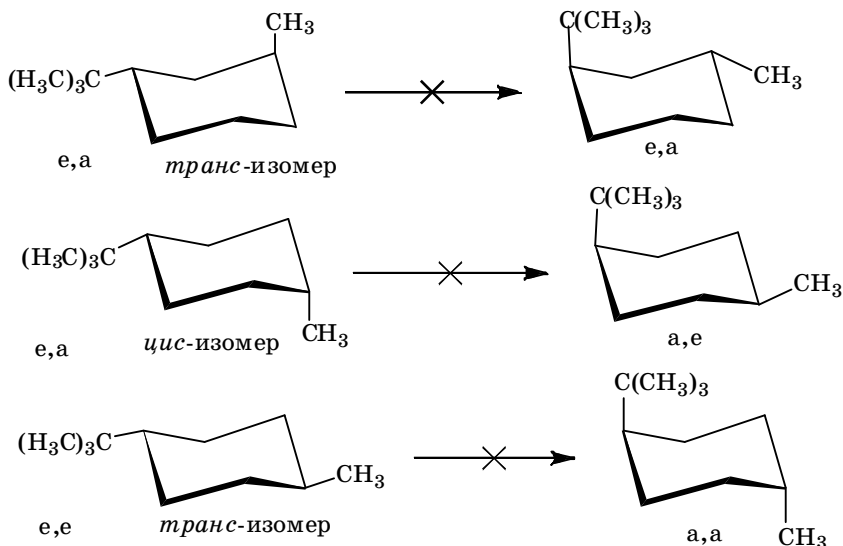


2.11. Расщепление на оптические антиподы возможно тогда, когда в структуре нет элемента симметрии. Наиболее стабильным диастереомером будет тот, в котором все объемные заместители занимают экваториальные положения, см. [2], т. 1, с. 224.

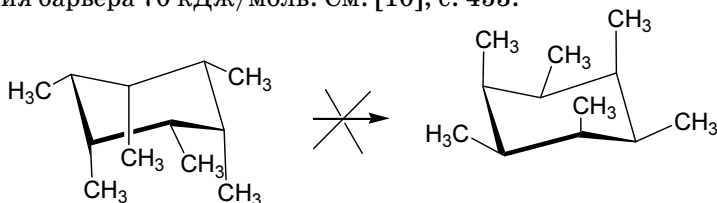


2.12. Учтите, что *трет*-бутильная группа может занимать только экваториальное положение, см. [2], т. 1, с. 222; [3], т. 1, с. 275.





2.13. Переход в другую по сути идентичную *цис*-конформацию требует преодоления барьера 70 кДж/моль. См. [10], с. 453.



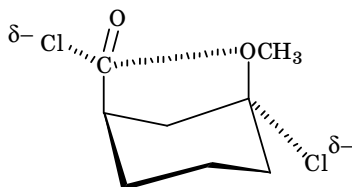
2.14. Для соединения **A** и для соединения **B** возможна одна конформация, так как *трет*-бутильная группа может занимать только экваториальное положение [2], т. 1, с. 222.

2.15. Большей конформационной энергией обладает метильная группа, см. [2], т. 1, с. 222.

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

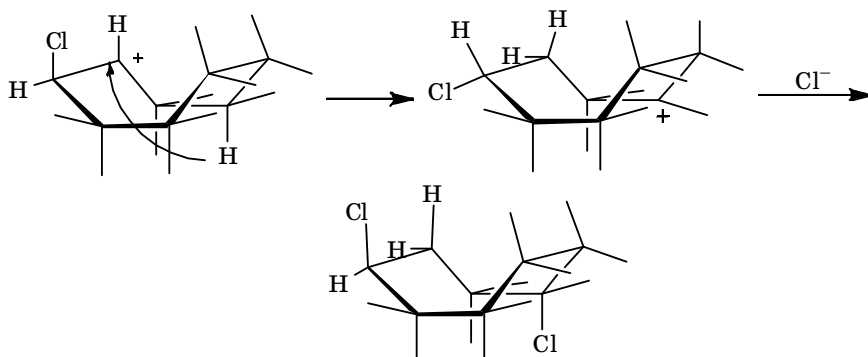
3.1. Для реакции сужения цикла более благоприятна конформация с экваториальным расположением аминогруппы. См. перегруппировку Демьянова [1], с. 214; [7], с. 129.

3.2. Учтите трансаннулярное взаимодействие [1], с. 222.

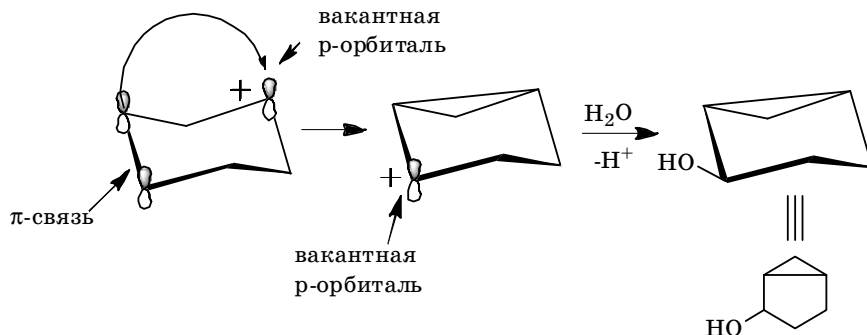


3.3. Рассмотрите конформации ментил- и неоментилхлоридов, учтите возможность благоприятного (диаксиального) положения заместителей при реакции элиминирования, см. реакции элиминирования в циклах [1], с. 218.

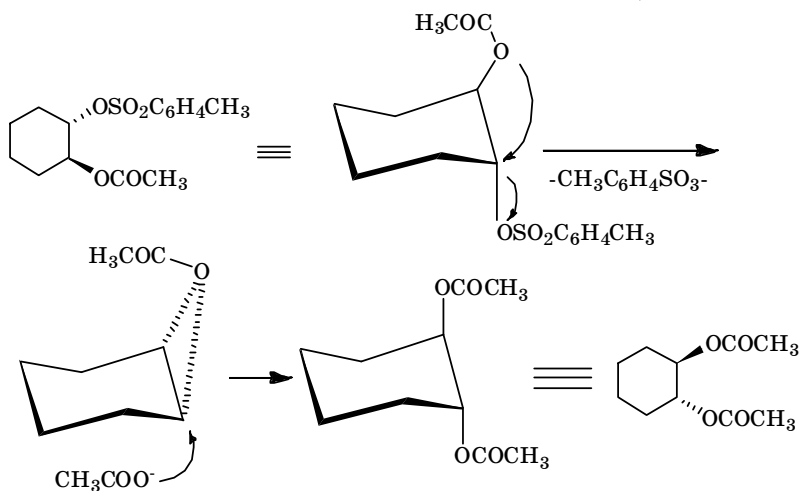
3.4. Учтите трансаннулярное взаимодействие, см. [1], с. 222.



3.5. См. перегруппировку Демьянова [1], с. 214. Образование бициклического продукта обусловлено трансаннулярным взаимодействием π -связи и карбкатионного центра, см. [1], с. 222.



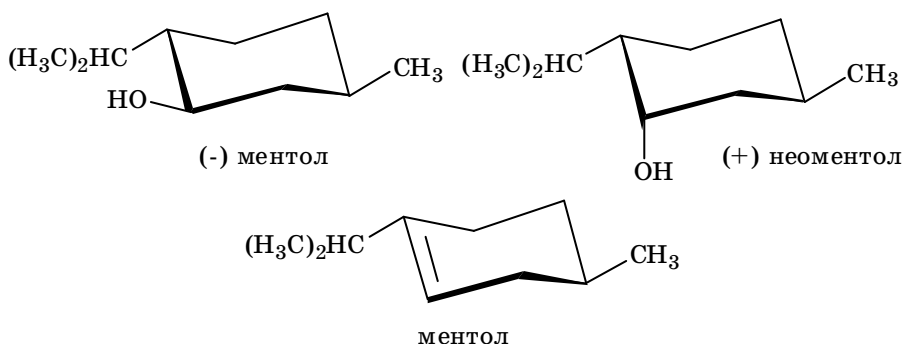
3.6. Сохранение конфигурации при сольволизе *транс*-изомера может быть объяснено на основе ниже приведенной схемы, см. анхимерное содействие [2], т. 1, с. 605. Обращение конфигурации в случае сольволиза *цис*-изомера является результатом нуклеофильного замещения по механизму S_N2 .



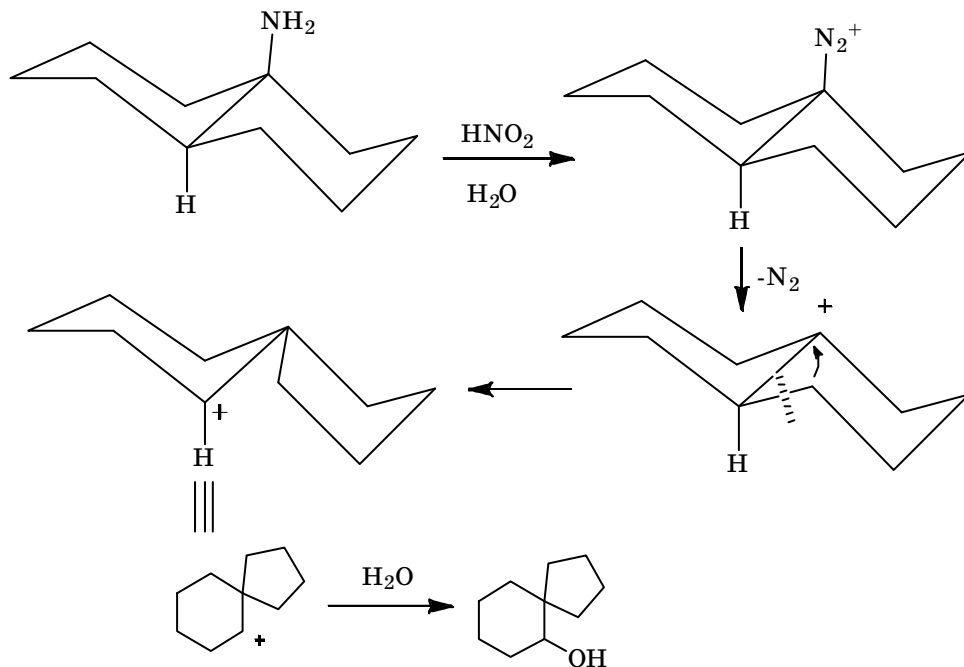
3.7. 1) *Транс*-дибромид; 2) *цис*-гликоль; 3) *транс*-гликоль. См. присоединение к циклоалкенам [3], т. 1, с. 313, 334.

3.8. Учтите возможность благоприятного (диаксиального) положения заместителей в реакции элиминирования, при образовании 1-фенилциклогексена из *цис*-2-фенилциклогексанола и 3-фенилциклогексена из *транс*-циклогексанола, см. [1], с. 218. Образование производных цикlopентена обусловлено перегруппировками в промежуточном карбокатионе.

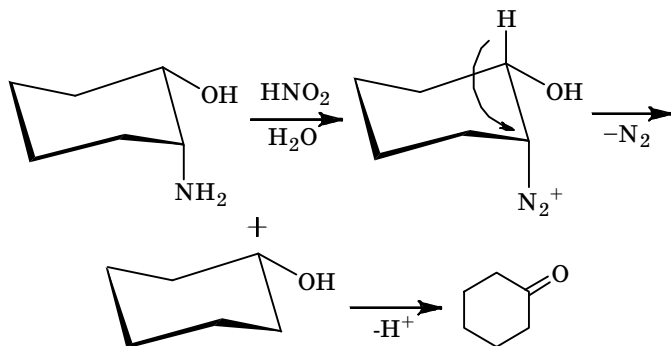
3.9. Учтите возможность благоприятного (диаксиального) положения заместителей при реакции элиминирования, см. [1], с. 218.



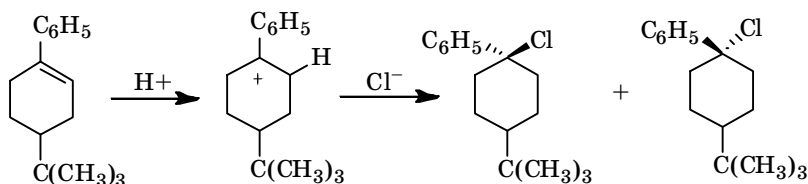
3.10. Образование продуктов с сужением цикла может быть объяснено перегруппировками образующегося промежуточного карбокатиона, см. [1], с. 214; [7], с. 129.



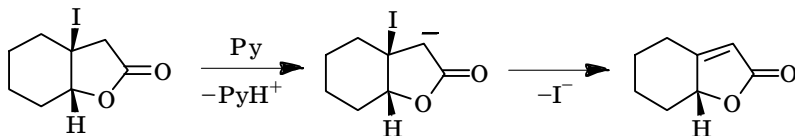
3.11. См. перегруппировку Демьянова [1], с. 214; [7], с. 129. В случае *цис*-изомера образуется продукт без сужения цикла:



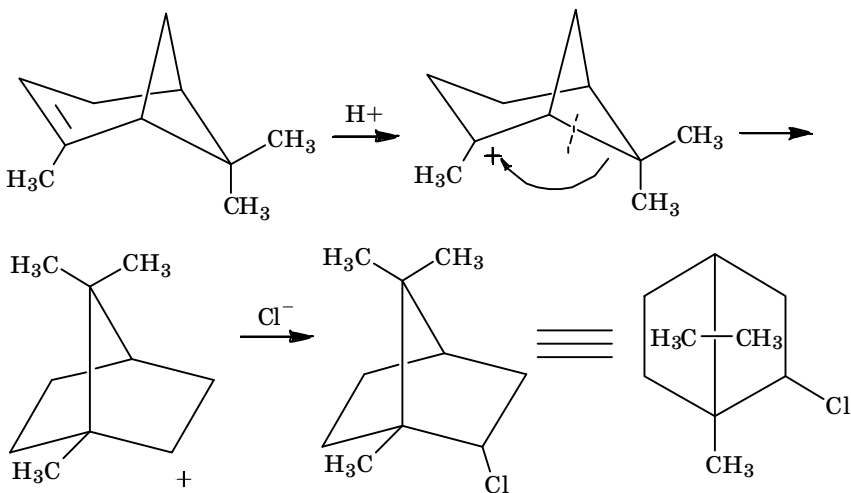
3.12. 1) Механизм S_N1 ;



2) α -водород по отношению к карбонильной группе является более подвижным.

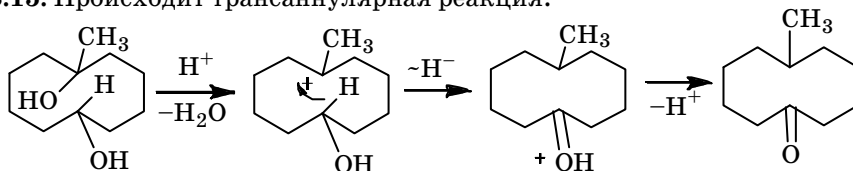


3.13. Образование продукта является результатом перегруппировки Вагнера — Меервейна в промежуточном карбокатионе, см. [1], с. 227.



3.14. См. перегруппировку Фаворского [1], с. 220; [7], с. 348.

3.15. Происходит трансаннулярная реакция:



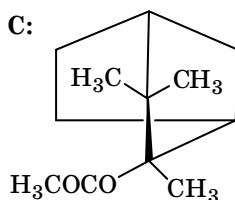
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

4.1. F: циклопентан.

4.2. Конечные продукты — циклогексан и бензол, см. необратимый катализ Зелинского [1], с. 217.

4.3. G — гидроксиметилциклобутан; H — цикlopentанол.

4.4. См. перегруппировки в производных камфанового ряда [1], с. 228.

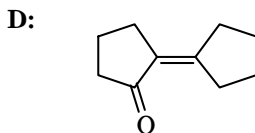


4.5. Конечные продукты — гидроксиметилциклобутан и цикlopentанол, см. перегруппировку Демьянова [1], с. 214; [7], с. 129.

4.6. D: карбоксиметилциклопентан, см. перегруппировку Фаворского [1], с. 220; [7], с. 348.

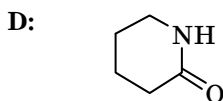
4.7. D: циклооктадиол-1,2; E: циклооктадиол-1,5. См. трансаннулярное взаимодействие [1], с. 223.

4.8.

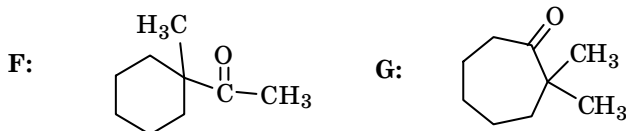


4.9. D: цикlopентен.

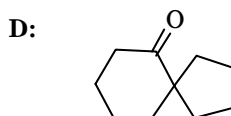
4.10.



4.11.

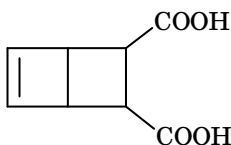


4.12.



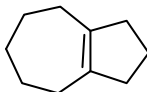
4.13.

D:



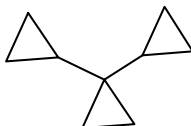
4.14.

E:



4.15.

D:



КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

5.1. См. свойства малых циклов [1], с. 213.

5.2. См. свойства малых циклов [1], с. 213.

5.3. См. свойства малых циклов [1], с. 213.

5.8. См. СН-кислотность циклопентадиена [1], с. 219.

5.11. Для 1,3-циклогексадиена может быть использована реакция диенового синтеза, см. [3], т. 1, с. 514.

5.12. Для 1,3-циклогексадиена может быть использована реакция диенового синтеза, см. [3], т. 1, с. 514.

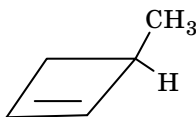
5.13. См. свойства малых циклов [1], с. 213.

5.14. Рассмотрите возможность реакции Дильса — Альдера. См. [3], т. 1, с. 514.

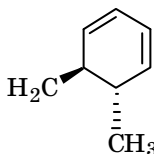
5.15. Учтите наличие двойных связей в бензоле Дьюара (см. гидроксиглирование по Вагнеру [1], с. 61) и наличие циклопропановых структурных фрагментов в призмани, см. свойства малых циклов [1], с. 213.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

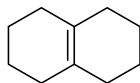
6.1.



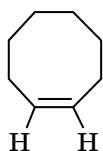
6.2.



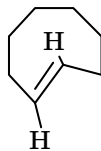
6.3.



6.4.

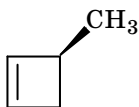


цис-изомер



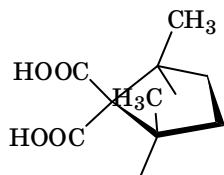
транс-изомер

6.5.

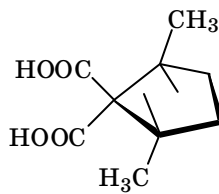


6.6.

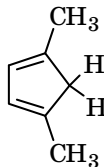
A:



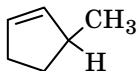
B:



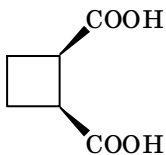
6.7.



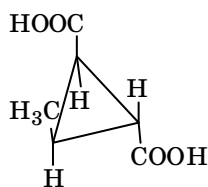
6.8.



6.9.

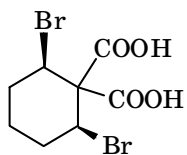


6.10.

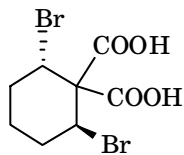


6.11.

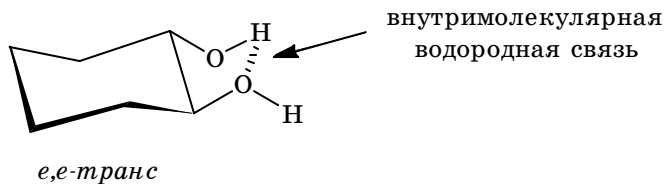
A:



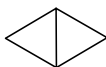
B:



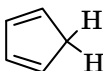
6.12.



6.13.



6.14.



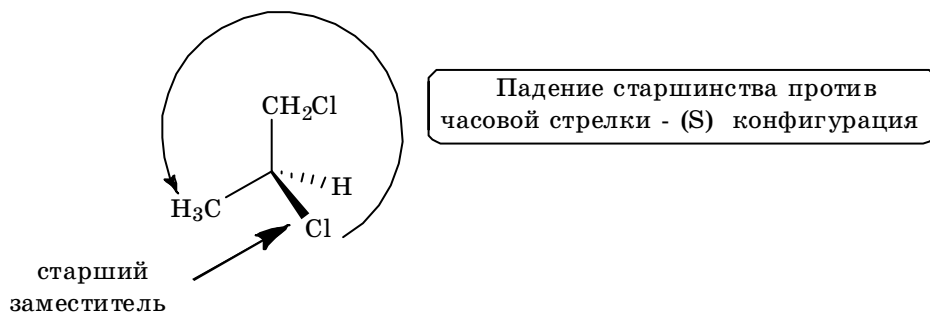
6.15. А — бензол Дьюара, В — призмат. См. [4], т. 2, с. 329.

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

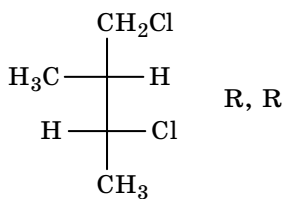
ИЗОМЕРИЯ И СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ

1.1. Всего 4 изомера, из них 2 имеют асимметрические атомы углерода.

1.2. А:

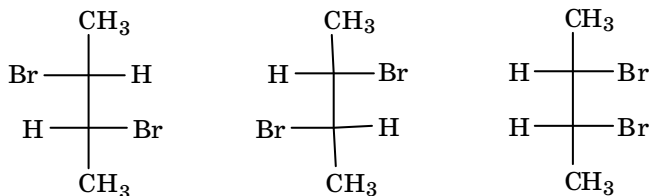


1.3. Всего существует 10 изомеров, из них 3 геминальных и 3 вицинальных дихлорида.

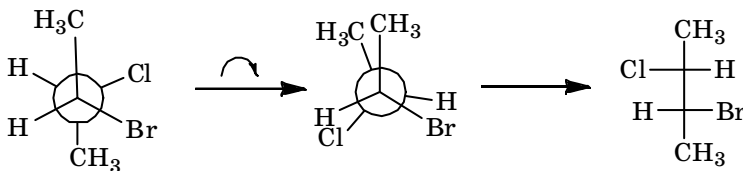


1,3-дихлор-2-метилбутан

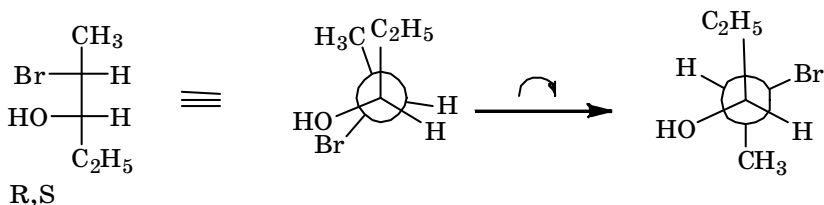
1.4. 4) Для 2,3-дибромбутана учтите образование *мезо*-формы.



1.5. А: преобразование конформационных формул Ньюмена в проекции Фишера:

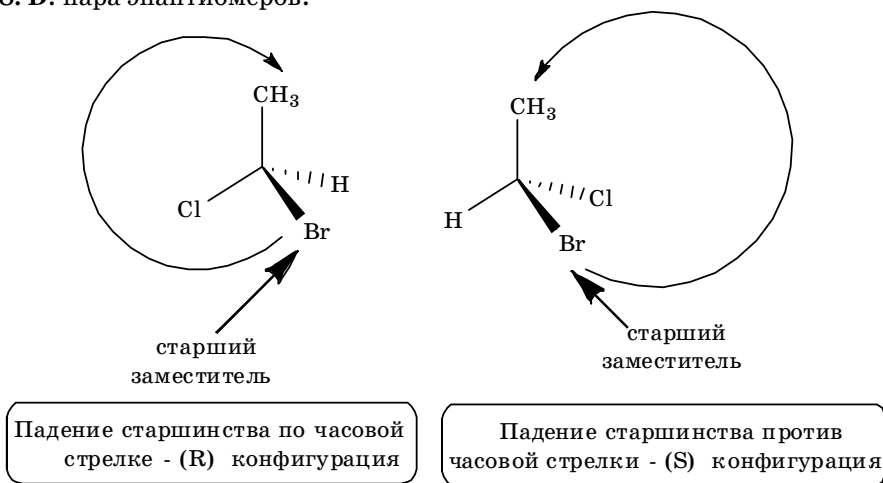


1.6. А: преобразование проекционных формул Фишера в конформационные формулы Ньюмена:



1.7. Всего возможно 5 изомеров (без учета стереоизомерии). 1,2-дифторбутен-1 может существовать в виде геометрических изомеров, 3,4-дифторбутен-1 — в виде энантиомеров.

1.8. D: пара энантиомеров.



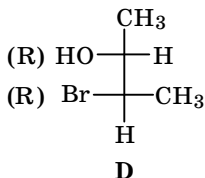
1.9. Понятия конформация и конфигурация см. [2], т. 1, с. 141, 180; [4], т. 2, с. 31.

1.10. Определение абсолютной конфигурации асимметрического атома углерода по Кану — Ингольду — Прелогу, см. [2], т. 1, с. 188.

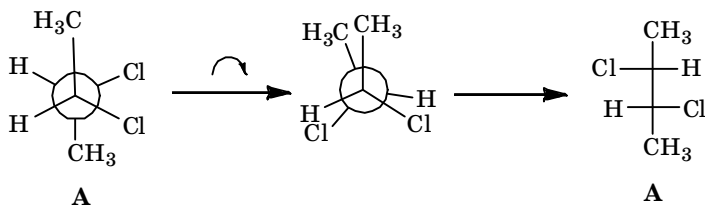
1.11. В виде геометрических изомеров может существовать соединение 3; в виде оптических изомеров могут существовать соединения 2 и 4.

Определение абсолютной конфигурации асимметрического атома углерода по Кану — Ингольду — Прелогу, см. [2], т. 1, с. 188.

1.12. Определение абсолютной конфигурации асимметрического атома углерода по Кану — Ингольду — Прелогу, см. [2], т. 1, с. 188. Stereoisomer D идентичен структурам E и F.

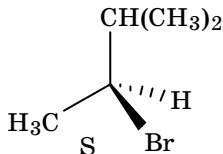


1.13. Преобразование конформационных формул Ньюмена в проекции Фишера:

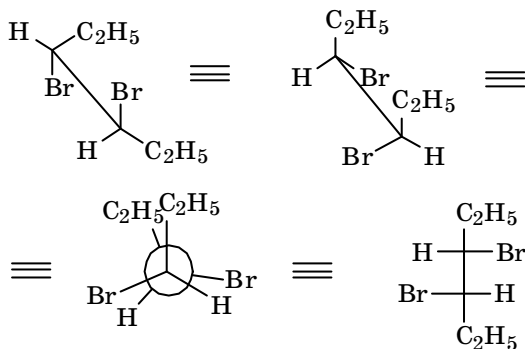


Для соединения A учтите образование мезо-формы. См. [2], т. 1, с. 194–196.

1.14. 2) 2-Бром-3-метилбутан.



1.15. Преобразование конформационных формул в проекционные формулы Фишера. О *трео*- и *эритро*-энантиомерах см. [2], т. 1, с. 194.



СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

2.1. Следует рассмотреть два ряда реакционной способности: для S_N2 - и S_N1 -реакций. О структурных факторах в реакциях S_N -типа см. [1], с. 88.

2.2. Если предположить, что условия реакции (активный заряженный нуклеофил) способствуют S_N2 -механизму, то наименее реакционноспособным будет наиболее стерически затрудненный алкилхлорид — неопентилхлорид (С), наиболее реакционноспособным является 1-хлорпентан (А). См. механизм S_N2 -типа [1], с. 87.

2.3. 2), 3). О реакциях S_N -типа см. [1], с. 86.

2.4. А: 2-хлор-3-метилбутан, В и С: 2-хлор- и 3-хлорпентаны. О факторах, определяющих предпочтительность реакций S_N2 -типа см. [1], с. 87.

2.5. Условия реакции благоприятствуют механизму S_N2 (ДМСО хорошо сольватирует катион калия, цианид-анион становится более сильным нуклеофилом), см. структурные факторы для механизма S_N2 [1], с. 87, а также роль апротонных растворителей в реакциях S_N -типа [6], с. 470.

2.6. Об особенностях замещения галогена в аллильном положении см. [2], т. 1, с. 601–603; [4], т. 2, с. 156.

2.7. Об особенностях замещения галогена в аллильном положении см. [2], т. 1, с. 601–603; [4], т. 2, с. 156.

2.8. К реакциям S_N -типа могут быть отнесены реакции 1 и 2, хотя в случае 1 нельзя исключить реакции элиминирования (этилат калия — сильное основание). О факторах, определяющих соотношение реакций S_N и Е-типа, см. [1], с. 93; [2], т. 1, с. 617, 622.

2.9. О нуклеофилах и нуклеофильности см. [3], т. 1, с. 177.

2.10. О соотношениях нуклеофильности и основности см. [5], т. 2, с. 75.

2.11. Роль структурных факторов при механизмах S_N2 и S_N1 , см. [1], с. 88; [3], т. 1, с. 200.

2.12. О соотношениях нуклеофильности и основности см. [5], т. 2, с. 75.

2.13. О конкуренции замещения и элиминирования см. [1], с. 93; [3], т. 1, с. 233.

2.14. б) $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} = \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$. О реакциях S_N -типа см. [1], с. 90.

2.15. См. принцип ЖМКО и правило Корнблума [1], с. 90; [5], т. 2, с. 94.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

3.1. 2) F: $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$.

3.2. 2) F: $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2$; G: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$.

3.3. 2) E: $\text{NC}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

3.4. 2) F: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{OCH}_3)-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$.

3.5. 2) E: $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

3.6. 2) F: $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)\text{CCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$.

3.7. 2) F: $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

3.8. 2) F: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)\text{CNH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$.

3.9. 2) E: 1,2,3,4-тетраацетоксибутан.

3.10. 2) E: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$.

3.11. 2) F: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$.

3.12. 2) G: $\text{CH}_3-\text{CCl}_2-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{Cl}$.

3.13. 2) E: $\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH}_2\text{--S--C}_2\text{H}_5$.

3.14. 2) E: $\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH}_2\text{--NO}_2$; G: $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH(CH}_3\text{)--O--N=O}$.

3.15. 2) E: $\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH}_2\text{--O--CO--CH}_3$.

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

4.1. См. нуклеофильное «содействие» соседней группы, [3], т. 1, с. 201.

4.2. См. нуклеофильное «содействие» соседней группы, [3], т. 1, с. 201.

4.3. 2) (R) 3-метилгексанол-3 и (S) 3-метилгексанол-3. Механизм $\text{S}_{\text{N}}1$, см. [1], с. 87.

4.4. См. структурные факторы при механизмах $\text{S}_{\text{N}}2$ и $\text{S}_{\text{N}}1$ [1], с. 88; [3], т. 1, с. 200.

4.5. См. правило Корнблума [1], с. 90.

4.6. См. структурные факторы при механизмах $\text{S}_{\text{N}}2$ и $\text{S}_{\text{N}}1$ [1], с. 88; [3], т. 1, с. 200.

4.7. Смешанный механизм $\text{S}_{\text{N}}2$ и $\text{S}_{\text{N}}1$ с преобладанием $\text{S}_{\text{N}}2$, см. [3], т. 1, с. 200.

4.8. (R) 2-бромбутан превращается в (S) 2-этоксипутан, по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$, в реакции образования 2-этоксипутана из алкоголята не затрагивается конфигурация асимметрического центра, поэтому образуется продукт с сохранением конфигурации.

4.9. Реализуется механизм $\text{S}_{\text{N}}1$. В промежуточном карбокатионе аллильного типа имеет место делокализация заряда, что приводит к образованию двух изомерных продуктов замещения. См. аллильные перегруппировки [5], т. 2, с. 51.

4.10. При действии заряженного нуклеофила реализуется механизм $\text{S}_{\text{N}}2$, который не сопровождается переносом реакционного центра. В случае действия нейтрального нуклеофила $\text{S}_{\text{N}}1$ -механизм становится предпочтительнее. В промежуточном карбокатионе аллильного типа возможен перенос реакционного центра. См. аллильные перегруппировки [5], т. 2, с. 51.

4.11. См. принцип ЖМКО и правило Корнблума [1], с. 90.

4.12. При использовании объемного основания определяющим фактором элиминирования является стерический фактор, поэтому реакция отщепления происходит по правилу Гофмана (против правила Зайцева), см. [3], т. 1, с. 222.

4.13. Чем более сильным основанием является используемый нуклеофильный реагент, тем больше процент продукта отщепления. О конкуренции замещения и элиминирования см. [1], с. 93; [3], т. 1, с. 233.

4.14. Под действием сильного основания (NH_2^-) образуется карбанион, который играет роль «внутреннего» нуклеофила, что приводит к образованию цикла.

4.15. Для реакции отщепления наиболее предпочтительным является транс-соединное расположение уходящих групп в заторможенной конформации, см. [1], с. 93; [3], т. 1, с. 221.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НУКЛЕОФИЛА И РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕЗУЛЬТАТ И СООТНОШЕНИЕ РЕАКЦИЙ $\text{S}_{\text{N}}2$ И E

5.1. О влиянии природы растворителя на реакции $\text{S}_{\text{N}}2$, см. [2], т. 1, с. 589; [3], т. 1, с. 179.

5.2. См. [4], т. 2, с. 97.

5.3. Особенности реакции элиминирования в алкилгалогенидах см. [1], с. 92; [2], т. 1, с. 610; [3], т. 1, с. 215.

5.4. Увеличение основности и пространственных затруднений в молекуле растворителя ведет к отщеплению протона в β -положении и образованию продуктов реакции E1. Поэтому замена этилового спирта на третбутиловый спирт меняет соотношение реакций S_N1 и E1 в сторону элиминирования.

5.5. См. нуклеофильное замещение в аллилгалогенидах [2], т. 1, с. 601–603.

5.6. О реакциях S_N -типа с амбидентными нуклеофильными реагентами см. [1], с. 90; [2], т. 1, с. 603.

5.7. О факторах, определяющих соотношение реакций S_N и E-типа см. [1], с. 93; [2], т. 1, с. 617, 622; [3], т. 1, с. 233.

5.8. См. принцип ЖМКО [1], с. 90.

5.9. О факторах, способствующих реакциям E-типа см. [1], с. 93; [2], т. 1, с. 617; [3], т. 1, с. 233.

5.10. О факторах, способствующих реакциям E-типа см. [1], с. 93; [2], т. 1, с. 617; [3], т. 1, с. 233.

5.11. О влиянии природы растворителя на реакции S_N2 см. [1], с. 90; [2], т. 1, с. 589; [3], т. 1, с. 179.

5.12. О факторах, определяющих соотношение реакций S_N и E-типа см. [1], с. 90–93; [2], т. 1, с. 617, 622; [3], т. 1, с. 233.

5.13. О факторах, определяющих соотношение реакций S_N и E-типа см. [1], с. 90–93; [2], т. 1, с. 617, 622; [3], т. 1, с. 233.

5.14. О влиянии природы растворителя на реакции S_N2 см. [1], с. 90; [2], т. 1, с. 589; [3], т. 1, с. 179.

5.15. О влиянии природы растворителя на реакции S_N -типа см. [1], с. 90; [2], т. 1, с. 589; [3], т. 1, с. 179.

ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

6.1. 2) Хлористый пропилен \rightarrow пропилен \rightarrow аллилхлорид \rightarrow 1,3-дихлорпропанол-2 \rightarrow глицерин.

6.2. 2) 1-Бромбутан \rightarrow бутен-1 \rightarrow бутанол-2 (А); $A + Na \rightarrow B$;

1-бромбутан + В \rightarrow бутил-втор-бутиловый эфир.

6.3. 2) 1-Хлорпропан \rightarrow пропен \rightarrow пропанол-2 \rightarrow ацетон.

6.4. 2) Пропилбромид \rightarrow пропилен \rightarrow изопропилбромид \rightarrow нитрил изомасляной кислоты.

6.5. 3) Пропилбромид \rightarrow пропилен \rightarrow изопропилбромид (А); пропилбромид \rightarrow нитрил масляной кислоты \rightarrow масляная кислота \rightarrow Na-соль масляной кислоты (В); $A + B \rightarrow$ изопропиловый эфир масляной кислоты.

6.6. 1) Изопропилбромид \rightarrow пропилен \rightarrow аллилхлорид \rightarrow 1,3-дихлорпропанол-2.

6.7. 3) Изопропилбромид \rightarrow пропилен \rightarrow бромистый аллил \rightarrow гексадиен-1,5 \rightarrow 3-хлоргексадиен-1,5 \rightarrow 3-иодгексадиен-1,5 (см. реакцию Финкельштейна, [1], с. 82; [7], с. 352).

6.8. 2) Ацетилен \rightarrow бутин-2-диол-1,4 \rightarrow бутандиол-1,4 \rightarrow тетрагидрофуран.

6.9. 2) Ацетилен \rightarrow винилацетилен \rightarrow бутадиен-1,3 \rightarrow 1,4-дибромбутан \rightarrow динитрил адипиновой кислоты.

6.10. 3) 2-Иодбутан → бутен-2 → бутандиол-2,3 (А); Бутен-2 → этаналь → уксусная кислота (В); А + 2 В → 2,3-диацетоксибутан.

6.11. 2) 1-Иодбутан → бутен-1 → 3-бромбутен-1 → 3-аминобутен-1 → 1-бром-3-аминобутан.

6.12. 3) Иодистый изобутил → 2,5-диметилгексан → 2,5-дибром-2,5-диметилгексан → 2,5-диметилгексадиен-2,4 → 2,5-диметилгексен-3 → 2,5-диметилгексанол-3.

6.13. 6) Бромэтан → бутан → 2-бромбутан → бутен-2 → 2,3-эпоксибутан → 2-аминобутанол-3.

6.14. 1) Метан → ацетилен → этаналь → уксусная кислота (А); ацетилен → этилен → этиленгликоль (В); В + 2 А → диацетат этиленгликоля.

6.15. 1) Бутилиодид → бутен-1 → 3-хлорбутен-1 → бутен-1-ол-3 → бутан-триол-1,2,3.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

7.1. А: 2-бромбутан.

7.2. А: бромистый изобутил.

7.3. А: 1-бромбутен-1; В: 4-бромбутен-1; С: 3-бромбутен-1.

7.4. А: 2,2-диметилбутан.

7.5. А: 3-метилпентан.

7.6. Цис- и транс-1-хлорпентен-2; 3-хлорпентен-1.

7.7. А: 3-хлор-3-винилпентадиен-1,4.

7.8. А: 1-хлор-2,2,3,3-тетраметилбутан.

7.9. А: 1,4-дибромбутан.

7.10. А: 2-бром-2,3-диметилбутан.

7.11. А: 2,3-диметилбутен-2.

7.12. А: *n*-бутан.

7.13. А: 3-метилбутен-1.

7.14. А: 1-хлор-2,2-диметилпропан.

7.15. А: 4-бромгептадиен-1,6.

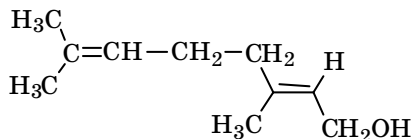
СПИРТЫ И ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

1.1. 6) 1,3-Диизопропилоксипропанол-2.

1.2. 3) (S) 3-метилпентанол-1.

1.3. 4)

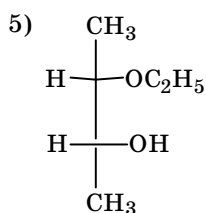
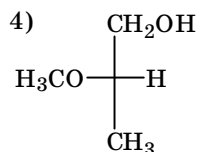


1.4. 3) 2,2-Дихлорэтанол-1.

1.5. Существует 4 изомерных первичных спиртов и 6 изомерных простых эфиров.

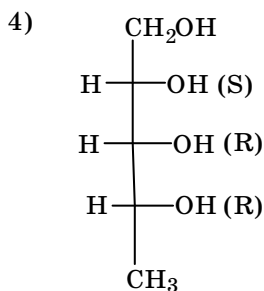
1.6. Существует 3 изомерных третичных спирта и 2 простых эфира.

1.7.



1.9. Возможно 6 изомерных диолов, из которых 3 могут существовать в виде энантиомеров.

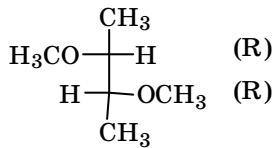
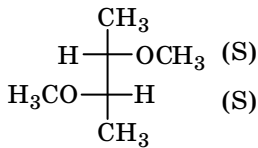
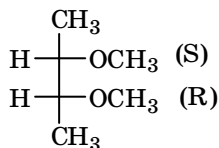
1.10



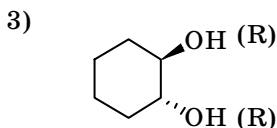
1.11. Возможно 4 изомерных спирта и 3 эфира, для бутанола-2 возможно существование оптической изомерии.

1.12. 3) 2,3-Бутиленоксид.

1.13. 2)

мезо-форма1.14. Для пентандиола-2,4 учтите образование *мезо*-формы.

1.15.



СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

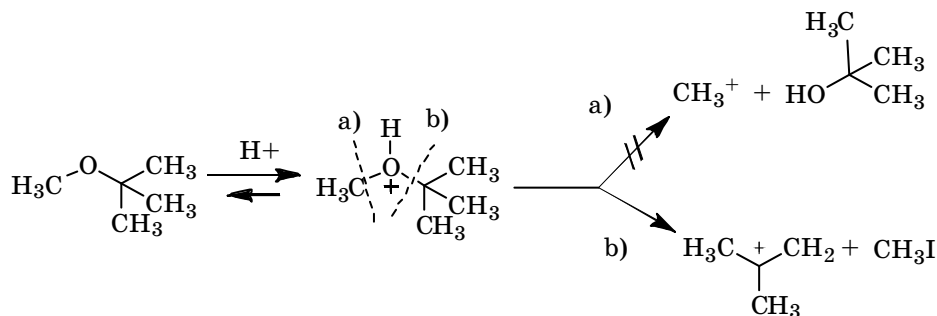
2.2. О кислотности органических соединений см. [2], т. 1, с. 93.

2.3. а) См. пробу Лукаса [2], т. 2, с. 30.

2.4. См. реакции S_N -типа [2], т. 1, с. 584.

2.5. 2) Для ПС реакции S_N2 необходимо sp^2 -состояние атома углерода (валентный угол 120°), что труднее всего реализовать для циклопропана из-за больших угловых напряжений.

2.6. Направление расщепления эфира под действием HI зависит от стабильности образующегося карбкатиона, см. [1], с. 112.



2.7. См. о реакциях элиминирования в спиртах [2], т. 2, с. 36.

2.8. См. механизм $\text{S}_{\text{N}}1$ [2], т. 2, с. 25.

2.9. Легкость расщепления циклических эфиров зависит от величины углового напряжения в цикле: чем больше угловое напряжение, тем легче происходит разрыв цикла, см. [1], с. 112.

2.10. См. кислотность спиртов [2], т. 2, с. 17.

2.11. О природе уходящей группы в реакциях S_{N} -типа см. [2], т. 1, с. 593. Присутствие кислоты необходимо для $\text{X}=\text{H}$, R .

2.12. Механизм дегидратации спиртов, см. [1], с. 104; [4], т. 2, с. 260.

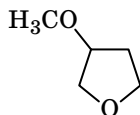
2.13. О природе уходящей группы в реакциях S_{N} -типа см. [2], т. 1, с. 593.

2.14. См. о реакциях элиминирования в спиртах [2], т. 2, с. 34.

2.15. Сравните относительную устойчивость карбокатионов, образующихся в результате протонирования и отщепления воды. Учтите угловые напряжения в циклах. См. [1], с. 218.

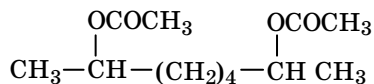
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

3.1. а) G:



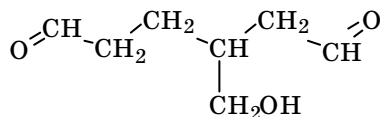
3.2. а) Учтите, что на первой стадии происходит перегруппировка.

G:



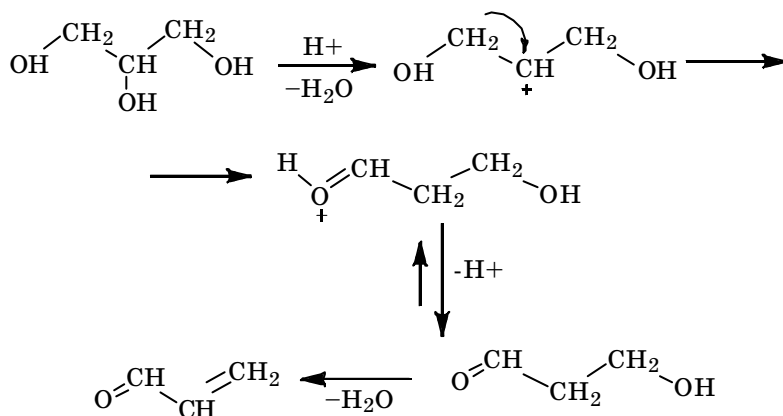
3.3. а) G: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

3.4. а) F:



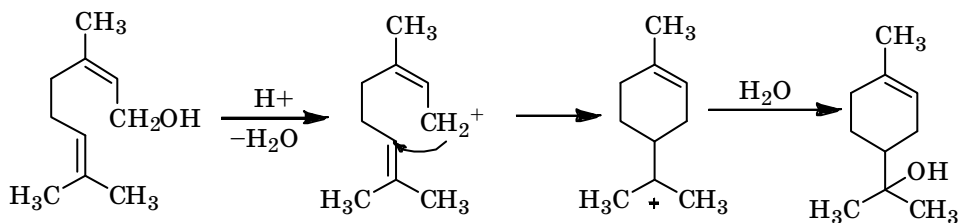
3.5. а) H: 1,4-дииодбутан.

3.6. а) G: 2-хлор-2-метилбутан.



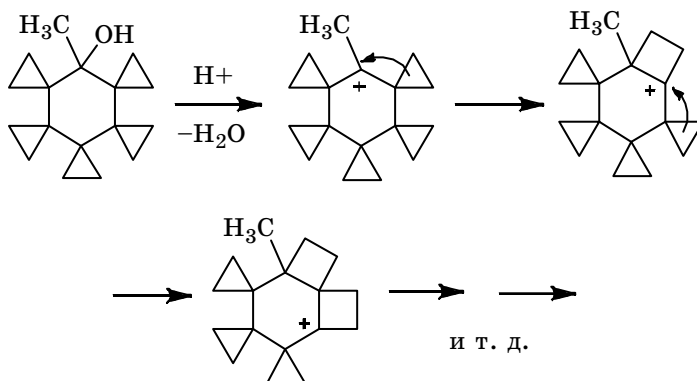
4.9. См. аллильную перегруппировку [2], т. 2, с. 29.

4.10.

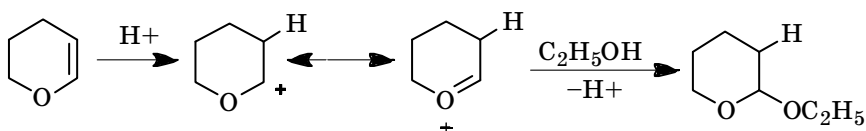


4.11. См. пинаконовое восстановление [4], т. 2, с. 287; [10], с. 242.

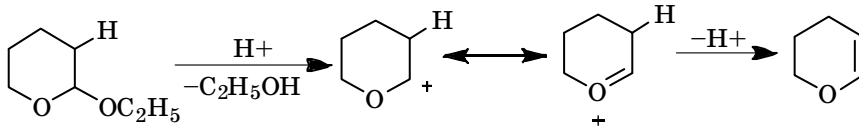
4.12.



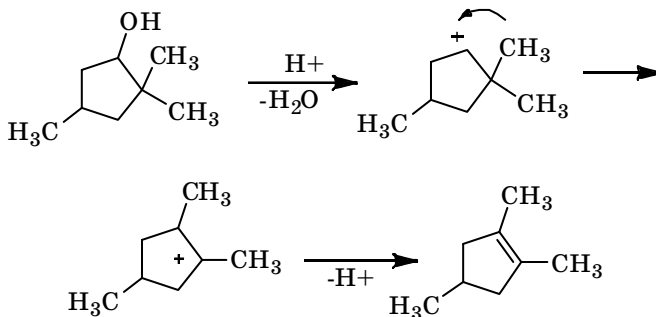
4.13. Ориентация присоединения протона определяется стабильностью образующегося карбкатиона (+М-эффект атома кислорода).



Те же самые факторы обеспечивают легкое удаление защитной группы.



4.14. Происходит перегруппировка в промежуточном карбокатионе, см. [4], т. 2, с. 190.



4.15. 1) (R) $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{--C}_2\text{H}_5$; 2) (R) $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{--C}_2\text{H}_5$.

СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕАКЦИЙ СПИРТОВ И ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

5.1. S, R, R, R, S, S. Стереохимические аспекты реакций $\text{S}_{\text{N}}2$, см. [4], т. 2, с. 101.

5.2. R, S, R, S, S. Стереохимические аспекты реакций $\text{S}_{\text{N}}2$, см. [4], т. 2, с. 101.

5.3. Для соединения **B** происходит обращение конфигурации асимметрического атома C_1 , при этом образуется *цис*-(R,R)-1-метокси-2-метилциклогексан; для соединения **D** конфигурация асимметрического атома C_1 сохраняется и образуется *транс*-(S,R)-1-метокси-2-метилциклогексан. О стереохимических особенностях в $\text{S}_{\text{N}}2$ процессах см. [4], т. 2, с. 101.

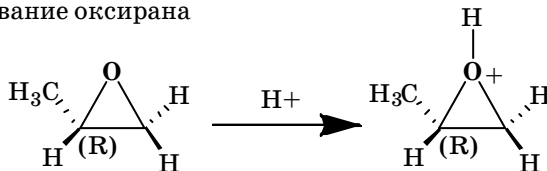
5.4. **B**: (S)-2-этоксипутан; **D**: (R)-2-этоксипутан. См. [4], т. 2, с. 101.

5.5. При образовании соединения **A** конфигурация асимметрического центра не изменяется, так как не происходит разрыва связи с асимметрическим атомом; при образовании **B** (реакция $\text{S}_{\text{N}}2$ -типа) происходит обращение конфигурации. См. [4], т. 2, с. 101.

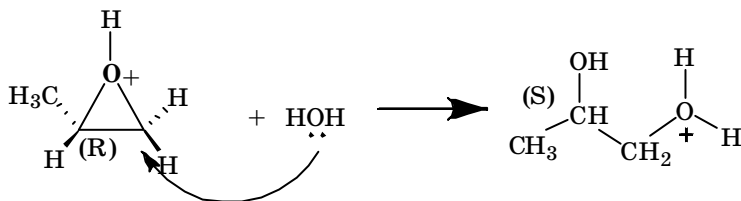
5.6. Инверсия конфигурации происходит на стадии превращения **A** \rightarrow **B**. См. [4], т. 2, с. 101.

5.7. См. [4], т. 2, с. 307. В присутствии кислоты механизм раскрытия эпоксидного цикла зависит от строения оксирана: с этиленоксидом и моноалкилэтиленоксидами реакция идет по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$:

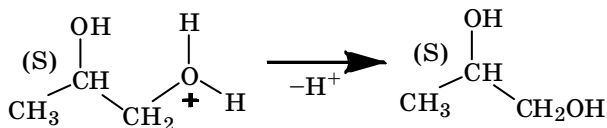
1) протонирование оксирана



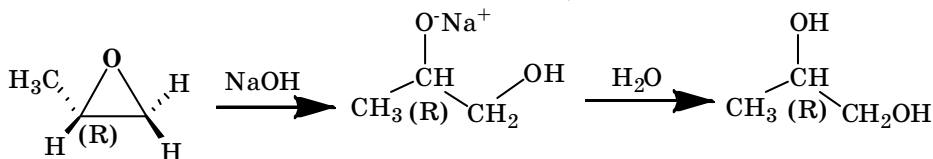
2) атака нуклеофила на менее замещенный атом углерода



3) депротонирование



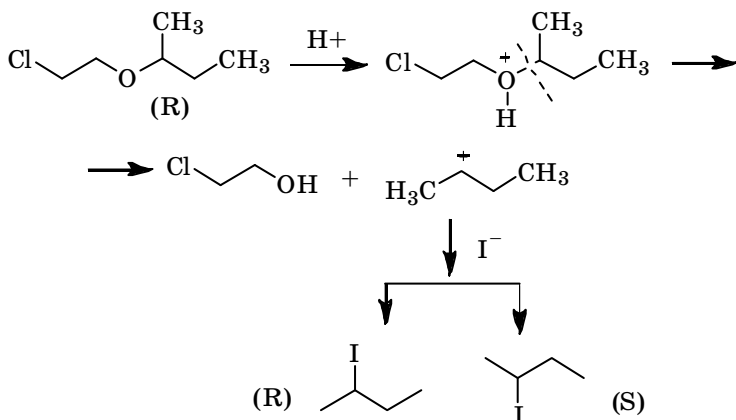
В щелочной среде реализуется механизм S_N2 :



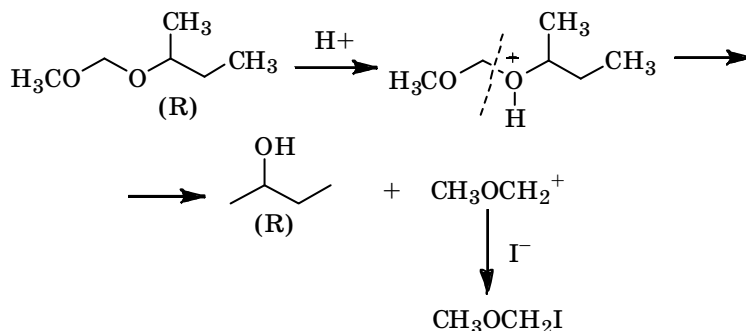
5.8. В присутствии кислоты происходит перегруппировка аналогичная пинаколиновой (см. [1], с. 109; [4], т. 2, с. 287), в результате образуется пропаналь. Это соединение не может быть оптически активным, так как не имеет асимметрических атомов.

5.9. Оксирановый цикл раскрывается при действии восстановителей. Алюмогидрид лития атакует молекулу оксирана по наименее замещенному атому углерода (механизм S_N2) с образованием наиболее замещенного спирта; при восстановлении несимметричных оксиранов дибораном образуется наименее замещенный спирт. См. восстановление оксиранов [4], т. 2, с. 308; [3], т. 1, с. 451.

5.10. 1) Реакция идет по механизму S_N1 , см. расщепление простых эфиров [3], т. 1, с. 443.



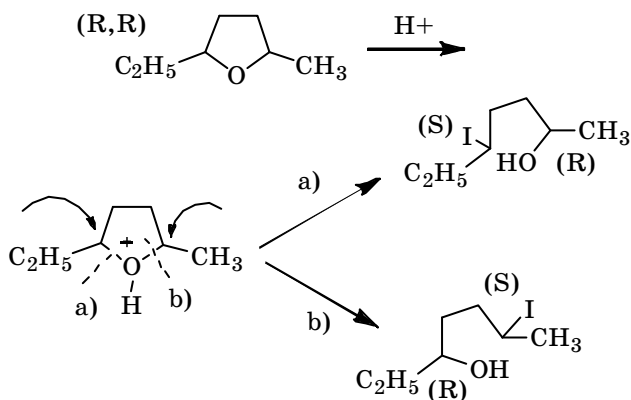
2) Реакция не затрагивает связи с асимметрическим центром:



5.11. Реакцию спиртов с тионилхлоридом см. [4], т. 2, с. 250.

5.12. См. пинаколиновую перегруппировку [1], с. 109; [4], т. 2, с. 287.

5.13. Конфигурация асимметрического центра сохраняется, если нуклеофильное замещение не затрагивает связи с асимметрическим атомом.



5.14. 1) Механизм $\text{S}_{\text{N}}2$, нуклеофильная атака не приводит к разрыву связи с асимметрическим атомом углерода, конфигурация сохраняется;

2) конфигурация сохраняется, см. анхимерное содействие соседней группы [3], т. 1, с. 201;

3) механизм $\text{S}_{\text{N}}1$, произойдет рацемизация асимметрического центра;

4) конфигурация сохраняется.

5.15. О стереохимических аспектах окисления двойной связи см. [3], т. 1, с. 333.

ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

6.1. 3) Этанол \rightarrow бутадиен-1,3 \rightarrow 1,4-дибромбутен-2 \rightarrow 1,4-дибромбутан \rightarrow бутандиол-1,4 \rightarrow тетрагидрофуран.

6.2. 3) Ацетилен \rightarrow этилен \rightarrow этиленгликоль.

6.3. 3) Ацетилен \rightarrow уксусный альдегид (A); ацетилен + A \rightarrow 3-гексиндиол-2,5 \rightarrow 2,5-дигидроксигексанон-3 \rightarrow 2,4-диметилтетрагидрофуранон-3 \rightarrow 3-гидрокси-2,4-диметилтетрагидрофуран.

6.4. 1) Пропин → ацетон → 2,3-диметилбутандиол-2,3 (см. пинаконовое восстановление [1], с. 130; [10], с. 242).

6.5. 2) Этилен → этанол → бутadiен-1,3 → циклогексен → циклогександиол-1,2.

6.6. 1) Этилен → ацетилен (А); этилен → этанол (В); А + В → винилэтиловый эфир.

6.7. 3) 2-Метилбутанол-2 → 2-метилбутен-2 → 2-метилбутандиол-2,3 → 2,2-диметилпропаналь (см. пинаколиновую перегруппировку [1], с. 109; [4], т. 2, с. 287).

6.8. 3) *n*-Бутанол → бутен-1 → 3-бромбутен-1 → 3-бромбутандиол-1,2 → бутантриол-1,2,3.

6.9. 2) Этилен → этиленгликоль → 1,4-диоксан.

6.10. 1) 2,3-Эпоксидбутан → бутандиол-2,3 → уксусный альдегид. См. окисление гликолей [1], с. 109.

6.11. 1) Пропанол → пропилен → 4-метилпентен-2 → 4-хлор-4-метилпентен-2 → 2-хлор-2-метилпентан.

6.12. 3) *Трет*-бутанол → изобутилен → 2-метилпропанол-1 → изомасляная кислота.

6.13. 2) Ацетон → пропанол-2 (А); А → пропилен → пропанол-1 → пропионовая кислота (В); А + В → изопропиловый эфир пропионовой кислоты.

6.14. 1) Изопропанол → пропилен → бромистый аллил → аллиловый спирт (А); А + Na → В; В + бромистый аллил → диаллиловый эфир.

6.15. 2) Глицерин → акролеин → пропанол-1 → пропилен → пропанол-2 → ацетон.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

7.1. А: 3-метилбутин-1-ол-3.

7.2. А: 2,3-диметилбутандиол-2,3.

7.3. А: винилаллиловый эфир.

7.4. Бутандиол-1,4.

7.5. А: изопропилмагний бромид; В: ацетон.

7.6. 2,3-Эпоксидбутан.

7.7. 5-Метилгексанол-2.

7.8. А: 2-метилбутанол-2; В: 3-метилбутанол-2.

7.9. А: 1-бромбутен-2.

7.10. А: изобутанол.

7.11. А: пентадиен-1,4-ол-3.

7.12. А: 2-изопропилоксипропен.

7.13. А: 2-хлорбутанол-3.

7.14. А: 2,2-диметилпропанол-1.

7.15. А: гександиол-3,4.

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

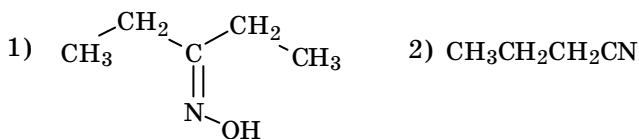
НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

1.2. 2) 2-N-метиламино-3-метилбутан.

1.7. 3) $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2^+\text{SO}_4^{2-}$.

1.11. 4) N,N-диметиламиноуксусная кислота.

1.14.



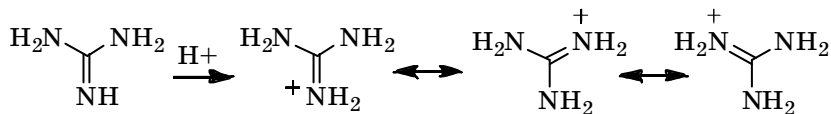
СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

2.1. См. таутомерные формы нитросоединений [1], с. 161; [2], т. 2, с. 354.

2.2. Причина в образовании *аци*-формы, которая, благодаря плоскому строению, может присоединять протон к б-атому углерода как с той, так и с другой стороны, что приводит к образованию двух энантиомеров, т. е. к рацемизации.

2.3. Повышенная СН-кислотность динитрометана объясняется не только электроноакцепторным влиянием двух нитрогрупп (в исходном соединении), но и стабилизацией образующегося карбаниона за счет делокализации отрицательного заряда, благодаря –М-эффекту нитрогрупп.

2.4. См. [11], с. 80. Основность азота в карбамиде снижена из-за сопряжения электронной пары азота с карбонильной группой. Присоединение протона к молекуле гуанидина приводит к образованию высокоделокализованного катиона:



2.5. Аланин в кислой среде имеет два кислотных центра: по аммонийной группе и карбоксильной группе. Близкое расположение аммонийного заместителя NH_3^+ повышает кислотность группы COOH (–I-эффект), после диссоциации COOH -группы происходит понижение кислотности группы NH_3^+ , благодаря близкому расположению отрицательно заряженного заместителя COO^- . В дипептиде взаимное влияние этих групп ослабевает, из-за большего расстояния между ними. См. [2], т. 2, с. 510.

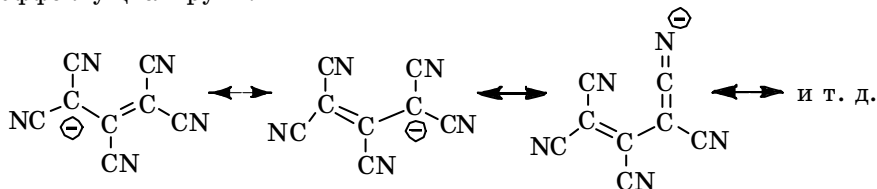
2.6. Кислотность органических соединений см. [2], т. 1, с. 93.

2.7. Кислотность органических соединений см. [2], т. 1, с. 93.

2.8. СН-кислотность нитроалканов см. [2], т. 2, с. 353.

2.9. СН-кислотность нитроалканов см. [2], т. 2, с. 353. Учтите возможность образования планарной структуры для аниона.

2.10. Повышенная СН-кислотность объясняется стабилизацией образующегося карбаниона за счет делокализации отрицательного заряда, благодаря –М-эффекту циангрупп.



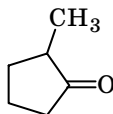
2.12. См. [2], т. 2, с. 510.

2.13. Основность аминов см. [2], т. 2, с. 374.

2.14. Амидные группы являются кислотными, так как в образующемся анионе есть возможность делокализации заряда с участием карбонильной группы. См. [1], с. 151.

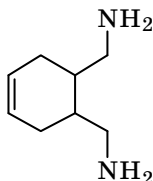
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

3.1. G:



Енамин образуется на стадии превращения $B \rightarrow E$, гидролиз енаминов, см. [1], с. 169; [2], т. 2, с. 381.

3.2. E:



Расщепление тетралкиламмонийных солей по Гофману см. [1], с. 169; [4], т. 3, с. 312.

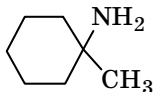
3.3. E: $NH_2-C(CH_2OH)_3$. См. конденсации нитроалканов с карбонильными соединениями (реакция Генри) [1], с. 162; [2], т. 2, с. 355.

3.4. H: валин (Val) — 2-амино-3-метилбутановая кислота. Синтез первичных аминов по Габриэлю, см. [1], с. 436; [7], с. 92.

3.5. F: орнитин (Orn) — 2,5-диаминопентановая кислота. Синтез первичных аминов по Габриэлю, см. [1], с. 436; [7], с. 92.

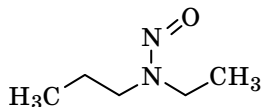
3.6. E: бетаин $(CH_3)_3N^+-CH_2CH_2COO^-$. При нагревании бетаины превращаются в изомерные эфиры аминокислот.

3.7. H:



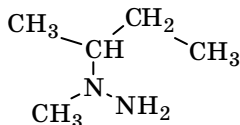
Перегруппировка Гофмана происходит на стадии превращения $G \rightarrow H$. Механизм перегруппировки амидов по Гофману см. [1], с. 151; [2], т. 2, с. 249, 369; [7], с. 103.

3.8. E:



Перегруппировка Бекмана происходит на стадии превращения $A \rightarrow B$. Механизм перегруппировки Бекмана см. [1], с. 424; [2], т. 2, с. 249; [7], с. 40.

3.9. E:

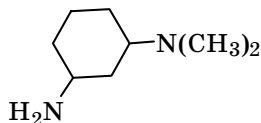


Нитрозирование происходит на стадии превращения $C \rightarrow D$, см. действие азотистой кислоты на вторичные амины [1], с. 169; [4], т. 3, с. 307.

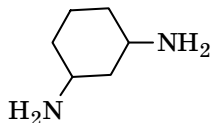
3.10. E: этилен; **F:** $(CH_3)_2N-OH$. Расщепление по Коупу происходит на конечной стадии, см. [1], с. 169; [7], с. 186; [4], т. 3, с. 312; [9], т. 2, с. 69.

3.11. G: $NH_2(CH_2)_6NH_2$. Синтез первичных аминов по Габриэлю см. [1], с. 436; [7], с. 92.

3.12. E:

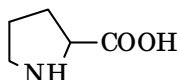


3.13. F:

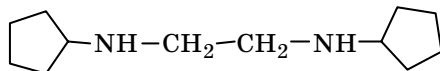


Расщепление по Гофману реализуется на последней стадии, см. [1], с. 151; [2], т. 2, с. 249; [4], т. 3, с. 312.

3.14. F: аминокислота пролин (Pro)



3.15. E:



МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

4.1.

1. Присоединение аммиака по месту разрыва эпоксидного цикла и образование аминспирта.

2. Диазотирование аминогруппы и отщепление диазо-группы с образованием карбкатиона.

3. Перегруппировка карбкатиона (см. пинаколиновую перегруппировку) [1], с. 109; [7], с. 272.

4.2. Нуклеофильное присоединение по двойной связи $C=C$ карбаниона, образующегося из нитрометана под действием основания, см. реакцию Михаэля [1], с. 135; [7], с. 230.

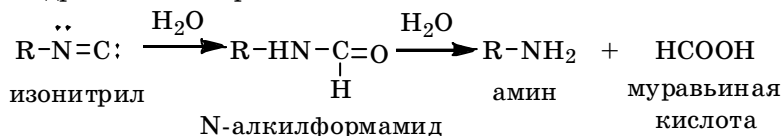
4.3. Конденсация двух молекул пропониотрила по типу альдольно-кетоновой конденсации приводит к образованию имина, последующий гидролиз иминогруппы дает конечный продукт.

4.4. Сравните возможность делокализации заряда в двух альтернативно образующихся анионах при нуклеофильном присоединении диметиламина по двойной связи.

4.5. Реакция начинается как нуклеофильное присоединение к тетрацианэтилену и завершается отщеплением анионоидного заместителя (CN^-) из промежуточного карбаниона.

4.6. Образование изонитрилов см. [1], с. 167.

Гидролиз изонитрилов:



4.7. Ацидолиз первичных нитроалканов см. [1], с. 162.

4.8. Изоцианаты образуются в качестве промежуточных продуктов при перегруппировках азотсодержащих производных карбоновых кислот: Гофмана [7], с. 102; Курциуса [7], с. 196; Лоссеня [7], с. 202. См. [1], с. 151.

4.9. См. реакцию аминометилирования по Манниху [1], с. 422; [7], с. 215. Но! Вместо карбонильного соединения используется нитропроизводное.

4.10. См. перегруппировку Бекмана [1], с. 424; [7], с. 40.

4.11. См. расщепление по Коупу, [1], с. 169; [7], с. 186; [9], т. 2, с. 69.

4.12. Образующиеся продукты — это результат превращений карбокатиона: перегруппировки, взаимодействие с нуклеофильной средой — Cl^- или H_2O , отщепление протона, приводящее к образованию алкена. Карбокатион возникает в результате разложения диазокатиона $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{N}_2^+$ при диазотировании исходного амина.

4.13. В первом случае можно предположить, что при диазотировании исходного диамина образуется гликоль, который в кислой среде подвергается перегруппировке (аналогично пинаколиновой), см. [1], с. 109, 168. Во втором случае, вероятно, происходит перегруппировка карбокатиона, образующегося либо при разложении диазокатиона, либо при протонировании спирта и его последующей дегидратации, см. [1], с. 105.

4.14. Получение и свойства енаминов см. [1], с. 169; [2], т. 2, с. 381.

4.15. Механизм реакции может быть представлен по аналогии с реакцией Манниха, см. [1], с. 422; [7], с. 215. Но! На первой стадии в образовании оксиметиламинопроизводного участвует янтарный альдегид.

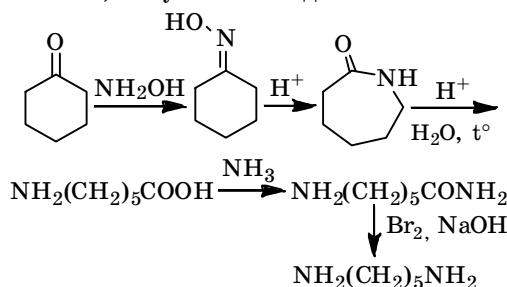
ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

5.1. 2) Получите диамид янтарной кислоты, затем проведите расщепление диамида по Гофману, см. [7], с. 103.

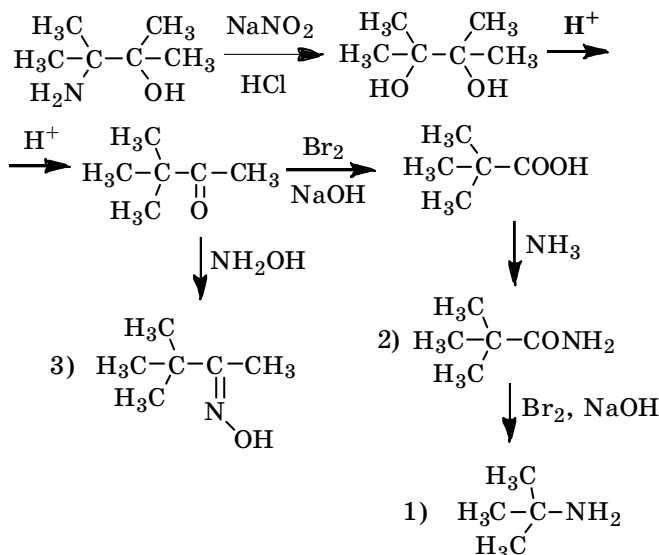
5.2. 3) Этилен → хлорэтан → пропionитрил → пропионовая кислота → аммонийная соль пропионовой кислоты → амид пропионовой кислоты.

5.3. 2) Пинаконовое восстановление; пинаколиновая перегруппировка; галоформное расщепление; получение амида и восстановление.

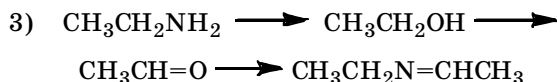
5.4. 1)



5.5.



5.6.

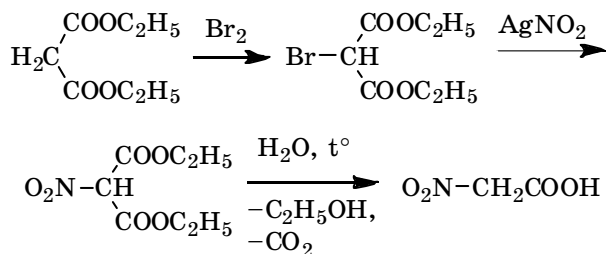


5.7. 2) Адипиновая кислота → Са-соль адипиновой кислоты → циклопентанон → оксим циклопентанона.

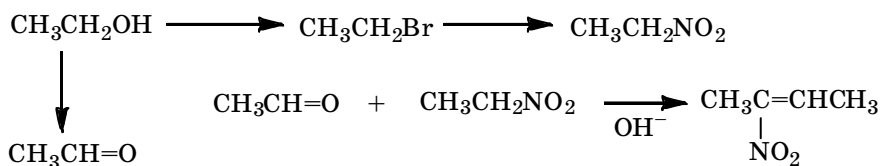
5.8. 3) Этилен → этиленоксид → этаноламин → N,N,N-триметилэтанолламин → О-ацетил-N,N,N-триметилэтанолламин (холин).

5.9. 2) Пропилен → изопропилхлорид → 2-цианопропан → изобутиламин.

5.10. 3)



5.11. 1)

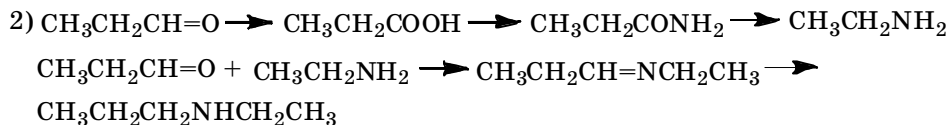


5.12. 1) Хлористый этил → этилен → 1,2-дибромэтан → 1,2-динитрил янтарной кислоты → тетраметилендиамин.

5.13. 1) Уксусная кислота → ацетат кальция → ацетон → 2-пропанамиин.

5.14. 3) Гидролиз; хлорирование; взаимодействие с аммиаком.

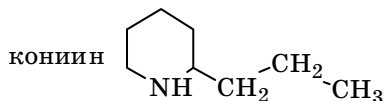
5.15.



ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

6.1. А: 3-метил-2-бутанамин.

6.2.

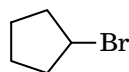


6.3. Метилвый эфир N,N-диметиламиноуксусной кислоты.

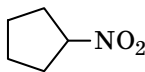
6.4. А: 3-метил-3-этилпентанон-2; В: 4,4-диметилгексанон-3.

6.5. А: динитрил адипиновой кислоты; С: 2-оксоциклопентан-карбоновая кислота.

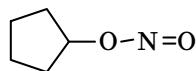
6.6.



А



В

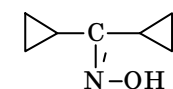


С

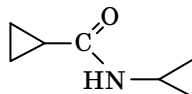
См. амбидентные нуклеофильные реагенты [2], т. 2, с. 381.

6.7. А: диметиламин; В: N-оксид диметиламина. См. расщепление по Коупу [1], с. 169; [7], с. 184; [9], т. 2, с. 69.

6.8.



А



В

См. перегруппировку Бекмана [1], с. 424; [7], с. 40.

6.9. А: изопропиламин; В: пропиламин; С: триметиламин. См. взаимодействие аминов с азотистой кислотой [1], с. 169.

6.10. См. расщепление тетраалкиламмониевых оснований по Гофману [1], с. 168; [4], т. 3, с. 312.

Х:



6.11. А: диамид янтарной кислоты.

6.12. А: этиловый эфир аланина (α-аминопропионовой кислоты).

6.13. А: моноамид янтарной кислоты.

6.14. См. пробу Хинсберга [2], т. 2, с. 380.

6.15. А: (CH₃)₂CH-N=C. См. свойства изонитрилов [1], с. 167, 339.

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

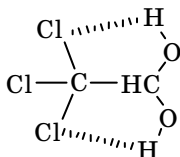
- 1.1. 3) Этандиаль; 4) бутен-2-аль.
1.2. Возможно семь изомеров (4 альдегида и 3 кетона).
1.3. 5) 2-Метил-3-оксобутаналь.
1.6. 1) 2,2-Диметилпропаналь; 4) бутен-2-аль.
1.7. 5) Пропандиаль.
1.8. Пространственная изомерия возможна для соединений (1) и (4).
1.10. 1) Ацетон; 4) муравьиный альдегид; 5) кротоновый альдегид.
1.11. 1) 2-Оксопропаналь; 3) 2,2,4,4-тетраметилпентанон-3; 4) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ (диметилкетен).
1.12. 3) 4-Метилпентен-3-он-2.
1.13. 2) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_3$; 4) $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$.
1.14. 2) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$; 4) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{O}$.
1.15. 2) $\text{HOCH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{O}$; 5) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}=\text{O})_2$.

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

2.1. Механизм образования ацеталей см. [1], с. 122. Учтите влияние стерических факторов, см. [2], т. 2, с. 129–134.

2.2. См. механизм нуклеофильного присоединения к карбонильной группе [1], с. 121; [2], т. 2, с. 126.

2.3. б) См. [2], т. 2, с. 127. Устойчивость гидратной формы хлораля может быть объяснена дополнительной стабилизацией за счет образования водородных связей.



2.5. 1) Исходное соединение — ацеталь, образованный этиленгликолем и формальдегидом; 2) при образовании гидрата равновесие сильно смещено влево; 3) анти-Марковниковское присоединение по связи $\text{C}=\text{C}$, см. [1], с. 133; 4) внутримолекулярное образование полуацетала, см. [2], т. 2, с. 129–134.

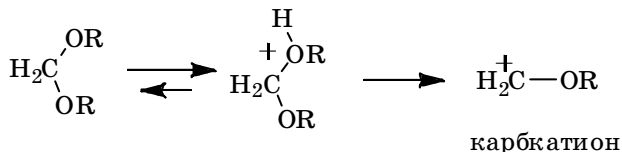
2.6. Склонность к енолизации, см. [1], с. 125.

2.7. Склонность к енолизации, см. [1], с. 125.

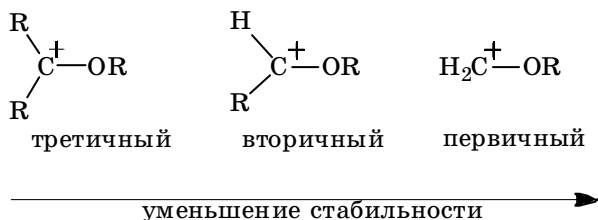
2.8. 3) Уменьшение содержания енольной формы в воде может быть объяснено лучшей сольватацией кето-формы в водной среде.

2.9. 5) Формальдегид.

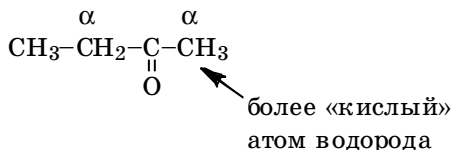
2.11. Гидролиз ацеталей осуществляется в кислой среде, что приводит к образованию промежуточного карбкатиона (лимитирующая стадия реакции):



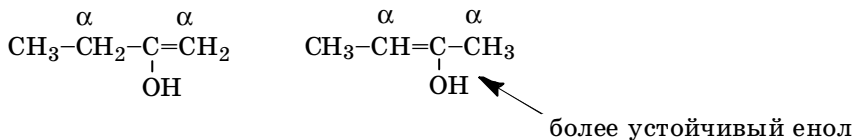
Устойчивость карбокатионов изменяется в ряду:



2.12. При енолизации в щелочной среде реакция контролируется кинетическими факторами — легкостью отрыва протона из β-положения.

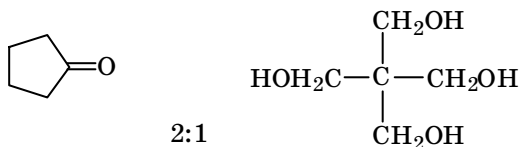


При кислотном катализе реакция контролируется термодинамическими факторами — образуется более устойчивый енол. См. [2], т. 2, с. 157–159.



2.13. В условиях галоформного расщепления образуется не способный к енолизации карбоксилат-анион. См. [1], с. 126.

2.14. 1) Результаты кислотного гидролиза:



2.15. См. образование ацеталей [1], с. 122; [2], т. 2, с. 129–134.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

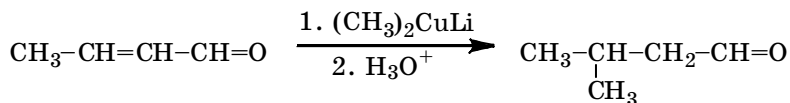
3.1.

а) LiAlH_4 — селективный восстановитель связи $\text{C}=\text{O}$ в присутствии связи $\text{C}=\text{C}$; реактив Толленса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ позволяет окислить альдегидную группу, не затрагивая связей $\text{C}=\text{C}$.

б) F: $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

3.2.

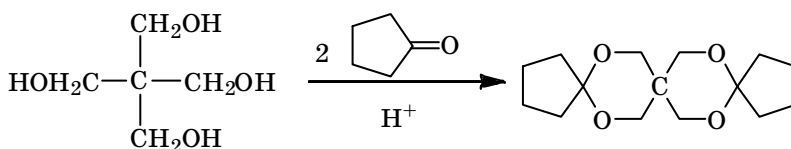
а)



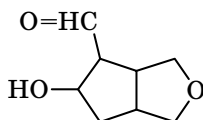
б) E: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_3$.

3.3.

a)

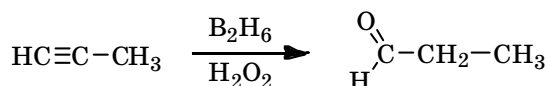


б) F:

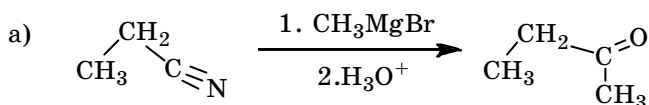


3.4.

a)

б) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$.

3.5.



б) F:

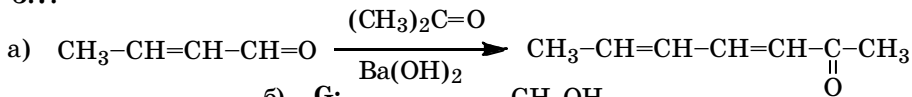


3.6.

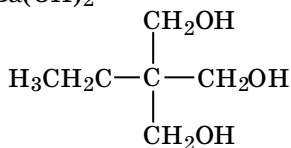
a) См. свойства кетенов [1], с. 135;

б) F: пропандиаль.

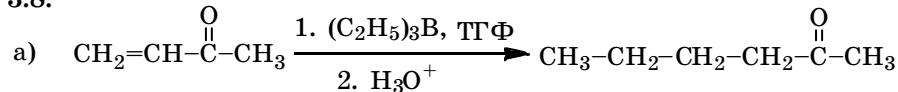
3.7.



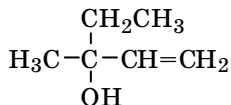
б) G:



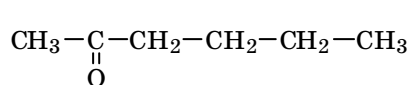
3.8.



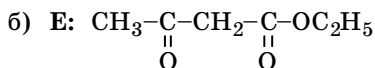
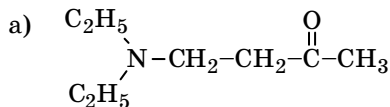
б) G:



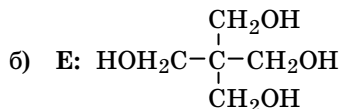
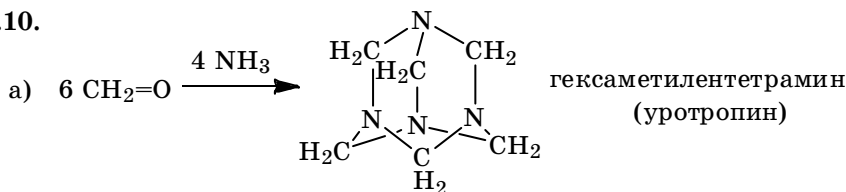
H:



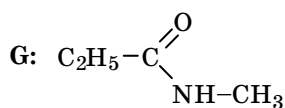
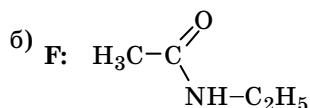
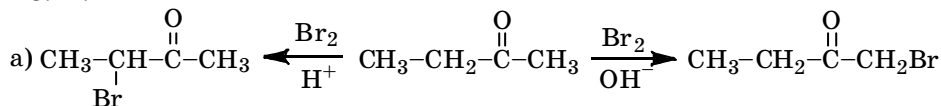
3.9.



3.10.



3.11.

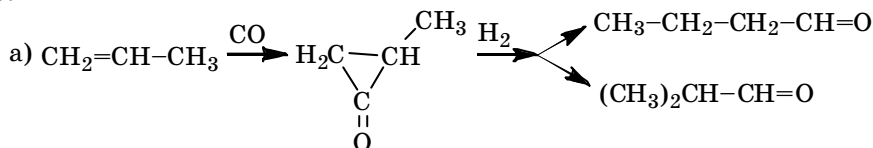


3.12.

a) Окисление гликолей HIO_4 , [1], с. 109; окисление алкенов действием OsO_4 , см. [4], т. 1, с. 409;

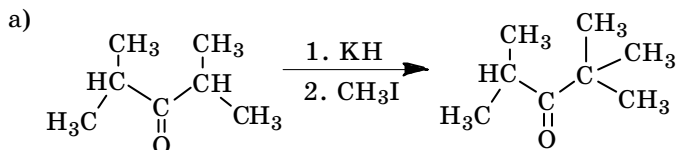
б) F: 3,5-диметилгептан.

3.13.



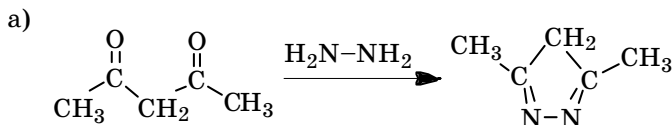
б) F: $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$.

3.14.



б) F: $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-\text{COOH}$.

3.15.



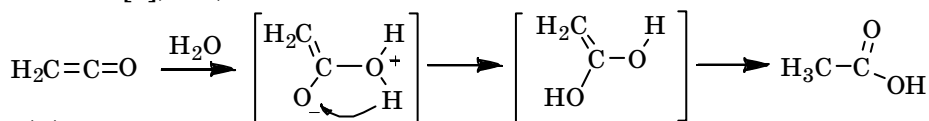
б) X: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

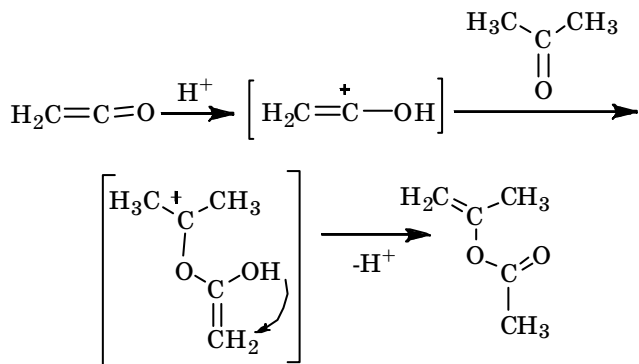
4.1. См. механизм альдольно-кетоновой конденсации [1], с. 127; [7], с. 13.

4.2. Альдольно-кетоновая конденсация, на последней стадии — реакция Канниццаро [1], с. 127, 131; [7], с. 13, 147.

4.3. См. [3], т. 2, с. 113.



4.4.

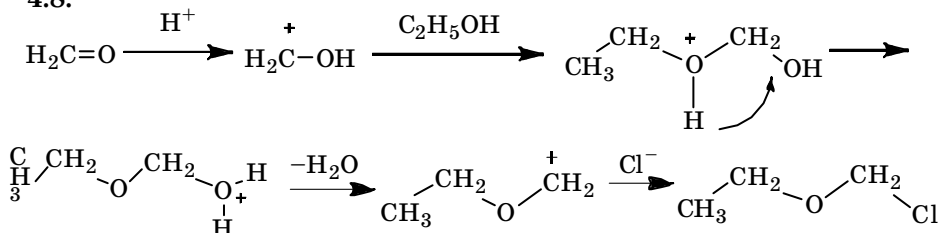


4.5. См. реакцию Канниццаро [1], с. 131; [7], с. 147.

4.6. См. альдольно-кетоновую конденсацию [1], с. 127; [7], с. 13.

4.7. Нуклеофильное присоединение гидроксид-иона по карбонильной группе; миграция метильной группы к соседней карбонильной группе; присоединение протона. См. [1], с. 423.

4.8.

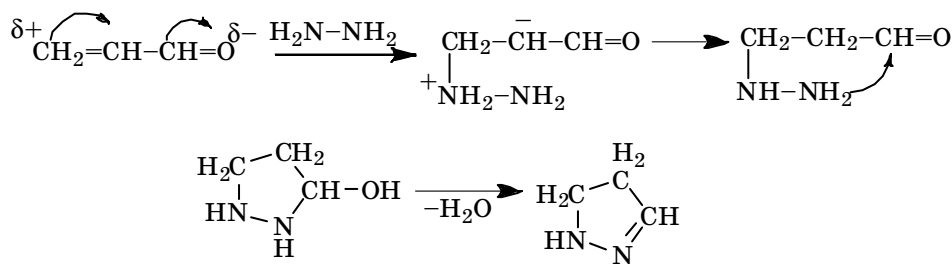


4.9. Внутримолекулярная альдольно-кетоновая конденсация. См. [1], с. 127; [7], с. 13.

4.10. См. механизм реакции Принса [1], с. 56; [7], с. 283.

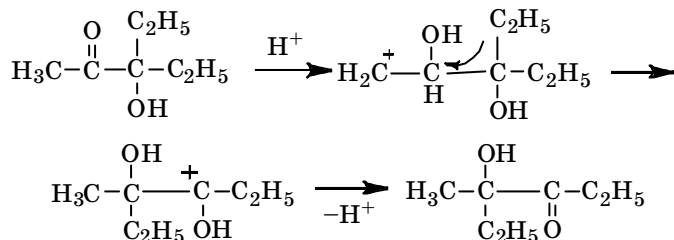
4.11. Благодаря винилоггии, СН-кислотным центром метиленовой компоненты в конденсации является γ-метильная группа в кротоновом альдегиде. См. [1], с. 135.

4.12.



4.13. Восстановление по Кижнеру — Вольфу см. [1], с. 130; [7], с. 88.

4.14.



4.15. См. перегруппировку Фаворского, см. [1], с. 220; [7], с. 348.

ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

5.1. 3) Окисление в пропионовую кислоту; декарбоксилирование Са-соли пропионовой кислоты.

5.2. 3) Циклическая тримеризация по типу альдольно-кетоновой конденсации в кислой среде.

5.3. 2) Альдольно-кетоновая конденсация (СН-кислотный центр — γ-метильная группа в кетоновом альдегиде). См. явление винилогии [1], с. 135.

5.4. 3) Уксусный альдегид + формальдегид → пропилен → изопропилхлорид → диизопропиламин.

5.5. 2) Восстановление до спирта; дегидратация; галогенирование в аллильное положение; гидроксילирование по Вагнеру; щелочной гидролиз; дегидратация в кислой среде.

5.6. 2) Акролеин — карбонильная компонента; уксусный альдегид — метиленовая компонента.

5.7. 2) Изобутилен → изобутанол → изомасляный альдегид; изомасляный альдегид → изобутанол → изобутилен.

5.8. 1) Озонолиз; альдольно-кетоновая конденсация; «мягкое» окисление альдегидной группы.

5.9. 3) Бутанол → масляный альдегид → альдольно-кетоновая конденсация.

5.10. 1) Окисление до карбоновой кислоты; пиролиз Са-соли.

5.11. 3) Альдольно-кетоновая конденсация → 4-метилпентен-3-он-2 → 2-метилпентен-2 → 2-метилпентан.

5.12. 1) «Защита» альдегидной группы; гидроксילирование двойной связи С=С по Вагнеру; удаление «защитной» группы.

5.13. 1) Ацетон → 2,2-дихлорпропан → пропин (А); ацетон + А → 2-гидрокси-2-метилпентин-3.

5.14. 3) Циклопентанон → циклопентанол → хлористый циклопентил → циклопентилмагнийхлорид (А); циклопентанон + А → 1-циклопентилциклопентанол-1.

5.15. 3) Галоформное расщепление; пиролиз Са-соли.

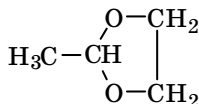
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

6.1. А: 6-хлор-6-метилгептанон-2.

6.2. А: формальдегид; В: ацетилен.

6.3. А: 3-метилбутанон-2.

- 6.4. Кальциевые соли пропионовой и уксусной кислоты.
 6.5. А: 3,3-диметилбутен-1.
 6.6. С: пентаэритрит.
 6.7. А: 2,3-диметилбутен-2.
 6.8. А: β-гидроксимасляный альдегид.
 6.9. А: пентанон-3; В: пентанон-2.
 6.10. А: 1-хлорбутен-2.
 6.11. А: паральдегид.
 6.12.

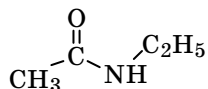


- 6.13. А: гидразон пивалинового альдегида.
 6.14. А: пентен-3-он-2.
 6.15. А: бутанон.

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

- 1.1. Цис-бутендиовая кислота; 2) пропеновая кислота;
 5)



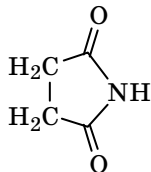
- 1.2. 1) Фумаровая кислота (*транс*-бутендиовая кислота); 3) этилизовалерат (этиловый эфир 3-метилбутановой кислоты).

- 1.3. 4) $\text{NC}-\text{CH}_2-\text{CN}$.

1.4.

- 1) 1,6-Гександиовая кислота;

2)



- 4) циклогексиловый эфир этановой кислоты.

- 1.5. 4) Динитрил адипиновой кислоты.

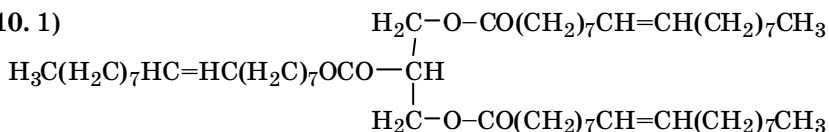
- 1.6. 1) 2,2-Диэтилпропандиовая кислота; 2) 2-метил-1,5-пентандиовая кислота.

- 1.7. 2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COONa}$.

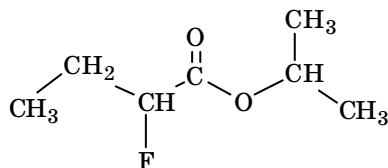
- 1.8. 3) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$.

- 1.9. 3) Оксалилбромид; 4) смешанный ангидрид муравьиной и изомасляной кислот.

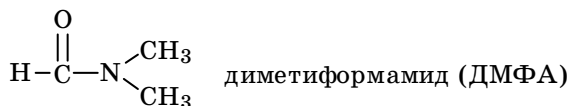
1.10. 1)



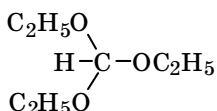
1.11. 4)



1.12. 3)



1.13. 1) Ортоэтилформиат



1.14. 2) Динитрил фумаровой кислоты.

1.15. 1) Бромангидрид пропионовой кислоты; 3) ацетамид; 5) нитрил пропионовой кислоты.

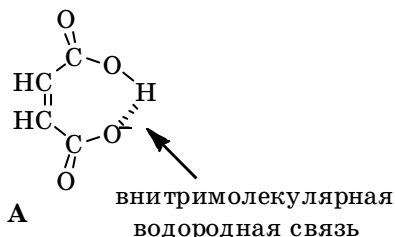
СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

2.1. 1); 3); 5).

2.2. О кислотности карбоновых кислот см. [1], с. 143.

2.3. О кислотности двухосновных карбоновых кислот см. [1], с. 151; [2], т. 2, с. 270.

2.4. Существенное отличие 1-й и 2-й констант кислотности для малеиновой кислоты может быть объяснено дополнительной стабилизацией моноаниона (А) и дестабилизацией дианиона (В) из-за близкого расположения *цис*-карбоксильных групп. См. [2], т. 2, с. 270.



2.5. См. влияние заместителей на кислотность карбоновых кислот [1], с. 143; [2], т. 2, с. 213.

2.6. См. влияние заместителей на кислотность карбоновых кислот [1], с. 143; [2], т. 2, с. 213.

2.7. См. влияние заместителей на кислотность карбоновых кислот [1], с. 143; [2], т. 2, с. 213.

2.8. Силу оснований можно сравнить по силе сопряженных кислот, образующихся при протонировании этих оснований: чем слабее образующаяся сопряженная кислота, тем сильнее предшествующее основание. См. [2], т. 1, с. 91.

2.9. См. отношение двухосновных кислот к нагреванию [1], с. 153; [3], т. 2, с. 133.

2.10. Механизм реакции этерификации см. [1], с. 148.

2.11. См. реакционную способность функциональных производных карбоновых кислот [1], с. 147.

2.12. См. механизм щелочного гидролиза сложных эфиров [1], с. 148.

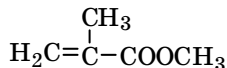
2.13. См. механизм щелочного гидролиза сложных эфиров [1], с. 148.

2.14. См. декарбоксилирование карбоновых кислот [1], с. 153; [3], т. 2, с. 133.

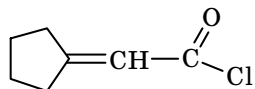
2.15. О декарбоксилировании ненасыщенных карбоновых кислот см. [3], т. 2, с. 131.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

3.1. J: метиловый эфир метакриловой кислоты.



3.2. H: хлорангидрид (циклопентилиден-1,1)-уксусной кислоты.

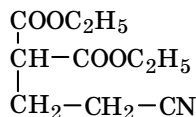


3.3. C: диэтиловый эфир адипиновой кислоты; F: циклопентанон.

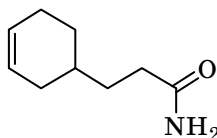
3.4.

F: диэтиловый эфир адипиновой кислоты;

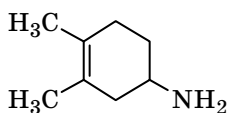
G:



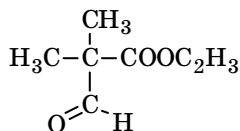
3.5. F: амид β-(3-циклогексенил)-пропионовой кислоты.



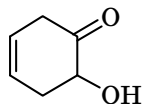
3.6. F: см. расщепление амидов по Гофману [1], с. 151; [7], с. 103.



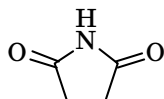
3.7. F: см. сложноэфирную конденсацию Кляйзена [1], с. 149; [7], с. 163.



3.8. E: см. ацилоиновую конденсацию [1], с. 149.



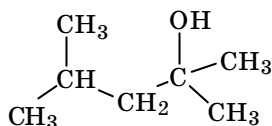
3.9. G: сукцинимид.



3.10. E: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$; см. реакцию Бородина — Хунсдиккера [1], с. 145; [7], с. 385.

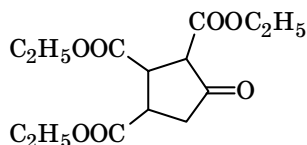
3.11. C: этиловый эфир изопентановой кислоты;

E:

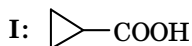


3.12. См. внутримолекулярную сложноэфирную конденсацию (реакцию Дикмана) [1], с. 216; [7], с. 135.

E:

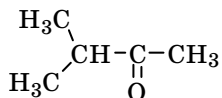


3.13. D: диэтиловый эфир малоновой кислоты.



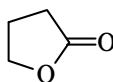
3.14. D: хлорангидрид изомасляной кислоты.

E:



3.15. Сложноэфирная конденсация Кляйзена происходит на стадии превращения С в F. См. [1], с. 149; [7], с. 163.

J: циклический сложный эфир-лактон



МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

4.1. Конденсация по типу карбонильных соединений с соединениями, содержащими активированную метиленовую группу (реакция Кневенагеля) с последующим декарбоксилированием. См. [4], т. 3, с. 143; [7], с. 166.

4.2. См. реакцию Михаэля [1], с. 135; [7], с. 230.

4.3. См. реакцию Михаэля [1], с. 135; [7], с. 230.

4.4. Конденсация по Кневенагелю, затем — нуклеофильное присоединение аммиака по двойной связи C=C. См. [4], т. 3, с. 143; [7], с. 166.

4.5. См. конденсацию Дикмана [1], с. 216; [7], с. 135.

4.6. См. реакцию Михаэля [1], с. 135; [7], с. 230.

4.7. Конденсация по типу сложноэфирной (роль метиленовой компоненты — α -метиленовое звено рядом с кето-группой) [1], с. 137, [4], т. 3, с. 139.

4.8. См. конденсации с участием малонового эфира (кислоты) [4], т. 3, с. 118.

4.9. См. гидролиз сложных эфиров [1], с. 148.

4.10.

1) Нуклеофильное присоединение по двойной связи C=C;

2) присоединение против правила Марковникова.

4.11. См. сложноэфирную конденсацию по Кляйзену [1], с. 149; [7], с. 163.

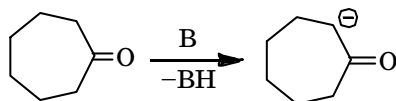
4.12. См. ацилоиновую конденсацию [1], с. 149; [10], с. 243.

4.13. Конденсация по типу альдольно-кетоновой (реакция Кневенагеля), см. [4], т. 3, с. 142; [7], с. 166.

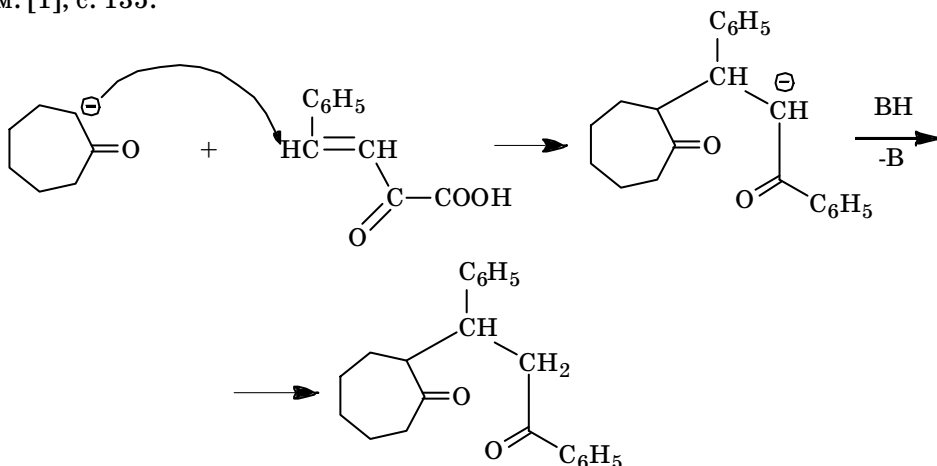
4.14. См. расщепление амидов по Гофману [1], с. 151; [7], с. 103.

4.15. Результат превращений может быть представлен в виде последовательности стадий:

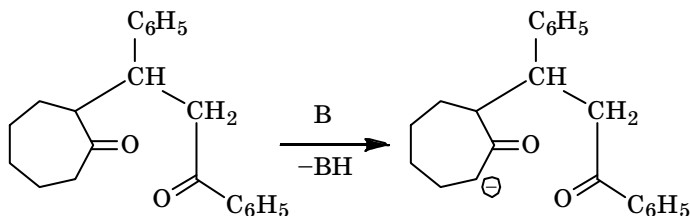
1) генерация карбаниона из карбонильного соединения под действием основания **B**:



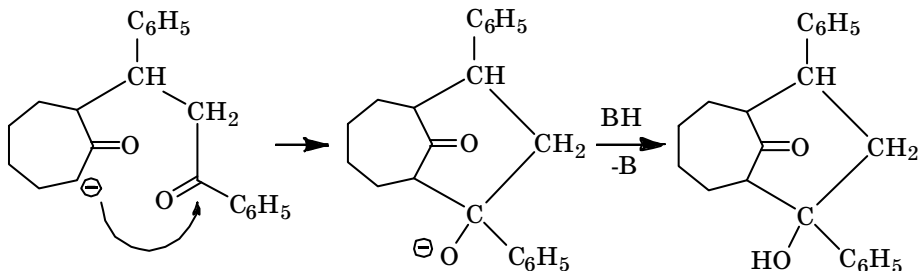
2) нуклеофильное присоединение по двойной связи C=C (реакция Михаэля), см. [1], с. 135:



3) возникновение нового карбаниона под действием основания В:



4) внутримолекулярное нуклеофильное присоединение по карбонильной группе, приводящее к образованию конечного продукта:



ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

5.1. 3) Получите эфир пропановой кислоты, проведите сложноэфирную конденсацию по Клайзену, гидролизуйте сложный эфир кетокислоты.

5.2. 2) Пропанол → пропилен → изопропил бромид → нитрил изомасляной кислоты → амид изомасляной кислоты.

5.3. 3) 1,2-Дибромэтан → этилен → этиленхлоргидрин → хлоруксусная кислота → мононитрил малоновой кислоты → малоновая кислота → малоновый эфир → Na-малоновый эфир → 2-бромэтилмалоновый эфир → 2-бромэтил-Na-малоновый эфир → циклопропилмалоновый эфир → циклопропилмалоновая кислота → циклопропанкарбоновая кислота.

5.4. 2) Ацетон → ацетонциангидрин → метакриловая кислота.

5.5. 1) Бутен-1 → 1-бромбутан → нитрил валериановой кислоты → валериановая кислота.

5.6. 1) Получение реактива Иодича; карбоксилирование и гидролиз.

5.7. 2) Метилвинилкетон → акриловая кислота → 3-бромпропионовая кислота → мононитрил янтарной кислоты → янтарная кислота → ангидрид янтарной кислоты → сукцинимид.

5.8. 3) Этиленгликоль → этаналь → 3-гидроксипропаналь → β-гидроксимасляная кислота.

5.9. 3) Пропилен → пропанол → пропаналь → 3-гидрокси-2-метилпентаналь → 3-оксо-2-метилпентаналь → 3-оксо-2-метилпентановая кислота.

5.10. 1) Пропилен → хлористый аллил → 1,3-дихлорпропан → пропандиол-1,3 → малоновая кислота → малоновый эфир.

5.11. 1) Уксусная кислота → ацетат кальция → ацетон → пропанол-2 → пропилен → бромистый аллил → 1,3-дибромпропан → пропандиол-1,3.

5.12. 1) Ацетальдегид → этанол (А); ацетальдегид → кротоновый альдегид → 2,3-дибромбутаналь → бутин-2-аль → 2-бутиновая кислота (В); А + В → этиловый эфир бутин-2-овой кислоты.

5.13. 2) Циклогексен → адипиновая кислота → Cl. соль адипиновой кислоты → циклопентанон.

5.14. 1) Пропиловый эфир пропионовой кислоты → пропионовая кислота + пропанол-1 (А); А → пропилхлорид → пропилмагнийхлорид (В); пропиловый эфир пропионовой кислоты + В → этилпропилкетон.

5.15. 1) 1,2-Дибромэтан → динитрил янтарной кислоты → янтарная кислота → ангидрид янтарной кислоты → сукцинимид.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

6.1. А: 2-метилбутен-2-овая кислота.

6.2. А: циклогексен.

6.3. А: диметилмалеиновая кислота.

6.4. А: ангидрид малоновой кислоты.

6.5. А: винилацетат; В: метилакрилат.

6.6. А: аллилформиат; В: 2-пропенилформиат.

6.7. А: этилформиат.

6.8. А: винилэтиловый эфир.

6.9. А: диэтилоксалат; В: диметилсукцинат.

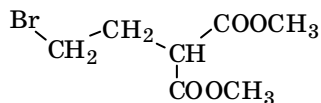
6.10. А: малеиновый ангидрид.

6.11. Бутен-3-овая кислота.

6.12. А: изомасляная кислота.

6.13. А: глутаровая кислота.

6.14. А:



6.15. А: диметилоксалат.

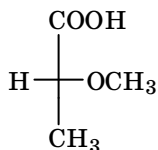
ОКСИ- И ОКСОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

1.1. в) Лактон γ-оксивалериановой кислоты; оптически активными могут быть 1, 3 и 4.

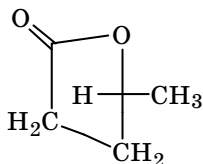
1.2. 4) $\text{O}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$. Оптически активными могут быть 1 молочная кислота и 2 винная кислота.

1.3. 3) (R) 2-Метоксипропановая кислота

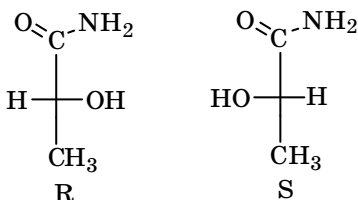


1.4. 3) $\text{CH}_3\text{-CO-CN}$; оптически активными могут быть 1 и 2.

2) R-изомер



1.5. 1) Амид молочной кислоты



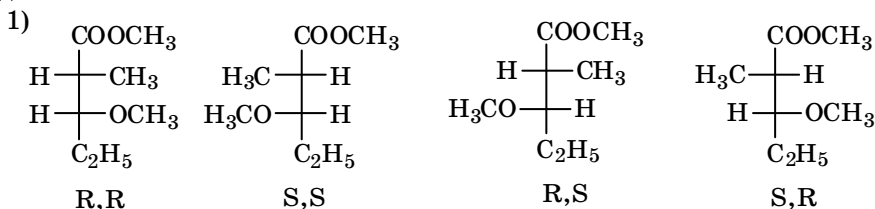
1.6.

1) 3-Оксопропановая кислота;

2) 4-оксо-2,2-диметилпентановая кислота.

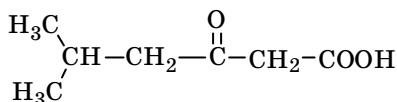
1.7. 4) Оксобутандиовая кислота.

1.8. 2) Оксим формулуксусной кислоты; оптически активными могут быть соединения 1 и 3.



1.9.

1) 3-Оксо-4-метилпентановая кислота



2) 3-оксо-2,4-диметилпентановая кислота.

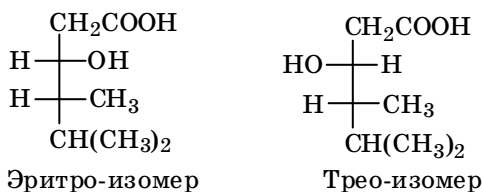
1.10. 4) $\text{CH}_3\text{OOC-CHON-CHON-COOSH}_3$. Оптически активными могут быть соединения 2 и 4.

1.11.

1) $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ 4-оксопентановая кислота;

2) O=CH-COOH оксоэтановая кислота.

1.12.1) 3-Гидрокси-4,5-диметилгексановая кислота



1.13. Возможно существование трех изомерных оксикислот и четырех оксокислот, например: $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ — 4-оксобутановая кислота; $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ — 4-гидрокси-2-бутеновая кислота.

1.14. 1) Оксобутандиовая кислота; триметиловый эфир 3-окси-3-карбокси-пентандиовой кислоты.

1.15. 5) 3-Метокситриметилцитрат.

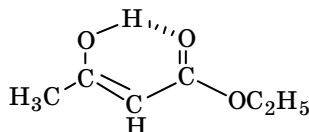
СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

2.1. О кислотности гидрокси- и оксокарбоновых кислот см. [2], т. 2, с. 294, 301.

2.2. О кислотности гидрокси- и оксокарбоновых кислот см. [2], т. 2, с. 294, 301.

2.3. О кетенольной таутомерии см. [1], с. 181; [2], т. 2, с. 275, 300.

2.4. Z-изомер стабилизирован образованием внутримолекулярной водородной связи, см. [2], т. 2, с. 300.



Z-изомер АУЭ

2.5. Механизм декарбоксилирования см. [3], т. 2, с. 131.

2.6. Свойства Na-AУЭ см. [1], с. 183; [2], т. 2, с. 302, 309.

2.7. 1), 3) См. [1], с. 181.

2.8. Присутствие метилпирувата может быть установлено иодоформной реакцией (см. [1], с. 127); метилглицерат даст окраску с гидроксидом меди (см. [1], с. 108); глиоксиловая кислота может быть обнаружена с помощью реакции «серебряного зеркала» (см. [1], с. 130).

2.9. Для глицериновой кислоты см. [1], с. 108, для пировиноградной см. [1], с. 127; молочная и β-оксипропионовая кислоты — различное отношение к нагреванию, см. [1], с. 174.

2.10. См. [2], т. 2, с. 310.

2.11. См. отношение α-, β- и γ-оксикислот к нагреванию [1], с. 174.

2.12. Если исходным соединением является только один стереоизомер (например, имеющий R-конфигурацию асимметрического атома), то в результате реакции с HCN образуется оксинитрил, имеющий уже два асимметрических атома и поэтому существующий в виде двух диастереомеров: (R,R) и (R,S).

2.13. О влиянии растворителя на содержание енольной формы см. [1], с. 181; [2], т. 2, с. 209.

2.14. Устойчивость лактонов в значительной степени зависит от углового напряжения в цикле.

2.15. Присутствие пировиноградной кислоты может быть установлено иодоформной реакцией; для определения АУЭ можно воспользоваться качественной реакцией на енольную гидрокси-группу (окрашивание с FeCl_3), см. [2], т. 2, с. 302.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

3.1. F: метиловый эфир 2,3-дигидрокси-3-метилбутановой кислоты.

3.2. F: гександион-2,5.

3.3. E: 3-метилбутен-2-овая кислота.

3.6. F: хлорангидрид 3-хлор-2-метилпентановой кислоты.

3.7. E: натриевая соль ацетилмолочной кислоты.

3.8. Конечными продуктами являются три геометрических изомера диокси-ма гептандиона-2,6.

3.9.

1) KMnO_4 ;

2) CuO ;

3) NaOH (конц.);

4) CH_3I (NaOH).

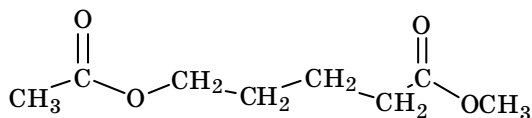
3.10. F: натриевая соль 2-ацетоксибутановой кислоты.

3.11. F: хлорангидрид 4,4-дихлорпентановой кислоты.

3.12. G: 2,3-дигидроксипропановая кислота.

3.13. F: этоксиуксусная кислота.

3.14. E:

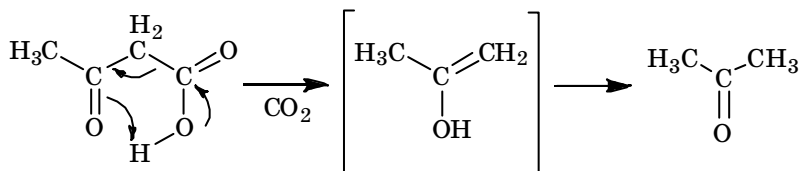


3.15. См. реакцию Реформатского ($\text{B} \rightarrow \text{C}$) [1], с. 173; [7], с. 296.

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

4.1. См. синтеза с участием малонового эфира [1], с. 154; [2], т. 2, с. 275.

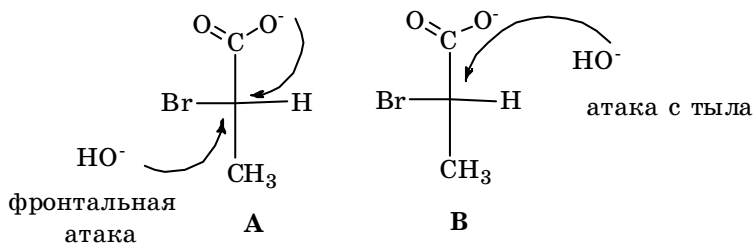
4.2. Декарбоксилирование ацетоуксусной кислоты может реализоваться через энергетически выгодное плоское переходное состояние (ПС). Аналогичное ПС может возникнуть и при декарбоксилировании оксалилуксусной кислоты, но не пировиноградной.



4.3. См. взаимодействие амбидентных нуклеофилов с мягкими и жесткими кислотами, принцип ЖМКО [2], т. 2, с. 309.

4.4. См. механизмы $\text{S}_{\text{N}}1$ и $\text{S}_{\text{N}}2$ для алкилгалогенидов [1], с. 174.

4.5. В слабощелочной среде кислота существует в виде аниона. Карбоксилат-анион может играть роль «внутреннего» нуклеофила (так называемое анхи-мерное содействие), атакуя атом углерода, связанный с галогеном с «тыла», по этой причине атака внешним нуклеофилом возможна только с фронтальной стороны, что приводит к образованию продукта с сохранением конфигурации (вариант **A**). В концентрированной щелочи влияние соседней группы подавляется: ионы OH^- атакуют связь $\text{C}-\text{Hal}$ по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ (с «тыла»), образуя продукт с обращением конфигурации (вариант **B**).

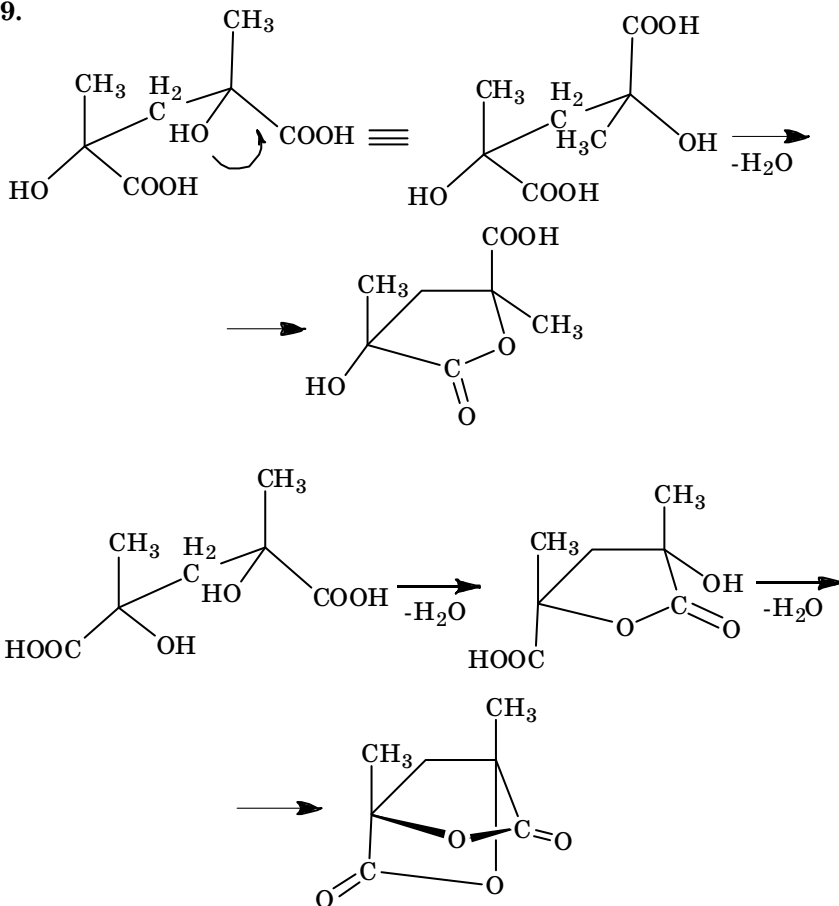


4.6. См. механизм сложноэфирной конденсации по Клайзену [1] с. 149; [2], т. 2, с. 282, 282, 301.

4.7. Кето-енольная таутомерия АУЭ, см. [2], т. 2, с. 299.

4.8. См. взаимодействие амбидентных нуклеофилов с мягкими и жесткими кислотами, принцип ЖМКО [2], т. 2, с. 309.

4.9.



4.10. Гидроксилирование по Вагнеру происходит через промежуточное образование циклического эфира марганцевой кислоты, см. [1], с. 61.

4.11. Реакция аналогична сложноэфирной конденсации по Клайзену, но роль метиленовой компоненты играет α -метиленовое звено кетона, [1], с. 137.

4.12. См. механизм сложноэфирной конденсации по Дикману [1], с. 216; [7], с. 135.

4.13. См. механизм сложноэфирной конденсации по Клайзену [1], с. 149; [7], с. 163.

4.14. См. кетонное и кислотное расщепление эфиров β -кетокислот [1], с. 184.

4.15. Так как лактон по химической природе является сложным эфиром, то указанные превращения соответствуют реакциям нуклеофильного замещения при карбонильном углероде в сложных эфирах (переэтерификация и аммонолиз, см. [1], с. 149).

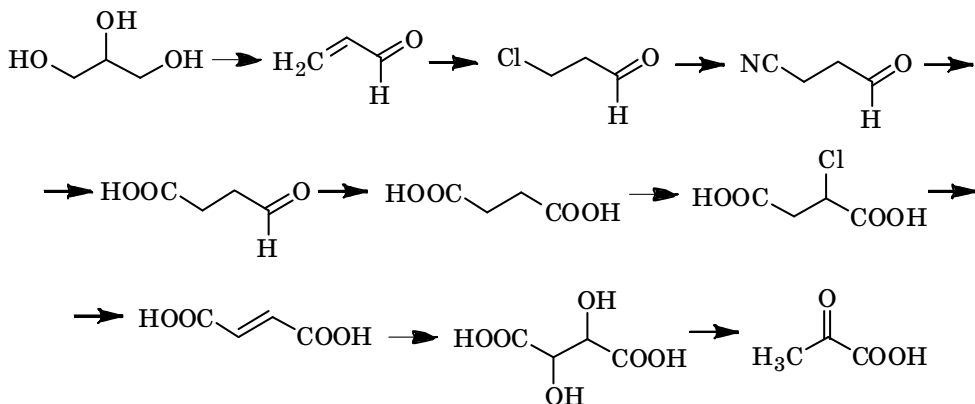
ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

5.1. 1) $\text{AU}\text{Э} \rightarrow \text{Na-AU}\text{Э}$; 2 $\text{Na-AU}\text{Э} + \text{I}_2 \rightarrow$ диэтиловый эфир 2,3-диацетилбутандиовой кислоты \rightarrow янтарная кислота.

5.2. 3) $\text{AU}\text{Э} \rightarrow \text{Na-AU}\text{Э} \rightarrow$ этиловый эфир 2-этилацетоуксусной кислоты \rightarrow 2-этилацетоуксусная кислота \rightarrow пентанон-2 \rightarrow 2,2-дибромпентан.

5.3. 4-Оксопентаналь \rightarrow 4-оксобутановая кислота \rightarrow бутандиовая кислота \rightarrow ангидрид бутандиовой кислоты.

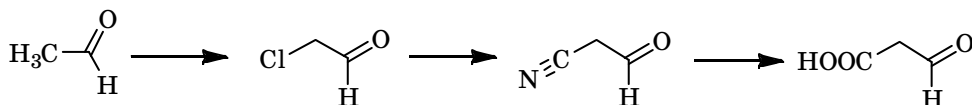
5.4. 2)



5.5. 2) Этанол \rightarrow этаналь \rightarrow нитрил α -оксипропионовой кислоты \rightarrow молочная кислота \rightarrow пировиноградная кислота \rightarrow этилпироват.

5.6. 1) Этиленгликоль \rightarrow глиоксаль \rightarrow гликолевая кислота.

5.7. 2)

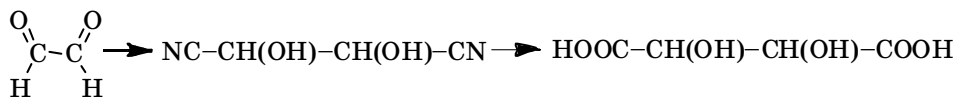


5.8. $\text{AU}\text{Э} \rightarrow \text{Na-AU}\text{Э}$; 2 $\text{Na-AU}\text{Э} + \text{I}_2 \rightarrow$ диэтиловый эфир 2,3-диацетилбутандиовой кислоты \rightarrow гександион-2,5 \rightarrow диоксим гександиона-2,5.

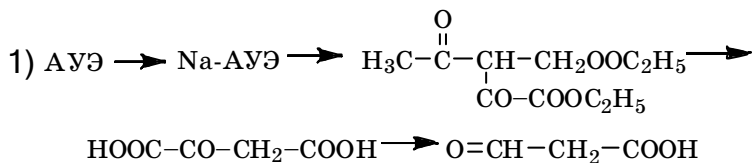
5.9. 1) Ацетон \rightarrow уксусная кислота \rightarrow хлоруксусная кислота \rightarrow гликолевая кислота \rightarrow глиоксиловая кислота.

5.10. 3) Этанол \rightarrow уксусный альдегид \rightarrow кротоновый альдегид \rightarrow кротоновая кислота \rightarrow кротонат натрия \rightarrow этиловый эфир 2,3-дигидроксипропановой кислоты.

5.11. 2)



5.12.



5.13. 1) Ацетон → пропанол-2 → пропилен → аллилхлорид → нитрил бутен-3-овой кислоты → бутен-3-овая кислота → глиоксиловая кислота.

5.14. 2-Метилпропаналь → 2-хлор-2-метилпропаналь → 2-гидрокси-2-метилпропаналь → 2-гидрокси-2-метилпропановая кислота → 2,4-диоксо-3,3,6,6-тетраметилдиоксан-1,4 (лактид).

5.15. Этаналь → кротоновый альдегид → кротоновая кислота → 2,3-дигидроксипентановая кислота.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

6.1. 1) АУЭ → Na-АУЭ; 2) 2 Na-АУЭ + CH₂I₂; 3) кетонное расщепление.

6.2. Этиловый эфир 3-оксо-2-метилпентановой кислоты.

6.3. Метилловый эфир 3-оксо-2,2-диметилбутановой кислоты.

6.4. 1) АУЭ → Na-АУЭ; 2) 2 Na-АУЭ + CH₂I₂; 3) кислотное расщепление.

6.5. Монометиловый эфир мезовинной кислоты.

6.6. А: лимонная кислота.

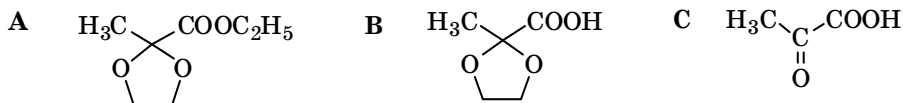
6.7. А: диэтиловый эфир диметилмалеиновой кислоты.

6.8. А: паральдегид (циклический тример ацетальдегида).

6.9. А: молочная кислота.

6.10. А: метан; В: кетен; Z: ундеканон-2.

6.11.

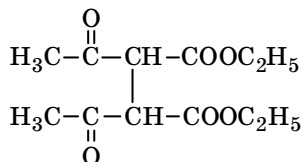


6.12. 2,4-Дигидрокси-3,3-диметилбутановая кислота.

6.13. X: 4-оксобутановая кислота; А: бутандиол-1,4; В: 4-оксибутановая кислота.

6.14. А: 2-оксо-3-метилбутановая кислота.

6.15. X: диэтиловый эфир 2,3-диацетилантарной кислоты.



ЧАСТЬ II

**АРОМАТИЧЕСКИЕ
И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ
УГЛЕВОДОРОДЫ
И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ПРОИЗВОДНЫЕ**

ПРЕДИСЛОВИЕ

За время своего почти двухсотлетнего развития органическая химия накопила огромный фактический материал, и объем его продолжает увеличиваться с фантастической скоростью благодаря бурному развитию этой науки. Было бы бессмысленным пытаться запомнить все эти данные, тем более в относительно короткий срок, отведенный для изучения органической химии в вузе. Необходимо твердо усвоить основы — свойства главных классов органических соединений, функциональных групп, основных принципов органического синтеза и механизмов реакций. Для достижения этой цели недостаточно прослушать курс лекций или проштудировать учебник. Активное знание, умение использовать общие принципы в новых ситуациях требуют постоянного упражнения в решении конкретных задач. Главные требования, предъявляемые будущему химику — умение правильно использовать полученные в результате химического эксперимента сведения для понимания механизмов реакций и применять эти знания при решении новых задач.

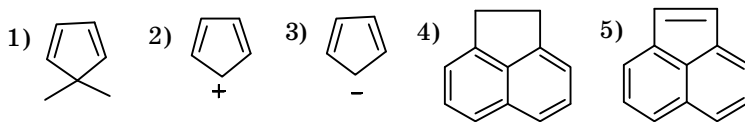
Решение задач и упражнений является необходимым условием для успешного изучения курса органической химии. Поиск решений задач способствует не только более глубокому и продуктивному усвоению основ органической химии, но и формированию химической логики.

Учебное пособие представляет собой сборник задач по органической химии с решениями и ответами. Оно охватывает вопросы строения, реакционной способности и взаимных превращений органических соединений. Большое внимание уделено изучению таких важнейших теоретических вопросов курса органической химии, как механизмы и стереохимия реакций, кислотность и основность соединений, таутомерия и пр., т. е. тому, что объясняет свойства веществ и закономерности химических превращений. Большой выбор задач и вопросов по каждому классу соединений дает возможность использовать материал задачника для составления индивидуальных домашних заданий, для проведения семинарских занятий. В разделе «Приложения» приведены таблицы с данными, относящимися к величинам кислотности и основности органических соединений, сведения о наиболее широко используемых тривиальных названиях органических соединений и др., что позволит студентам сократить время на поиск необходимых данных. В конце задачника даны ответы или краткие указания к решению задач, а также ссылки на соответствующие литературные источники.

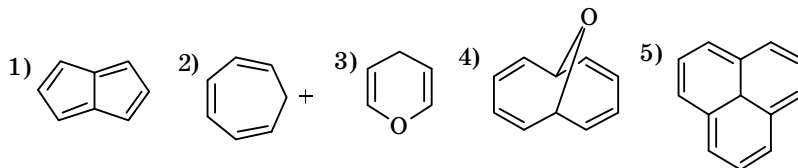
АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

1. АРОМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ, КРИТЕРИИ АРОМАТИЧНОСТИ

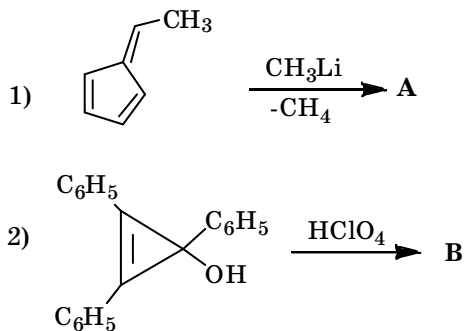
1.1. Укажите, какие из приведенных ниже соединений являются ароматическими, неароматическими или антиароматическими. Обоснуйте свой выбор.



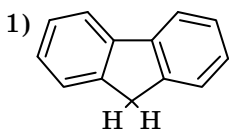
1.2. Среди приведенных ниже структур выберите ароматические, неароматические или антиароматические. Обоснуйте свой выбор.



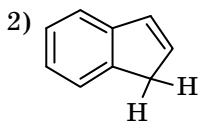
1.3. В результате следующих реакций образуются устойчивые (в инертной атмосфере) солеобразные продукты. Расшифруйте их строение, объясните причину устойчивости.



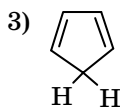
1.4. Объясните различие СН-кислотности метиленовых протонов в следующих соединениях:



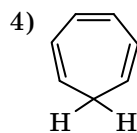
pKa: 22,9



pKa: 18,5

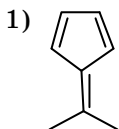


pKa: 15



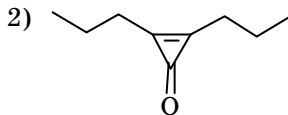
pKa: 36

1.5. Известно, что соединения А–С обладают аномально высокими дипольными моментами. Объясните этот факт.



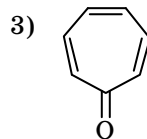
А

1,44 D



В

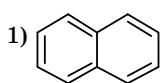
5,01 D



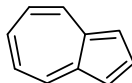
С

4,2 D

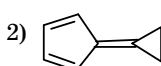
1.6. Укажите, какое из соединений в приведенных ниже парах обладает большим дипольным моментом. Аргументируйте свой ответ.



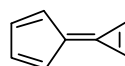
А



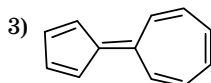
В



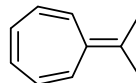
С



Д



Е

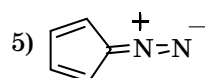
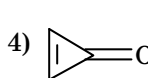
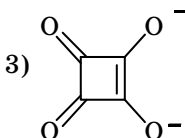
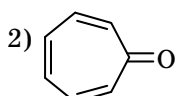
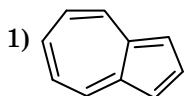


Ф

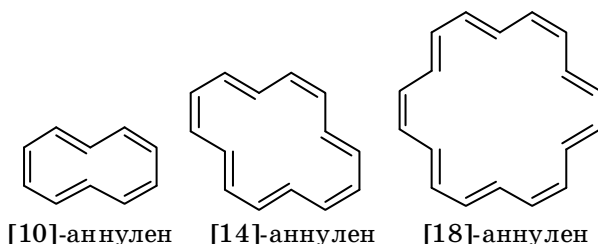
1.7. Циклопентадиен-2,4-он по сравнению с циклогептатриен-2,4,6-оном является весьма лабильным соединением и легко димеризуется при комнатной температуре. Объясните причину этого различия.

1.8. Теплоты сгорания бензола, циклогексана и циклогексена в газообразном состоянии равны 3298,4; 3946,6 и 3780,8 кДж/моль соответственно. Рассчитайте энергию резонанса бензола. Объясните ее физический смысл.

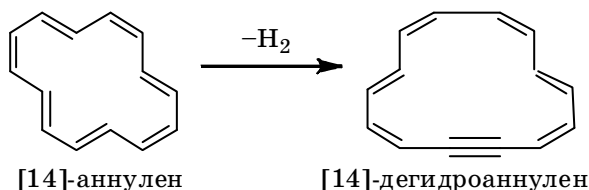
1.9. Изобразите резонансные структуры, благодаря вкладу которых молекула может приобрести хотя бы частичный ароматический характер.



1.10. Объясните, почему из трех аннуленов, формально соответствующих критерию Хюккеля, только [18]-аннулен обладает явно выраженной устойчивостью, характерной для ароматических соединений?

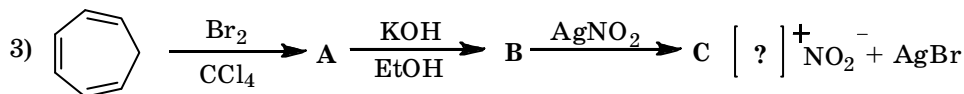
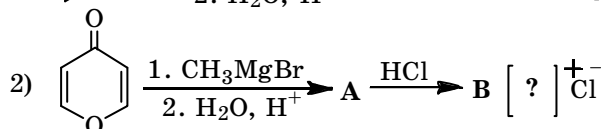
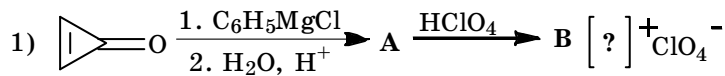


1.11. Объясните, почему дегидрирование [14]-аннулена, формально соответствующего критерию ароматичности по Хюккелю, приводит к более устойчивому соединению — дегидро-[14]-аннулену, является ли последний ароматическим углеводородом?

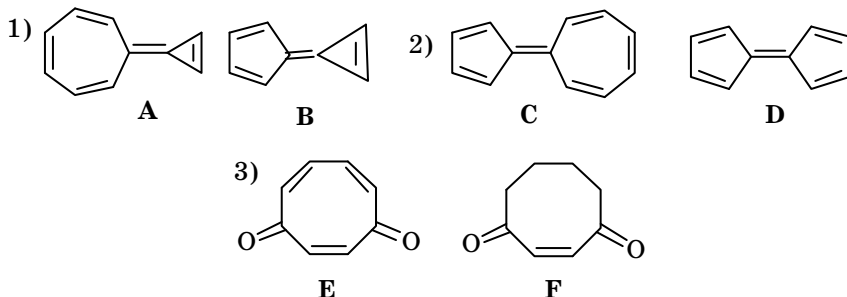


1.12. Экспериментально найденная теплота гидрирования бензола равна 208,1 кДж/моль, теплота гидрирования циклогексена — 119,5 кДж/моль. Определите энергию резонанса бензола. Объясните ее физический смысл.

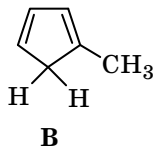
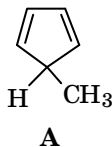
1.13. Выполните схемы превращений, охарактеризуйте конечные продукты, используя критерий ароматичности Хюккеля.



1.14. Укажите, какое из соединений в приведенных ниже парах обладает большим дипольным моментом. Аргументируйте свой ответ.



1.15. При реакции метилциклопентадиена **A** с гидридом натрия и последующей обработке получившегося соединения метилиодидом образуется несколько изомерных диметилциклопентадиенов. Объясните образование этих изомеров, изобразите их структурные формулы. Изменится ли результат реакции, если исходным соединением будет метилциклопентадиен **B**?

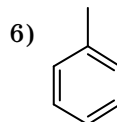
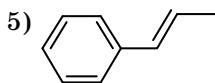
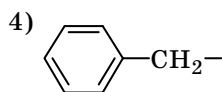
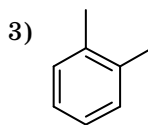
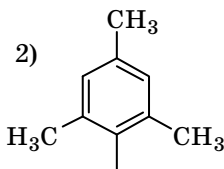
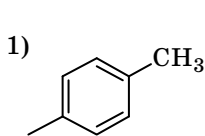


2. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

2.1. Напишите структуры следующих ароматических соединений:

- 1) *p*-нитродифенилметан;
- 2) *n*-*трет*-бутилтолуол;
- 3) *м*-бромаллилбензол;
- 4) *о*-нитробензилидендибромид;
- 5) 3,4-дихлорбензолсульфокислота.

2.2. Дайте названия следующим углеводородным заместителям:



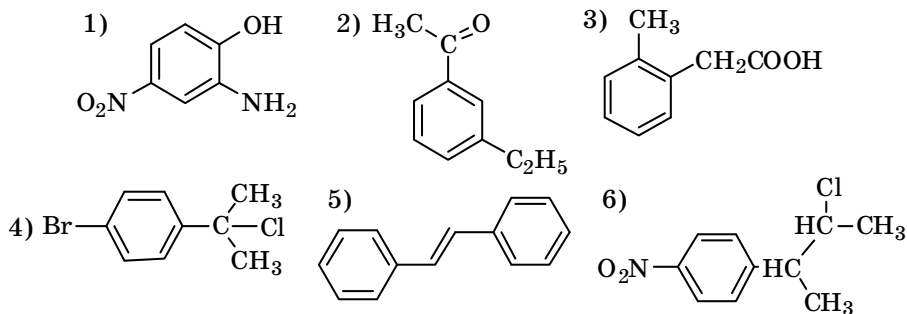
2.3. Напишите структуры следующих производных ароматического ряда:

- 1) *м*-бромфенилуксусная кислота;
- 2) *п*-ксилол;
- 3) 1,2-дибром-3-фенилбензол;
- 4) 2-бром-6-хлортолуол;
- 5) 3,5-динитробензальдегид.

2.4. Напишите структуры следующих ароматических соединений:

- 1) 2-(4-хлорфенил)пропан;
- 2) 3-(*цис*-3-хлорциклогексил)нитробензол;
- 3) 1-бром-3-хлорбензол;
- 4) 3,5-динитробензойная кислота;
- 5) *м*-циклопентилтолуол.

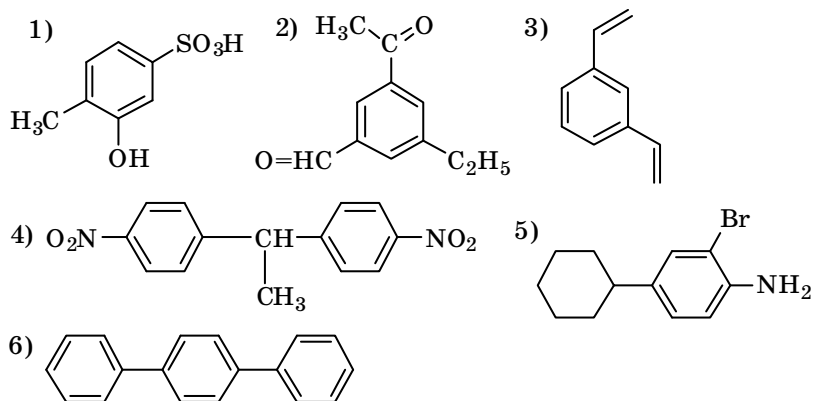
2.5. Назовите следующие ароматические соединения:



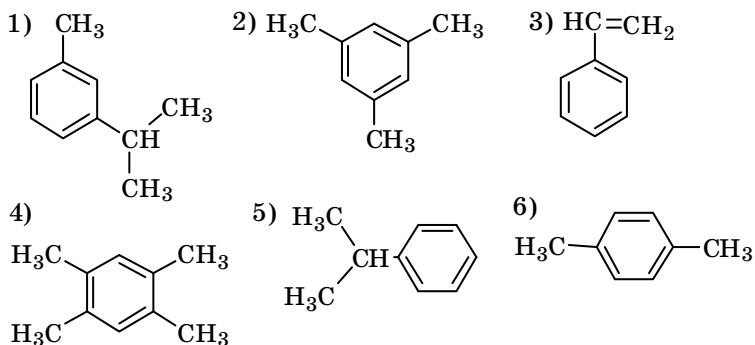
2.6. Напишите структуры следующих ароматических соединений:

- 1) *n*-толилметилкетон;
- 2) 2,5-динитробензальдегид;
- 3) *m*-нитробензолсульфоислота;
- 4) 1,2-дигидрокси-3-фенилбутан;
- 5) 1,1-дифенилэтан.

2.7. Назовите следующие ароматические соединения:

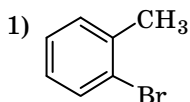


2.8. Назовите следующие ароматические углеводороды, для соединений 2, 3 и 5 приведите тривиальные названия.

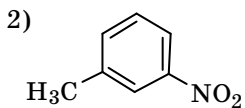


2.9. Сколько изомерных гомологов бензола соответствует молекулярной формуле C_9H_{12} ? Напишите структуры и назовите их. Укажите тот изомер, который при дальнейшем монозамещении образует только одно соединение.

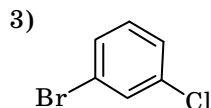
2.10. Найдите ошибки в названиях следующих соединений, приведите правильные названия:



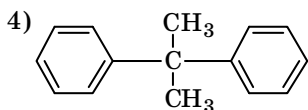
о-бромметилбензол



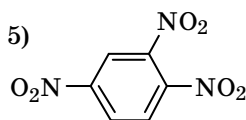
п-метилнитробензол



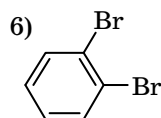
1-бром-5-хлорбензол



1-метил-1,1-дифенилэтан



1,3,4-тринитробензол

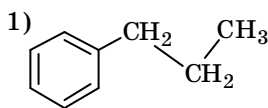


1,2-бромбензол

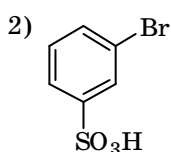
2.11. Сколько изомеров может иметь бромнитротолуол? Напишите все структуры и назовите их.

2.12. Сколько существует изомерных дибромидов состава $C_6H_4Br_2$? Какой из них при дальнейшем бромировании образует только — один изомер, два изомера, три изомера? Назовите все соединения.

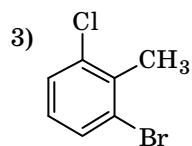
2.13. Найдите ошибки в каждом из следующих названий, приведите правильные названия:



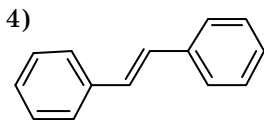
кумол



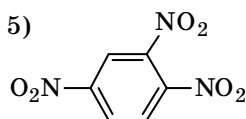
5-бромбензолсульфокислота



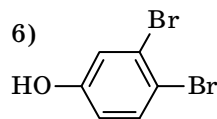
1-бром-3-хлортолуол



цис-стильбен



1,3,4-тринитробензол



трибромфенол

2.14. Напишите структуры следующих ароматических соединений:

1) 1,4-дифенилбутadiен-1,3;

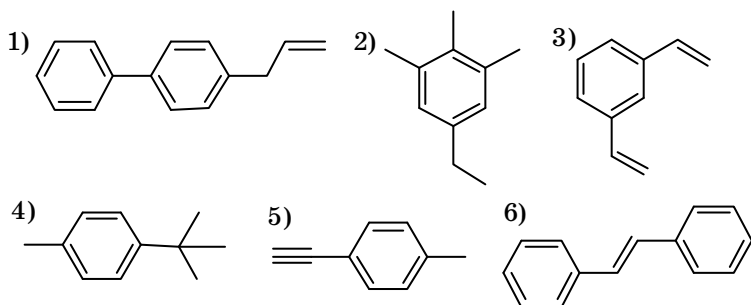
2) п-дипенилбензол;

3) α-фенилэтиловый спирт;

4) 2,4,6-тринитротолуол;

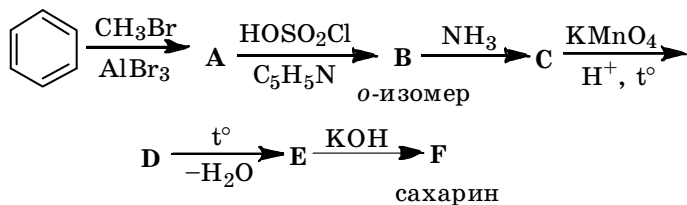
5) м-диацетилбензол.

2.15. Назовите приведенные ниже ароматические соединения, укажите среди них пары изомеров:

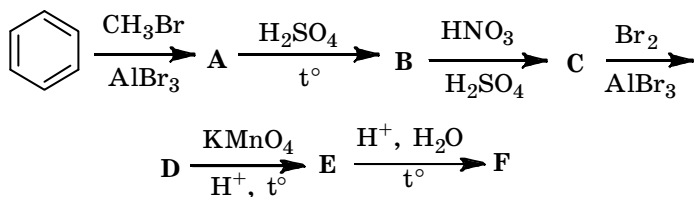


3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

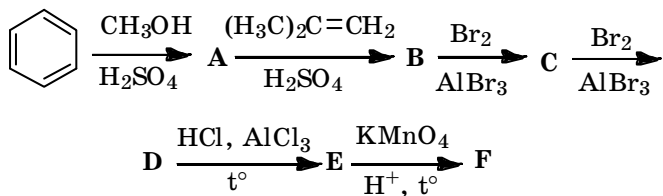
3.1. Выполните схему превращений, среди реакций укажите реакцию Фриделя — Крафта, приведите ее механизм.



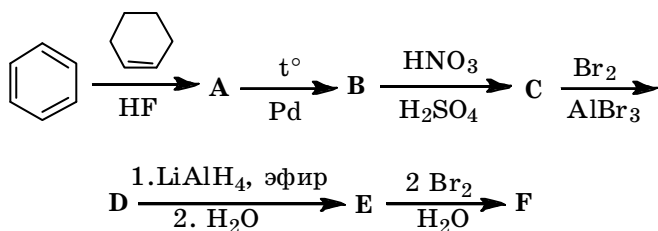
3.2. Выполните схему превращений. Укажите реакцию десульфирования, приведите ее механизм.



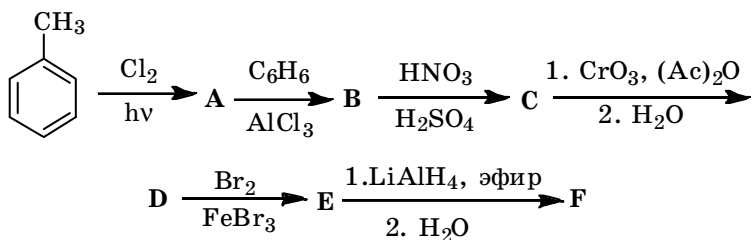
3.3. Выполните схему превращений. Приведите механизм реакции превращения D в E.



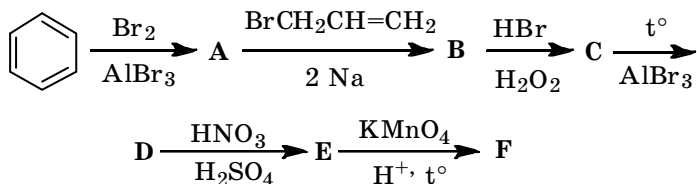
3.4. Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии происходит реакция алкилирования, приведите ее механизм.



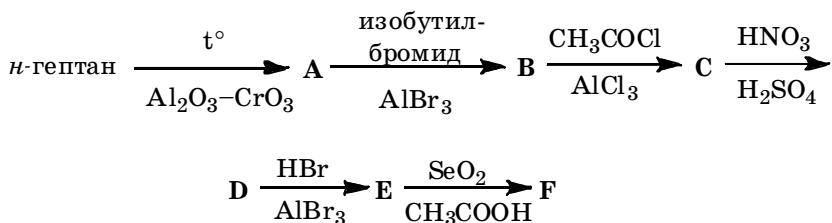
3.5. Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит ацилирование по Фриделю — Крафтсу. Приведите ее механизм.



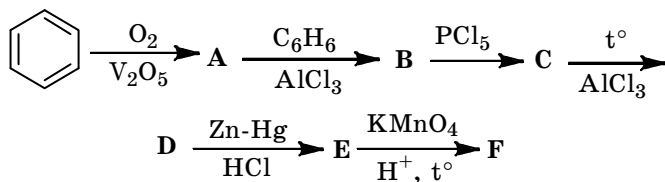
3.6. Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит алкилирование по Фриделю — Крафтсу. Приведите ее механизм.



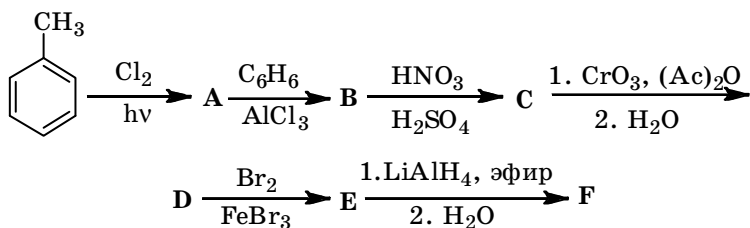
3.7. Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит дезалкилирование. Приведите ее механизм. Для чего используется эта реакция?



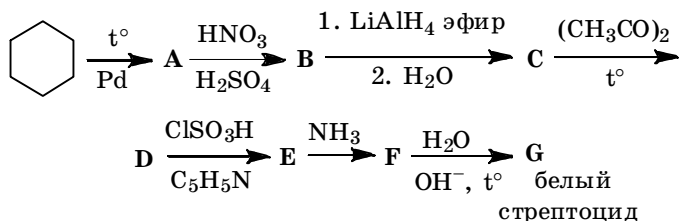
3.8. Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция ацилирования. Приведите ее механизм.



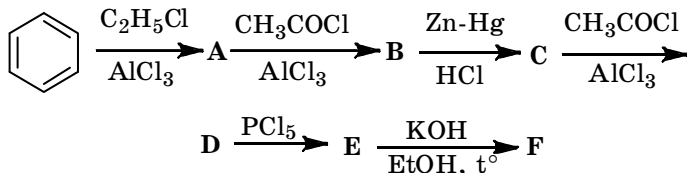
3.9. Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция алкилирования. Приведите ее механизм.



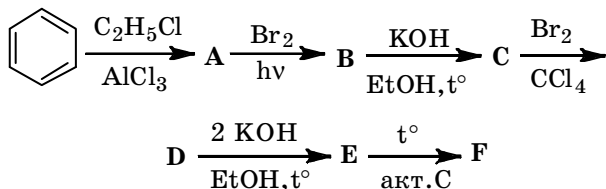
3.10. Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция нитрования. Приведите ее механизм.



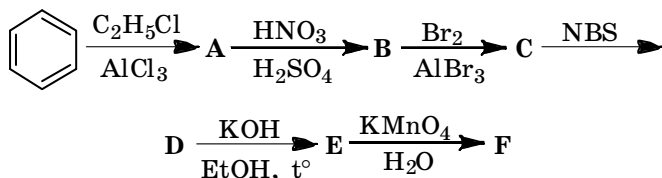
3.11. Выполните схему превращений, укажите стадии, соответствующие реакциям электрофильного замещения $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$.



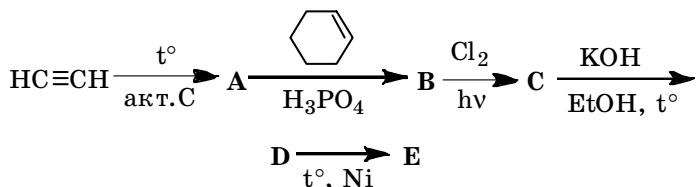
3.12. Выполните схему превращений. Укажите, какому типу соответствует реакция на каждой стадии: A_{E} , S_{R} , тримеризация, $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$, E .



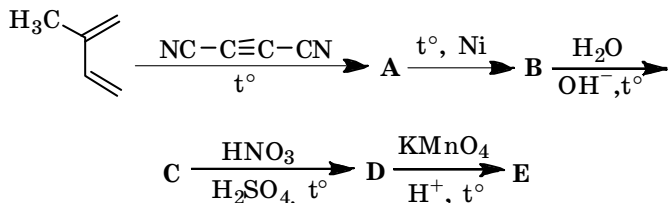
3.13. Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии реализуется реакция радикального замещения. Объясните ориентацию в этой реакции.



3.14. Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии реализуется реакция радикального замещения. Объясните ориентацию замещения.



3.15. Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии реализуется реакция электрофильного замещения. Приведите ее механизм.



4.

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

4.1. Расположите приведенные ниже ароматические соединения по возрастанию реакционной способности в реакции каталитического галогенирования ($\text{Br}_2 + \text{AlCl}_3$):

- 1) фенол;
- 2) бензол;
- 3) трифторметилбензол;
- 4) толуол;
- 5) нитробензол.

Укажите ориентацию замещения и электронные эффекты всех заместителей, для соединения 4 приведите механизм реакции бромирования.

4.2. Расположите приведенные ниже ароматические соединения по возрастанию реакционной способности в реакциях сульфирования ($\text{H}_2\text{SO}_4, t^\circ$):

- 1) трихлорметилбензол;
- 2) ацетанилид;
- 3) бензойная кислота;
- 4) бензол;
- 5) анилин.

Укажите ориентацию замещения и электронные эффекты всех заместителей, для соединения 3 приведите механизм.

4.3. Расположите приведенные ниже ароматические соединения по возрастанию реакционной способности в реакциях нитрования ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$):

- 1) толуол;
- 2) бензол;
- 3) *m*-ксилол;

4) 1,4-диметилбензол;

5) мезитилен.

Укажите ориентацию замещения, для соединения 3 приведите механизм реакции.

4.4. Расположите приведенные ниже ароматические соединения по возрастанию реакционной способности в реакциях ацилирования по Фриделю — Крафту ($\text{CH}_3\text{COCl} + \text{AlCl}_3$):

1) *n*-ксилол;

2) толуол;

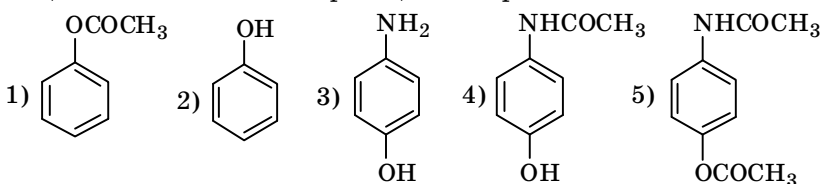
3) хлорбензол;

4) бензол;

5) мезитилен.

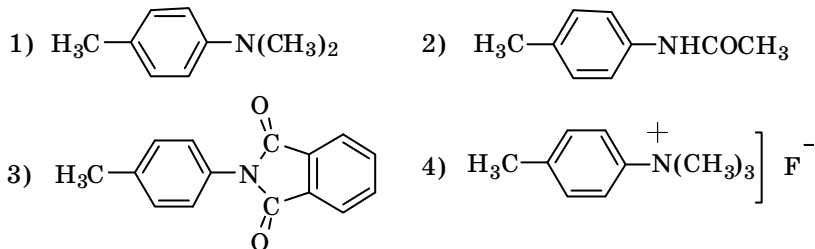
Укажите ориентацию замещения, для соединения 3 приведите механизм реакции.

4.5. Расположите приведенные ниже ароматические соединения по возрастанию реакционной способности в реакциях нитрования:

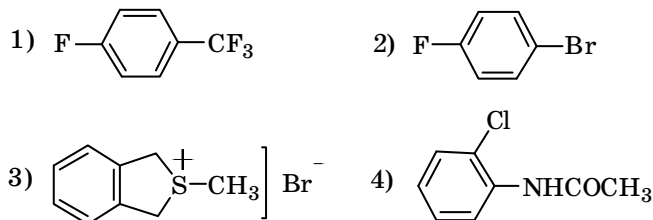


Укажите ориентацию замещения и электронные эффекты всех заместителей, для соединения 3 приведите механизм реакции нитрования.

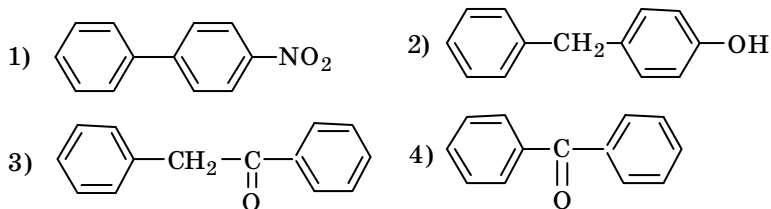
4.6. Укажите место возможной атаки электрофильного реагента в следующих соединениях, аргументируйте свой ответ, используя представления об эффектах заместителей:



4.7. Укажите место возможной атаки электрофильного реагента в следующих соединениях, аргументируйте свой ответ, используя представления об эффектах заместителей:



4.8. Укажите место возможной атаки электрофильного реагента в следующих соединениях, аргументируйте свой ответ, используя представления об эффектах заместителей:



4.9. Напишите уравнения реакций, в результате которых генерируются электрофильные реагенты:

- 1) $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 \rightarrow ?$
- 2) $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}^+ \rightarrow ?$
- 3) $\text{CO} + \text{HCl} (\text{AlCl}_3) \rightarrow ?$
- 4) окись этилена + $\text{H}^+ \rightarrow ?$
- 5) $\text{AgClO}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow ?$

4.10. Закончите уравнения реакций, в результате которых генерируются электрофильные реагенты:

- 1) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow ?$
- 2) $\text{HF} + \text{BF}_3 \rightarrow ?$
- 3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow ?$
- 4) $\text{Cl}_2 + \text{AlCl}_3 \rightarrow ?$
- 5) $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{AlCl}_3 \rightarrow ?$

4.11. Закончите уравнения реакций, в результате которых генерируются электрофильные реагенты:

- 1) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} (\text{H}^+) \rightarrow ?$
- 2) $\text{CH}_2=\text{O} + \text{HCl} (\text{ZnCl}_2) \rightarrow ?$
- 3) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl} + \text{AlCl}_3 \rightarrow ?$
- 4) $\text{HCN} + \text{HCl} (\text{ZnCl}_2) \rightarrow ?$
- 5) $\text{HNO}_3 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} (\text{H}^+) \rightarrow ?$

4.12. Расположите приведенные ниже соединения в ряд по легкости десульфирования, аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции:

- 1) 4-нитробензолсульфокислота;
- 2) 3-нитробензолсульфокислота;
- 3) 3-метоксибензолсульфокислота;
- 4) бензолсульфокислота;
- 5) 4-метоксибензолсульфокислота.

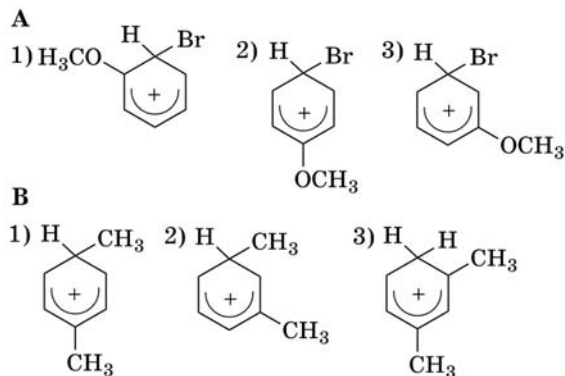
4.13. Расположите приведенные ниже соединения в ряд по легкости десульфирования, аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции:

- 1) 4-бром-3,5-динитробензолсульфокислота;
- 2) 4-амино-3,5-динитробензолсульфокислота;
- 3) 4-бром-2,6-динитробензолсульфокислота;

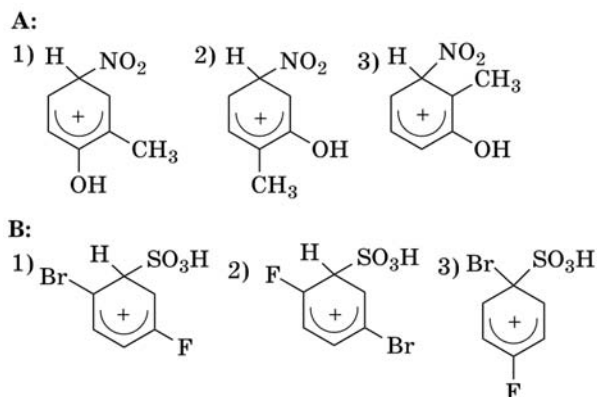
4) 4-амино-2,6-динитробензолсульфокислота;

5) бензолсульфокислота.

4.14. Изобразите строение σ -комплексов с помощью набора резонансных структур, если возможно появление еще одной резонансной структуры (за счет заместителя), приведите ее. Оцените, какая из структур вносит наибольший вклад в делокализацию заряда.



4.15. Изобразите строение σ -комплексов с помощью набора резонансных структур, если возможно появление еще одной резонансной структуры (за счет заместителя), приведите ее. Оцените, какая из структур вносит наибольший вклад в делокализацию заряда.



5. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

5.1.

а) При алкилировании бензола *n*-бутилхлоридом в присутствии хлорида алюминия при 0°C образуется 34% бутилбензола и 66% *втор*-бутилбензола. Объясните механизм образования второго соединения.

б) После нагревания *n*-фторхлорбензола с хлоридом алюминия и HCl образовалась смесь изомерных соединений, содержащая 4% *орто*-, 64% *мета*- и 32% *пара*-фторхлорбензола. Предложите механизм образования каждого из изомеров.

5.2.

а) Циклогексилбензол образуется при взаимодействии бензола и циклогексена в присутствии H_2SO_4 . Почему взаимодействие изомерных метилциклогексенов с бензолом, протекающее в присутствии HF , приводит к одному и тому же продукту — 1-метил-1-фенилциклогексану?

б) Иодирование фенола приводит к 2,4,6-трийодфенолу. Тот же продукт получается при иодировании 2,4,6-тридейтерофенола, но скорость реакции в 4 раза меньше. Используя представления о механизме, объясните этот факт.

5.3.

а) При бромировании салициловой кислоты избытком брома в водном растворе образуется 2,4,6-трибромфенол. Каков механизм этой реакции? Как будут вести себя в этих условиях *м*- и *п*-гидроксibenзойные кислоты?

б) При реакции алкилирования бензола алкилхлоридом, содержащим меченый атом хлора, в присутствии хлорида алюминия, метка оказывается как в хлориде алюминия, так и в выделившемся газообразном HCl . Объясните эти факты на основании механизма реакции алкилирования.

5.4.

а) В результате взаимодействия бензола с тремя молями метилхлорида в присутствии AlCl_3 при 0°C образуется в основном 1,2,4-триметилбензол, который при 100°C изомеризуется в 1,3,5-триметилбензол. Объясните механизм изомеризации.

б) 1,2,4,5-Тетраизопропилбензол нитруется азотной кислотой в уксусной кислоте, содержащей достаточное количество уксусного ангидрида для связывания выделяющейся воды с образованием 2,4,5-триизопропилнитробензола. Предложите механизм образования этого продукта.

5.5.

а) Объясните, почему при нитровании 1-метокси-2-фенилэтана нитрующей смесью получается смесь *о*- и *п*-изомеров в соотношении 1:2, а при нитровании действием N_2O_5 в ацетонитриле образуется продукт с преимущественным содержанием *о*-изомера.

б) Используя представления о механизме электрофильного замещения, объясните, почему в присутствии суперкислоты ($\text{HF}\cdot\text{SbF}_5$) смесь нитропентаметилбензола и бензола превращается в пентаметилбензол и нитробензол.

5.6.

а) Предложите механизм, объясняющий образование смеси *п*-нитроанизола и 4-бром-2-нитроанизола при нитровании 4-броманизола.

б) При бромировании ацетофенона получается около 70% α -бромацетофенона, в то время как в присутствии эквимольного количества AlCl_3 образуется *м*-бромацетофенон с выходом 75%. Предложите механизмы образования этих продуктов.

5.7.

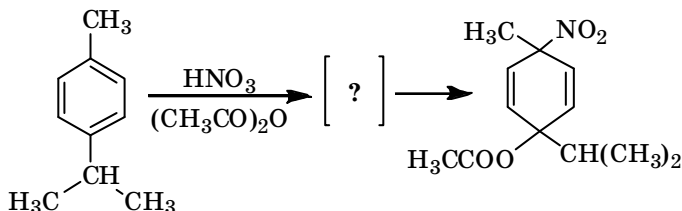
а) Объясните, почему действие на толуол циановодорода и HCl в присутствии хлорида цинка и действие оксида углерода (II) и HCl в присутствии AlCl_3 приводит к одному и тому же продукту, какому? Приведите механизмы реакций.

б) Нитрование *п*-ксилола азотной кислотой в уксусной кислоте приводит к образованию смеси 2,5-диметилнитробензола и 2,5-диметилфенилацетата. Предложите механизм, объясняющий образование этих соединений.

5.8.

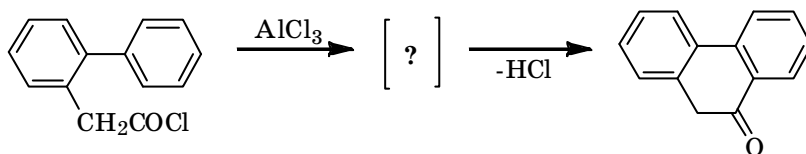
а) 1,3,5-Триметилбензол реагирует с цианидом цинка в присутствии HCl и AlCl_3 . Каково строение продукта реакции? Приведите ее механизм. Что произойдет при обработке первичного продукта водой?

б) Приведите структуру промежуточного продукта в следующей реакции:



5.9.

а) Приведите структуру промежуточного продукта в следующей реакции:

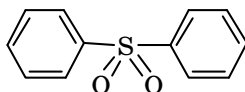


б) *o*-Ксилол в присутствии каталитических количеств $\text{HF} \cdot \text{BF}_3$ изомеризуется, образуя смесь трех ксилолов. В присутствии эквимольного количества $\text{HF} \cdot \text{BF}_3$ образуется только *m*-ксилол. Объясните эти факты, используя представления о механизме.

5.10.

а) Объясните, почему ацетанилид нитруется в положение 4, а 2,6-диметил-ацетанилид — в положение 3?

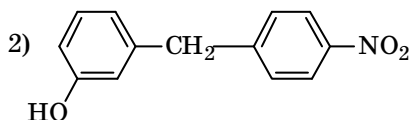
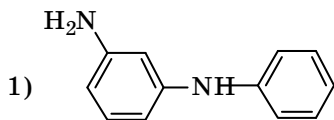
б) При сульфировании бензола моногидратом или олеумом иногда образуется дифенилсульфон. Предложите механизм его образования.



5.11.

а) Нитрование ароматических соединений в концентрированной азотной кислоте сильно замедляется при добавлении солей азотной кислоты и ускоряется в присутствии даже небольших количеств H_2SO_4 . Дайте объяснение этим фактам.

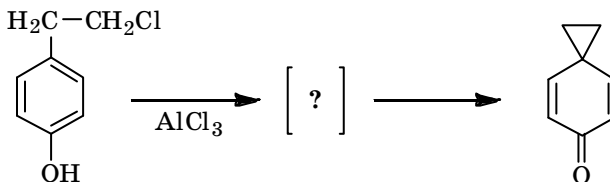
б) В какое ядро и положение вступает сульфогруппа при сульфировании 94%-ной серной кислотой следующих соединений? Приведите механизм реакций.



5.12.

а) При нагревании смесь бензола и 1,2,3,5-тетраэтилбензола в присутствии HF и BF_3 превращается в смесь моно-, ди- и триэтилбензолов. Предложите механизм этих превращений.

б) Укажите структуру промежуточного продукта в следующей реакции:



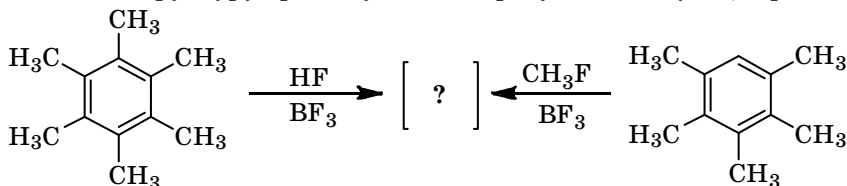
5.13.

а) Сложные эфиры карбоновых кислот могут служить в качестве реагентов реакции Фриделя — Крафта. Какие образуются продукты из фениловых и метиловых эфиров бензойной кислоты и бензола в присутствии хлорида алюминия? Приведите механизм реакций.

б) При нитровании *n*-дибромбензола концентрированной азотной кислотой получен 2,5-дибромнитробензол (60%), 4-бромнитробензол (34%) и 1,2,4-трибромбензол (6%). Объясните пути образования этих соединений.

5.14.

а) Укажите структуру промежуточного продукта в следующей реакции:

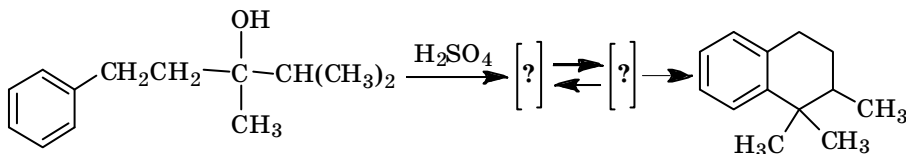


б) При бромировании фенола в воде образуется 2,4,6-трибромфенол, а в неполярном растворителе (CCl_4) при 0°C — *n*-бромфенол с небольшой примесью *o*-бромфенола. Объясните роль растворителя в этой реакции.

5.15.

а) Нитрование *n*-цимола (4-изопропилтолуола) азотной кислотой в уксусной кислоте приводит к образованию смеси, в которой наряду с другими продуктами были идентифицированы 1-нитро-4-ацетокси-1-метил-4-изопропилциклогексадиен-2,5 и 4-нитротолуол. Объясните эти данные, приведите механизмы реакций образования этих продуктов.

б) Приведите структуру промежуточных продуктов в следующей реакции:



6.

ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

6.1. Предложите путь синтеза:

1) 2-бромбензойной кислоты из бензола;

2) *мета*-хлортрихлорметилбензола из бензола;

- 3) *para*-бромбензойной кислоты из толуола;
- 4) 4-амино-3-бромбензойной кислоты из толуола.

6.2. Предложите путь синтеза:

- 1) 2,6-дибромфенола из фенола (гидроксibenзола);
- 2) 3-аминобензолсульфокислоты из нитробензола;
- 3) 2-бром-1,4-диметилбензола из бензола;
- 4) 4-бром-2,6-динитробензойной кислоты из толуола.

6.3. Предложите путь синтеза:

- 1) 3-бром-4-метилбензолсульфокислоты из бензола;
- 2) 1,3,5-тринитробензола из толуола;
- 3) 2,6-диброманилина из бензола;
- 4) 3-бром-4-трихлорметил-5-нитробензолсульфокислоты из бензола.

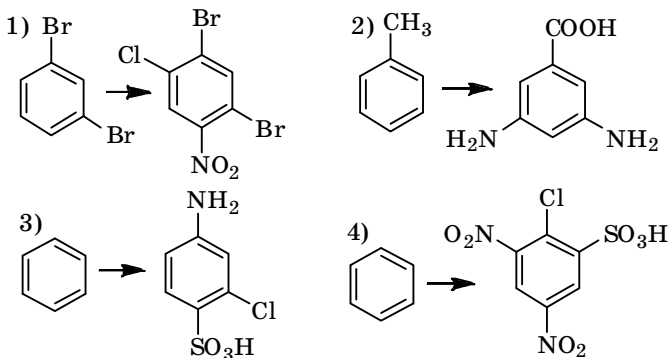
6.4. Предложите путь синтеза:

- 1) 1,2-дибром-1-(*n*-бромфенил)этана из бензола;
- 2) 4-нитро-2-хлорбензойной кислоты из бензола;
- 3) 4-амино-2-хлорбензолсульфокислоты из нитробензола;
- 4) 2-бромтерефталевой (*n*-бензолдикарбоновой) кислоты из толуола.

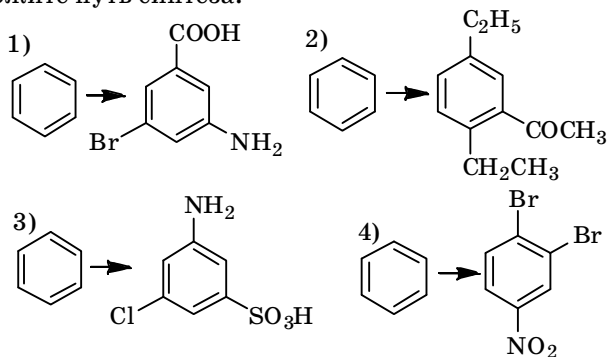
6.5. Предложите путь синтеза:

- 1) 1,4-дибром-2,6-динитробензола из бензола;
- 2) 1,2-дибром-1-(*n*-бромфенил)этана из бензола;
- 3) 1,4-диметил-2-нитробензола из бензола;
- 4) 3,5-диаминобензолсульфокислоты из бензола.

6.6. Предложите путь синтеза:



6.7. Предложите путь синтеза:



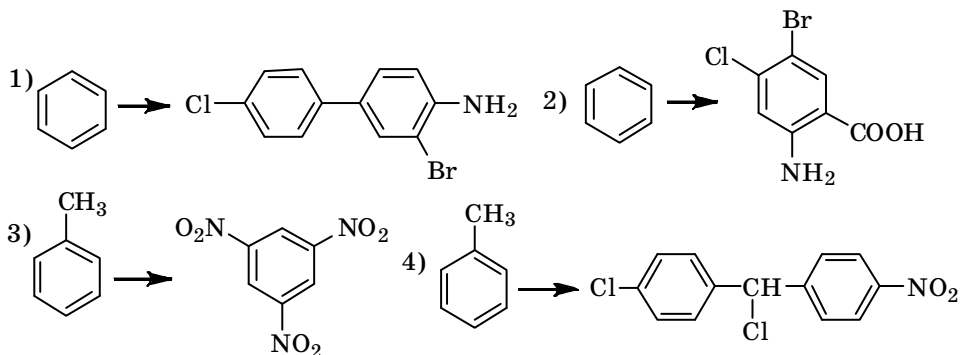
6.8. Предложите путь синтеза из бензола следующих aromatic соединений (желательно, чтобы на каждой стадии действие уже имеющихся заместителей было согласованным):

- 1) 2,5-диброманилин;
- 2) 3,4-диброманилин;
- 3) 4-амино-2-бромбензолсульфокислота;
- 4) 3,5-дисульфоанилин.

6.9. Предложите путь синтеза из толуола следующих aromatic соединений (желательно, чтобы на каждой стадии действие уже имеющихся заместителей было согласованным):

- 1) 2,6-динитробензилхлорид;
- 2) бис(*n*-хлорфенил)хлорметан;
- 3) 2-бром-1,4-диметил-5-нитробензол;
- 4) 4-амино-5-нитро-2-хлорбензойная кислота.

6.10. Предложите путь синтеза из бензола и толуола следующих aromatic соединений (желательно, чтобы на каждой стадии действие уже имеющихся заместителей было согласованным):



6.11. Предложите оптимальную схему синтеза из анизол (метоксибензола) следующих соединений:

- 1) 2-бром-4-нитроанизол;
- 2) 4-бром-2-нитроанизол;
- 3) *n*-метоксистирол;
- 4) 3-бром-4-метоксианилин.

6.12. Напишите уравнения реакций, с помощью которых из бензола можно получить следующие соединения:

- 1) 4-*tert*-бутил-2-нитротолуол;
- 2) 3-бром-4-метилацетофенон;
- 3) 2-бром-4-нитробензойная кислота;
- 4) 2-бром-2-фенилпропан.

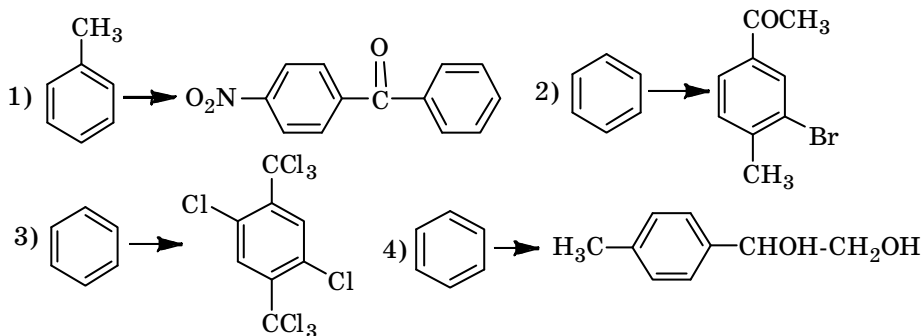
6.13. Предложите последовательность реакций, с помощью которых можно провести следующие превращения:

- 1) изопропилбензол \rightarrow *n*-сульфобензойная кислота;
- 2) *o*-ксилол \rightarrow 4-*tert*-бутилфталевая кислота;
- 3) бензол \rightarrow 1,2,3-трибром-1-(*n*-бромфенил)пропан;
- 4) бензол \rightarrow 3,4-дибромацетофенон.

6.14. Предложите последовательность реакций, с помощью которых можно провести следующие превращения:

- 1) нитробензол \rightarrow 2,5-диброманилин;
- 2) бензол \rightarrow 2,4,5-трихлоранилин;
- 3) толуол \rightarrow 2-бром-6-нитробензойная кислота;
- 4) этилбензол \rightarrow 1-(*n*-бромфенил)-2-бромэтан.

6.15. Предложите последовательность реакций, с помощью которых можно провести следующие превращения:



7.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

7.1. Конденсацией кетона в присутствии кислоты получен углеводород C_9H_{12} , озонлиз которого дает только один продукт, а окисление перманганатом калия в кислой среде приводит к образованию бензолтрикарбоновой кислоты.

Определите строение углеводорода, напишите уравнения всех указанных в задаче превращений.

7.2. Определите структуры двух изомерных углеводородов **A** и **B** состава C_8H_6 , если известно, что оба углеводорода обесцвечивают бромную воду. Углеводород **A** образует белый осадок при действии реактива Толленса, а при жестком окислении превращается в бензойную кислоту. Углеводород **B** не реагирует с аммиачным комплексом оксида серебра, а при окислении образует фталевую кислоту.

7.3. Определите структуру ароматического углеводорода состава C_9H_{12} , если при его хлорировании в присутствии $AlCl_3$ может образоваться три монохлорпроизводных, а в условиях фотохимического хлорирования — два. Напишите схему озонлиза этого углеводорода.

7.4. Углеводород **A** состава C_8H_{10} при восстановлении по Берчу (действием металлического натрия в спиртовом растворе аммиака) превращается в соединение **B** состава C_8H_{12} , при озонлизе которого образуется только 3-оксобутаналь. Определите структуру углеводородов **A** и **B**. Напишите уравнения всех указанных в задаче превращений.

7.5. При циклизации и последующем дегидрировании алкана состава C_8H_{18} образуются три соединения **A**, **B** и **C**. Соединение **A** обесцвечивает бромную воду, в отличие от соединений **B** и **C**. При окислении соединений **A**, **B** и **C**

в продуктах обнаружены только бензойная и фталевая кислоты. Напишите структуры всех перечисленных соединений и уравнения реакций.

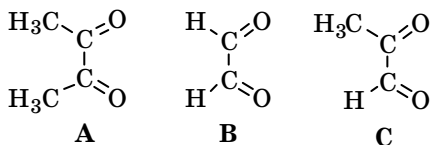
7.6. Определите структуру ароматического углеводорода **X**, который существует в виде геометрических изомеров, обесцвечивает бромную воду. При озонировании **X** эквимольным количеством озона и последующем гидролизе озонида в присутствии цинковой пыли образуется бензальдегид в качестве единственного продукта реакции.

7.7. *o*-Хлорбензилхлорид в условиях реакции Вюрца — Фиттига образует смесь двух изомерных соединений **A** и **B** состава $C_{14}H_{12}$. Соединение **A** при нагревании с раствором перманганата калия превращается в бензойную кислоту, а соединение **B** — в дифеновую кислоту. Определите структуры **A** и **B**. Напишите все реакции, приведенные в условиях задачи.

7.8. Определите структуру ароматического углеводорода **X**, если известно, что он не подвергается хлорированию в присутствии $AlCl_3$, при облучении взаимодействует с хлором, образуя единственный моноклорид.

Окисление соединения **X** приводит к образованию многоосновной карбоновой кислоты **Y**, которая при нагревании легко превращается в продукт **Z** состава $C_{12}O_9$. Напишите уравнения всех указанных в задаче превращений.

7.9. Определите структуру гомолога бензола **X**, который при каталитическом бромировании может образовать два изомерных монобромида, а при озоноллизе превращается в смесь карбонильных соединений: **A**–**C**. Напишите уравнения всех указанных превращений.



7.10. Определите структуры изомерных гомологов бензола **A**, **B** и **C**, если соединение **A** в условиях каталитического бромирования образует только один монобромид, а при озоноллизе превращается в метилглиоксаль ($CH_3-CO-CH=O$).

Соединение **B** может образовать три изомерных монобромида в условиях каталитического бромирования, озоноллиз **B** приводит к образованию смеси трех карбонильных соединений: метилглиоксаль ($CH_3-CO-CH=O$), глиоксаль ($O=CH-CH=O$) и диацетил ($CH_3-CO-CO-CH_3$).

Изомер **C** при бромировании в присутствии $AlCl_3$ образует два монобромида, озоноллиз соединения **C** приводит к образованию той же смеси карбонильных соединений, что и в случае с **B** (но в другом соотношении). Определите структуры всех соединений и напишите уравнения всех перечисленных реакций.

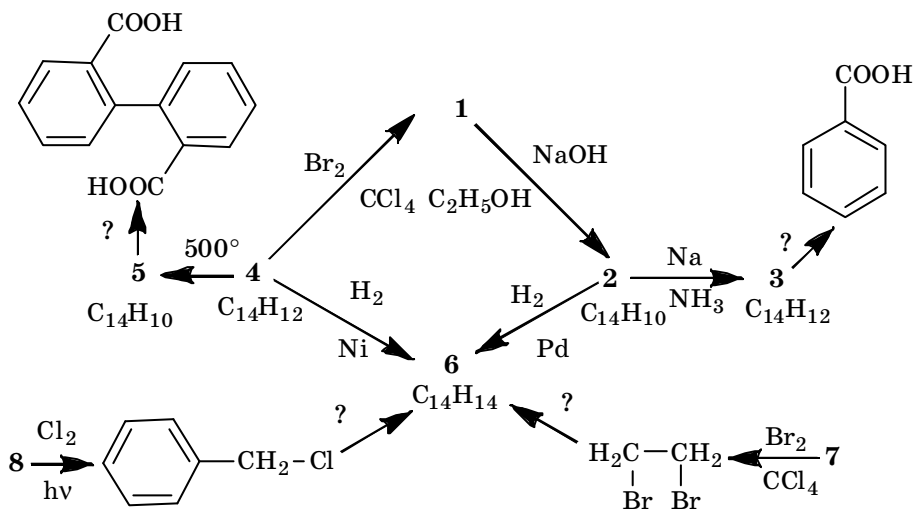
7.11. Углеводород **X** (C_6H_6), образующийся из ацетилена в присутствии солей одновалентной меди, при нагревании над активированным углем превращается в соединение **Y** состава $C_{18}H_{18}$, которое обесцвечивает бромную воду, присоединяя при этом 6 моль брома. Нагревание полученного полибромида с избытком спиртового раствора KOH приводит к соединению **Z**, дающему белый осадок при действии реактива Толленса. Расшифруйте структуры всех указанных соединений, приведите уравнения реакций.

7.12. Определите структуру углеводорода **A** состава C_8H_6 , который образует красный осадок под действием аммиачного раствора хлорида меди (I), а при нагревании до $400^\circ C$ над активированным углем превращается в углеводород **B**, в структуре которого имеется четыре типа протонов. Напишите все реакции, приведенные в условиях задачи.

7.13. Углеводород **X** не вступает в реакцию хлорирования в присутствии хлорида железа, при действии фтористого метила в присутствии SbF_5 дает окрашенный раствор продукта **Y**, проводящий электрический ток. При стоянии **Y** отщепляет HF и превращается в соединение **Z** состава $C_{13}H_{20}$. Определите структуры всех указанных соединений, напишите уравнения приведенных в задаче превращений.

7.14. Определите структуру углеводорода **A** состава $C_{14}H_{10}$, который обесцвечивает бромную воду, а при нагревании до $400^\circ C$ над активированным углем превращается в углеводород **B**, в структуре которого имеется три типа протонов. Напишите все реакции, приведенные в условиях задачи.

7.15. Ниже приведена схема превращений органических веществ 1–8. Приведите структурные формулы соединений 1–8 и назовите их. Укажите реагенты и условия проведения реакций, содержащих знак «?».



ГАЛОГЕНОАРЕНЫ И АРЕНСУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

1. НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

1.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

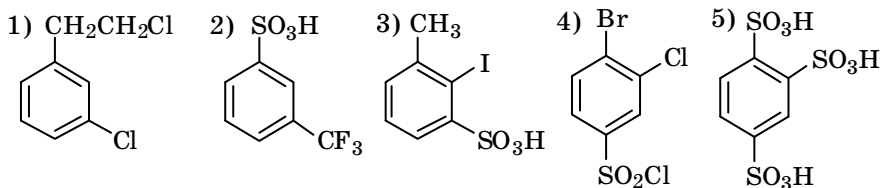
- 1) 1-фтор-2,4-дихлорбензол;
- 2) сульфаниловая кислота;
- 3) α -хлор- α -фенилэтан;
- 4) *n*-толуолсульфохлорид;
- 5) *o*-бромбензолсульфонат калия.

1.2. Напишите структурные формулы всех изомерных дихлорбензолсульфоновых кислот. Назовите эти соединения.

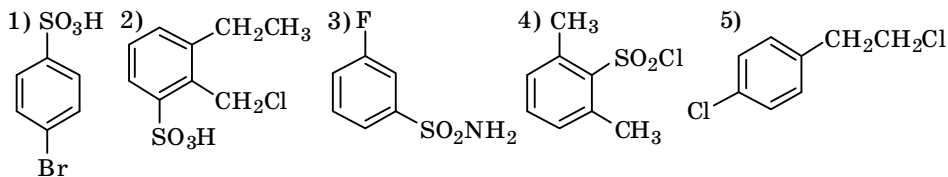
1.3. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) 2-хлор-3-бромбензолсульфокислота;
- 2) *n*-хлорбензилбромид;
- 3) 4-иодбензолсульфохлорид;
- 4) *N*-хлорбензолсульфамид;
- 5) *o*-толуолсульфонат бария.

1.4. Назовите приведенные ниже соединения:



1.5. Назовите приведенные ниже соединения:



1.6. Напишите структурные формулы всех изомерных:

- 1) трифторбензолов;
- 2) бензодисульфоновых кислот.

Назовите эти соединения.

1.7. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) *n*-хлорбензилбромид;
- 2) 2-бром-3-хлорбензолсульфокислота;
- 3) 2,4-дииодбензолсульфохлорид;
- 4) *N,N*-дихлорбензолсульфамид;
- 5) *m*-бензолдисульфокислота.

1.8. Напишите структурные формулы всех изомерных бромбензол-дисульфокислот. Назовите эти соединения.

1.9. Сколько изомерных соединений можно получить при введении одного атома хлора в молекулу *o*-толуолсульфокислоты? Приведите структурные формулы этих соединений и назовите их.

1.10. Напишите структурные формулы следующих соединений:

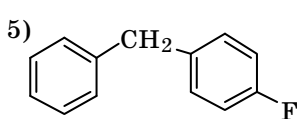
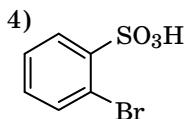
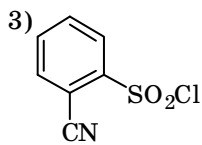
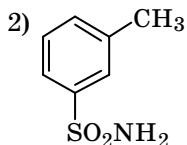
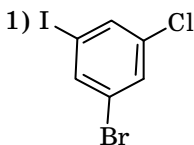
- 1) *n*-трифторметилбензолсульфокислота;
- 2) *m*-бромбензонитрил;
- 3) бензотрихлорид;
- 4) метил-*n*-толуолсульфонат;
- 5) 1,2-ди(4-бромфенил)этан.

1.11. Напишите структурные формулы всех изомерных нитрохлорбензол-сульфокислот. Назовите эти соединения.

1.12. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) *m*-дибромбензол;
- 2) *n*-хлорбензолсульфонат натрия;
- 3) 1-иод-2-(*n*-сульфофенил)этан;
- 4) *N*-хлор-3-бромбензолсульфонамид;
- 5) 4-хлорбензилхлорид.

1.13. Назовите приведенные ниже соединения:



1.14. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) *n*-бромфенилсульфонат бария;
- 2) *o*-хлорбензолсульфохлорид;
- 3) дифенилсульфон;
- 4) 1,1-дихлор-2-(2,4-дибромфенил)этан;
- 5) 4-трифторметилбензолсульфокислота.

1.15. Напишите структурные формулы всех изомерных гексафтортолуолов общей формулы $C_7H_2F_6$. Назовите эти соединения.

2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

2.1. Используя бензол в качестве исходного соединения, получите гексафторбензол. Приведите схемы реакций, укажите условия реакций.

2.2. Предложите схемы синтеза 2,5-дихлор- и 3,5-дихлорбензолсульфокислот, исходя из бензола.

2.3. Бензол, толуол, бромбензол, бензолсульфокислоту, *n*-ксилол, *m*-ксилол, нитробензол расположите в порядке уменьшения активности в реакции сульфирования. Укажите преимущественную ориентацию замещения для каждого из этих соединений.

2.4. При сульфировании толуола конц. серной кислотой при 0°C образуется 42% *o*-толуолсульфокислоты, 54% *p*-толуолсульфокислоты и лишь 4% *m*-толуолсульфокислоты, тогда как при 100°C — 13% *орто*-изомера, 79% *пара*-изомера и 8% *мета*-изомера, а при 200°C — 41% *пара*-изомера, 55% *мета*-изомера и только 4% *орто*-изомера. Объясните наблюдаемые результаты.

2.5. Относительные скорости бромирования ксилолов бромом в 85%-ной уксусной кислоте составляют (относительно незамещенного бензола, скорость реакции которого принята равной 1): для *o*-ксилола 5300, для *p*-ксилола 2500, для *m*-ксилола 514 000. Дайте объяснение активирующему влиянию метильных групп.

2.6. Толуол сульфируется концентрированной серной кислотой (при 0°C) в 30 раз быстрее бензола. При этом образуется 42% *o*-толуолсульфокислоты, 54% *p*-толуолсульфокислоты и 4% *m*-толуолсульфокислоты. Определите факторы парциальных скоростей сульфирования для *орто*-, *пара*- и *мета*-положений толуола.

2.7. Бромирование толуола молекулярным бромом происходит в 605 раз быстрее, чем бромирование бензола, и приводит к образованию смеси бромтолуолов, содержащей 32% *орто*-изомера, 67% *пара*-изомера и 0,3% *мета*-изомера. Определите факторы парциальных скоростей бромирования для *орто*-, *пара*- и *мета*-положений толуола.

2.8. Трет-бутилбензол хлорируется молекулярным хлором в 110 раз быстрее бензола и дает смесь хлорпроизводных, содержащую 22% *орто*-изомера, 76% *пара*-изомера и 2% *мета*-изомера. Определите факторы парциальных скоростей хлорирования для *орто*-, *пара*- и *мета*-положений трет-бутилбензола.

2.9. Предложите схемы синтеза *o*-, *p*- и *m*-бромбензолсульфокислот, исходя из бензола. Укажите условия реакций.

2.10. Приведенные ниже соединения расположите в порядке уменьшения активности в реакции бромирования: *n*-ксилол, *n*-крезол, *n*-нитрохлорбензол, *n*-хлортолуол, *n*-толуидин, *n*-толуолсульфокислота. Укажите преимущественную ориентацию замещения для каждого из этих соединений.

2.11. Толуол хлорируется молекулярным хлором в уксусной кислоте при 24°C в 353 раза быстрее, чем бензол. При этом образуется 57,7% *o*-хлортолуола, 0,5% *m*-хлортолуола и 41,8% *p*-хлортолуола. Определите факторы парциальных скоростей хлорирования для *орто*-, *мета*- и *пара*-положений толуола.

2.12. Сравнение скоростей бромирования обычного и дейтерированного в кольце 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола указывает на наличие заметного кинети-

ческого изотопного эффекта ($K_H/K_D = 3$), тогда как в реакции бромирования толуола кинетический изотопный эффект не наблюдается. Приведите свои соображения о возможной причине кинетического изотопного эффекта в случае 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола.

2.13. Предложите схемы синтеза *о*-, *м*- и *п*-бензолдисульфокислот, исходя из бензола. Укажите условия проведения реакций.

2.14. Молекулярный иод является очень слабым электрофилом, способным иодировать только высокоактивные субстраты типа анилина и фенола. В присутствии солей серебра (нитрата, трифторацетата, сульфата серебра) реакционная способность иода заметно увеличивается, что позволяет проводить иодирование слабоактивированных и неактивированных субстратов.

Например, хлорбензол дает иодхлорбензол с выходом 60% при обработке иодом в серной кислоте в присутствии сульфата серебра. Приведите свои соображения о роли солей серебра в реакции иодирования ароматических соединений.

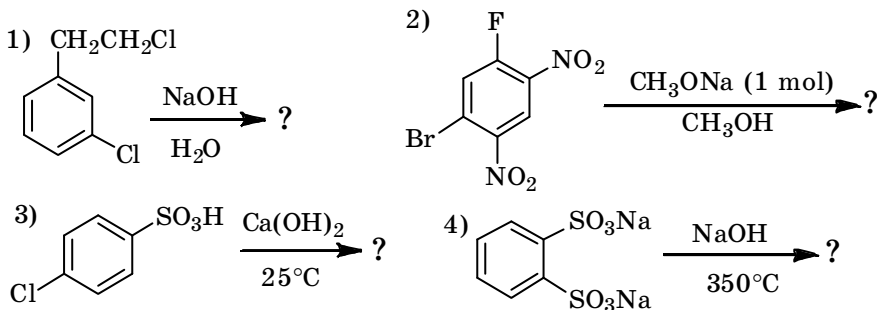
2.15. Используя бензол в качестве исходного соединения, осуществите синтез *п*-иодбензилхлорида. Приведите схемы реакций и укажите условия проведения реакций.

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

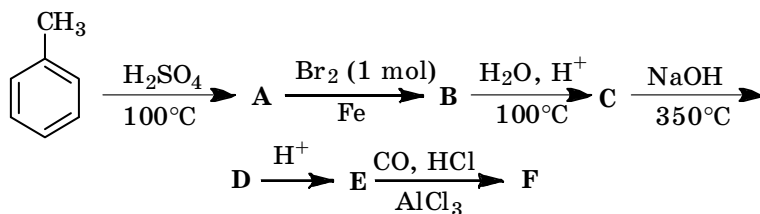
3.1. Предложите химические реакции (не менее трех), с помощью которых можно различить бензолсульфохлорид и *п*-хлорбензолсульфокислоту.

3.2. Исходя из толуола, получите 2,6-дибромтолуол без примеси 2,4-дибромпроизводного. Приведите схемы реакций, укажите условия проведения реакций.

3.3. Укажите структуру продуктов следующих реакций:



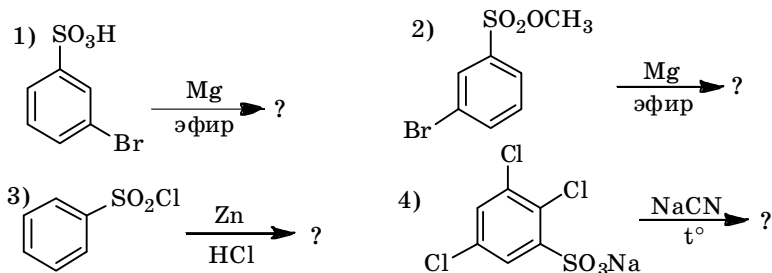
3.4. Напишите структурные формулы соединений А–F в приведенной ниже схеме превращений:



3.5. Приведите схемы реакций и укажите структуру продуктов, образующихся при взаимодействии *n*-бромбензилбромида со следующими реагентами:

- 1) разбавленный водный раствор гидроксида натрия;
- 2) 15% -ный раствор гидроксида натрия, 350°C;
- 3) металлический натрий (2 моль);
- 4) нитрующая смесь.

3.6. Укажите структуру продуктов следующих реакций:



3.7. Приведите схемы реакций и укажите структуру продуктов, образующихся при взаимодействии *n*-фторбензолсульфокислоты со следующими реагентами:

- 1) водный раствор аммиака, 25°C;
- 2) тионилхлорид;
- 3) водный раствор аммиака, 150°C;
- 4) раствор тиоцианата аммония в ацетоне.

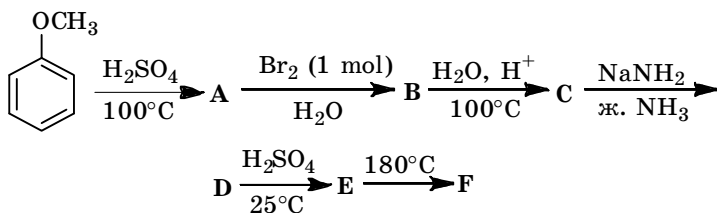
3.8. Приведите реакции, с помощью которых можно различить соединения, имеющие одну и ту же молекулярную формулу:

- 1) *n*-толуолсульфокислоту и метиловый эфир бензолсульфокислоты;
- 2) бензотрихлорид и 2,4,6-трихлортолуол.

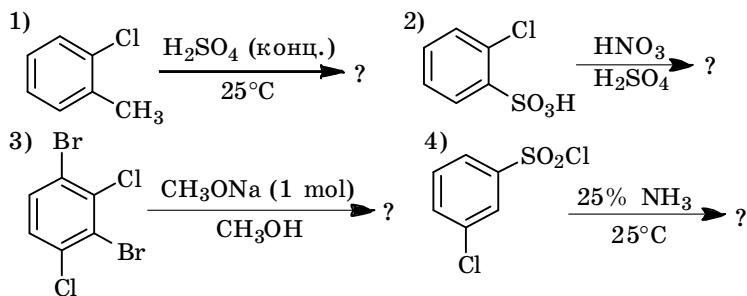
3.9. Приведите реакционные схемы и структурные формулы продуктов реакций, которые происходят в указанных ниже условиях:

- 1) метиловый эфир *n*-хлорбензолсульфокислоты нагревают с порошкообразной медью;
- 2) метиловый эфир *n*-хлорбензолсульфокислоты нагревают с 80% -ной серной кислотой;
- 3) метиловый эфир *n*-хлорбензолсульфокислоты нагревают с 50% -ным гидроксидом натрия при 200°C;
- 4) продукт реакции 3 после подкисления реакционной смеси обрабатывают молекулярным бромом, взятым в избытке.

3.10. Напишите структурные формулы соединений А–F в приведенной ниже схеме превращений:



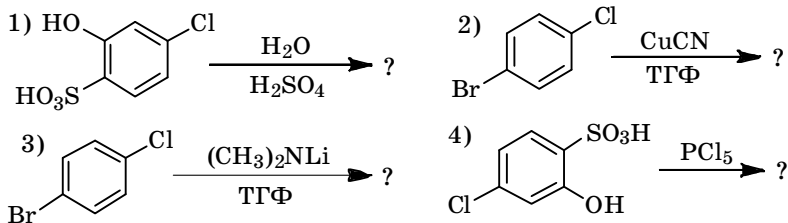
3.11. Приведите структурные формулы соединений, которые образуются в результате следующих реакций:



3.12. Приведите реакционные схемы и структурные формулы продуктов реакций *o*-хлорбензолсульфокислоты с реагентами, которые указаны ниже:

- 1) HNO_3 (H_2SO_4);
- 2) PBr_5 ;
- 3) H_2O (H_2SO_4 , нагревание);
- 4) 50% -ный NaOH , 200°C .

3.13. Приведите структурные формулы соединений, которые образуются в результате следующих реакций:



3.14. Приведите химические реакции, с помощью которых можно различить:

- 1) *n*-броманизол и *n*-гидроксibenзилбромид;
- 2) амид бензолсульфокислоты и *n*-аминобензолсульфокислоту.

3.15. Хлорбензол сульфировали низкопроцентным олеумом при 100°C (в этих условиях преимущественно образуется одна из возможных изомерных хлорбензолсульфокислот). Хлорбензолсульфокислоту выделяли и нагревали ее с пиперидином в присутствии каталитического количества соли одновалентной меди. Полученное при этом соединение в водном кислом растворе обрабатывали молекулярным бромом, взятым в избытке. Приведите схемы реакций и структурные формулы всех полученных соединений.

4.

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

4.1. При щелочном плавлении *n*-толуолсульфокислоты образуется (после подкисления реакционной смеси) *n*-крезол, тогда как при щелочном плавлении *n*-хлортолуола образуется не только *n*-крезол, но и значительное количество *m*-крезола. Дайте объяснение этим фактам.

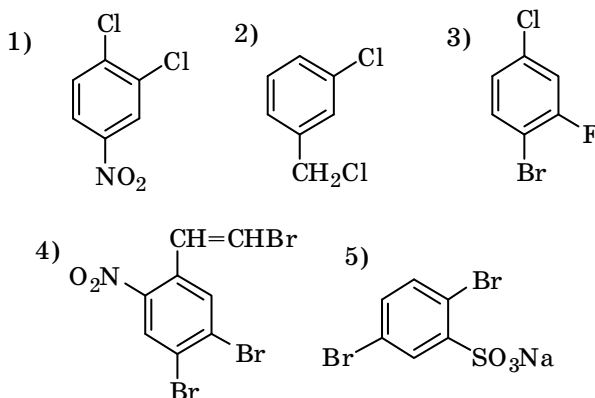
4.2. Сравните механизмы бимолекулярного нуклеофильного замещения атомов галогенов в галогеноалканах и галогеноаренах.

Дайте объяснение тому факту, что легкость замещения галогенов в галогеноалканах изменяется в последовательности:

$J > Br > Cl > F$, тогда как в галогеноаренах наблюдается последовательность: $F \gg Cl > Br > J$.

4.3. При нагревании с гидроксидом натрия при 200°C 2-хлорбензойная кислота превращается в смесь 2-гидрокси- и 3-гидроксибензойных кислот в соотношении 1:2. В отличие от этого, 2-сульфобензойная кислота при щелочном плавлении дает только 2-гидроксибензойную кислоту. Дайте объяснение наблюдаемым фактам.

4.4. Приведенные ниже соединения были растворены в метаноле и обработаны эквимольным количеством метилата натрия.



Укажите главный продукт реакции в каждом случае. Дайте объяснение. Для соединения «а» приведите механизм реакции.

4.5. Изомерные нитродихлорбензолы (4-нитро-1,2-дихлор, 4-нитро-1,3-дихлор, 2-нитро-1,4-дихлор- и 2-нитро-1,3-дихлорбензолы) были обработаны в спиртовом растворе эквимольным количеством этилата натрия. Укажите главный продукт реакции в каждом случае. Дайте объяснение. Для 4-нитро-1,2-дихлорбензола приведите механизм реакции.

4.6. Нагревание *o*-хлорфенола с гидроксидом калия приводит к образованию смеси пирокатехина и резорцина в соотношении 1:1,6. В отличие от этого, нагревание *o*-хлорфенола со щелочью в присутствии соли меди приводит к получению только прирокатехина (выход 95%). Дайте объяснение этим фактам.

4.7. При взаимодействии *N,N*-диэтил-2,4-диброманилина с диэтиламидом лития в качестве главного продукта реакции получается 1,3,5-трис(диэтиламино)-бензол. Рассмотрите механизм реакции и покажите, каким путем может образоваться данное соединение.

4.8. При нагревании хлорбензола с 15% -ным гидроксидом натрия при 390°C , наряду с фенолом (главный продукт реакции), образуется дифенилоксид. Рассмотрите механизм реакции и покажите возможные пути образования главного и побочного продуктов реакции.

4.9. Как известно, природа растворителя оказывает существенное влияние на скорость реакции нуклеофильного замещения. Дайте сравнительную оценку влияния растворителя на скорость реакции *p*-нитрохлорбензола с метилатом натрия в метаноле, бензоле и диметилформамиде. Ответ аргументируйте.

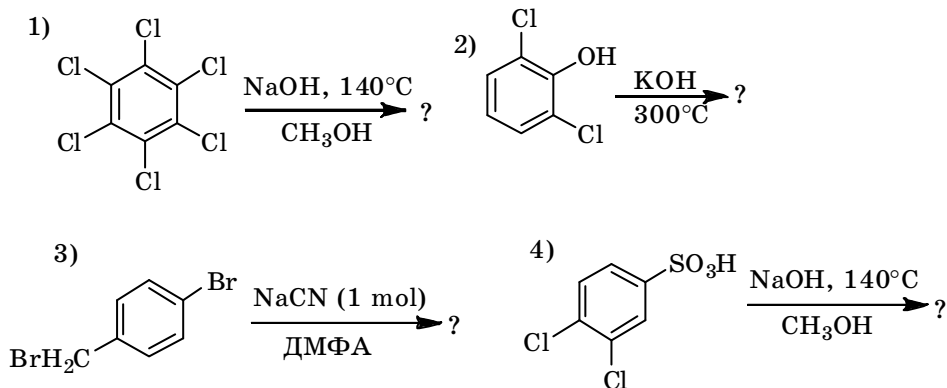
4.10. Галогеноарены при взаимодействии с алкоголями щелочных металлов обменивают атом галогена на алкоксигруппу. Установлено, что относительные скорости замещения атома хлора на метоксигруппу (в метаноле при 0°C) равны: в 2-нитрохлорбензоле — 1, в 2,4-динитрохлорбензоле — 673 000, в 2-нитро-4-цианохлорбензоле — 38 100, в катионе 4-хлор-3-нитробензолдiazония ($4\text{-Cl-3-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2^+$) — 383 000 000. Рассмотрите механизм реакции и на его основе дайте объяснение наблюдаемым фактам.

4.11. Для реакции *p*-нитрохлорбензола с пиперидином в различных растворителях были найдены следующие относительные скорости замещения атома галогена: в бензоле — 1, в этаноле — 5, в нитрометане — 50. Рассмотрите механизм реакции и на его основе дайте объяснение влиянию растворителя на скорость нуклеофильного замещения атома хлора.

4.12. При нагревании с гидроксидом калия 3-метил-4-хлорфенол и 3-метил-6-хлорфенол дают (после подкисления реакционной смеси) одно и то же соединение — 5-метилрезорцин. Рассмотрите механизм реакции и на его основе объясните наблюдаемый факт.

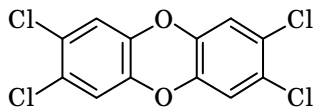
4.13. При нагревании 1,2,4-трихлорбензола с гидроксидом натрия в метаноле при 130°C образуется 2,5-дихлорфенол с выходом 93%, тогда как в водной среде при 250°C — смесь 2,5-, 2,4- и 3,4-дихлорфенолов. Рассмотрите механизм реакции и на его основе предложите вероятные схемы образования указанных выше дихлорфенолов. Объясните влияние условий проведения реакции (в метаноле, в водной среде) на ее результат.

4.14. Напишите структурные формулы главных продуктов реакций, которые приведены ниже. Ответ аргументируйте.



4.15. При получении 2,4,5-трихлорфенола нагреванием 1,2,4,5-тетрахлорбензола с гидроксидом натрия в качестве побочного продукта образуется 2,3,7,8-тетрахлордibenzo-5,10-диоксин, обладающий исключительно высокой токсичностью. Вследствие этого, производство и использование 2,4,5-трихлорфенола сильно ограничено, а в некоторых странах запрещено. Предложите схемы

образования 2,4,5-трихлорфенола и упомянутого выше диоксина, структурная формула которого приведена ниже.



2,3,7,8-тетрахлордibenзо-5,10-диоксин

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПО ИХ СВОЙСТВАМ

5.1. Соединение **A** ($C_7H_9NO_2S$) не растворимо в водном растворе карбоната натрия, но растворимо в водных растворах щелочей. При нагревании с водной серной кислотой соединение **A** превращается в соединение **B** ($C_7H_8O_3S$), которое при дальнейшем нагревании с разбавленной серной кислотой дает углеводород **C** (C_7H_8). При сплавлении **B** с гидроксидом натрия получается (после подкисления реакционной смеси) *n*-крезол.

Приведите структурные формулы соединений **A–C** и схемы реакций.

5.2. Нерастворимое в воде соединение состава **A** ($C_{14}H_{14}O_3S$) гидролизуетсЯ водным раствором гидроксида натрия с образованием соединений **B** и **C**, которые хорошо растворимы в воде. Если соединение **B** нагревать с концентрированным раствором гидроксида натрия, то оно превращается в соединение **C**, а если нагревать с водой и кислотой, то превращается в толуол.

Приведите структурные формулы соединений **A–C** и схемы реакций.

5.3. Соединение **A** (C_8H_9Cl) легко вступает в реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце, в частности, сульфуруется с образованием в качестве практически единственного продукта реакции моносulьфоновой кислоты **B**, а в более жестких условиях — дисульфоновой кислоты **C**. При окислении перманганатом калия соединение **A** дает дикарбоновую кислоту **D**. Атом галогена в соединении **A** настолько химически инертен, что его не удается заместить на гидроксильную группу даже при нагревании с 20%-ным гидроксидом натрия при температуре 350°C.

Напишите структурные формулы соединений **A–D**, приведите схемы реакций, дайте объяснение инертности атома галогена в соединении **A**.

5.4. Бромнитробензол **A** при сульфировании дает только одну моносulьфокислоту **B** в качестве продукта реакции. При нагревании сульфо-кислоты **B** с пиперидином образуется соединение **C** ($C_{11}H_{14}N_2O_5S$), которое после восстановления железом в растворе электролита и последующего кипячения с водой и серной кислотой превращается в аминоксоединение **D** ($C_{11}H_{16}N_2$). Определите структуру соединений **A–D**, приведите схемы реакций.

5.5. В соединении **A** ($C_7H_4Br_4$) три атома брома более подвижны, чем четвертый. Например, при нагревании (130–140°C) соединения **A** с трехфтористой сурьмой они замещаются на три атома фтора с образованием соединения **B** ($C_7H_4BrF_3$).

При нагревании вещества **A** с водой и серной кислотой образуется вещество **C** ($C_7H_5BrO_2$), которое реагирует с раствором соды с выделением CO_2 . Как вещество **A**, так и вещество **B** при сульфировании олеумом дают только одну моносulьфо-кислоту **D** в качестве продукта реакции. Определите строение соединений **A–D**, приведите схемы реакций.

5.6. При хлорировании бензола молекулярным хлором в присутствии хлорида железа (III) получен трихлорбензол **A**, в котором один атом хлора более подвижен, чем два других. При взаимодействии соединения **A** с гидроксидом натрия в метаноле (при $130^\circ C$) только этот атом хлора замещается на гидроксильную группу.

В образовавшемся дихлорфеноле **B** атомы хлора замещаются в более жестких условиях, в частности, замещение их на гидроксильную группу происходит при нагревании **B** с концентрированным раствором щелочи при $200–250^\circ C$. При этом из дихлорфенола **B** получается (после подкисления реакционной смеси) 1,3,5-тригидоксибензол **C** в качестве основного продукта реакции.

Напишите структурные формулы соединений **A–C**, приведите схемы реакций, а для превращения дихлорфенола **B** в соединение **C** дайте подробную схему с указанием всех стадий этого превращения.

5.7. Обработка *o*-фторанизола **A** в безводной среде фениллитием приводит к образованию реакционноспособного, активного соединения **B**, которое тотчас взаимодействует с второй молекулой фениллития, образуя литийорганическое соединение **C** ($C_{13}H_{11}LiO$). После добавления воды к реакционной смеси соединение **C** превращается в производное дифенила **D** ($C_{13}H_{12}O$).

Приведите структурные формулы соединений **A–D**, а также детальную схему превращения фторанизола **A** в производное дифенила **D**.

5.8. Определите строение дибромбензола **A** на основании следующих данных:

1) при сульфировании **A** образуются две моносulьфо-кислоты **B** и **C**;
2) при взаимодействии **A** с метилатом натрия в метаноле образуется броманизол **D**, который при обработке амидом натрия в жидком аммиаке превращается в *m*-аминоанизол **E**;

3) при обработке **A** магнием в безводном эфире образуется активное, реакционноспособное соединение **F**, которое тотчас подвергается димеризации в соединение **G** ($C_{12}H_8$).

Напишите структурные формулы соединений **A–G**, приведите схемы реакций, подробно рассмотрите превращение **D** в соединение **E** и превращение **A** в соединение **G**.

5.9. Нерастворимое в воде соединение **A** ($C_9H_{12}O_3S$) при кислотном гидролизе превращается в соединение **B** ($C_8H_{10}O_3S$), хорошо растворимое в воде и реагирующее с раствором карбоната натрия с выделением диоксида углерода. При электрофильном бромировании эквимольным количеством брома как соединения **A**, так и соединения **B** дают только одно монобромпроизводное в качестве главного продукта реакции (**C** и **D** соответственно).

Если соединение **B** нагревать с водой и серной кислотой, то можно получить углеводород **E** (C_8H_{10}), который может быть получен также взаимодействием бензола с этиленом в присутствии безводного хлорида алюминия.

Напишите структурные формулы соединений **A–E**, приведите схемы реакций.

5.10. Соединение **A** ($C_6H_6O_4S$) хорошо растворимо в воде, реагирует с раствором карбоната натрия с выделением диоксида углерода, при нагревании с разбавленной серной кислотой превращается в соединение **B** (C_6H_6O), при обработке в водном растворе бромом, взятым в избытке, дает трибромпроизводное **C** ($C_6H_3Br_3O$).

Известно также, что соединение **A** при нагревании с концентрированным раствором гидроксида натрия при $300^\circ C$ лишь обменивает два атома водорода на атомы натрия, образуя соль **D** ($C_6H_4O_4Na_2S$), из которой после подкисления реакционной смеси вновь регенерируется соединение **A**. Приведите структурные формулы соединений **A–D** и схемы реакций.

5.11. Соединение **A** ($C_8H_9ClO_2S$) легко реагирует с аммиаком, образуя аминокпроизводное **B** ($C_8H_{11}NO_2S$), при кислотном гидролизе дает соединение **C** ($C_8H_{10}O_3S$), которое реагирует с раствором соды с выделением диоксида углерода, а при нагревании с разбавленной серной кислотой превращается в углеводород **D** (C_8H_{10}).

Последний, при окислении перманганатом калия, превращается в терефталевую кислоту, а при сульфировании дает только одну моносulьфокислоту. Приведите структурные формулы соединений **A–D** и схемы реакций.

5.12. Соединение **A** ($C_7H_8O_3S$) растворимо в воде и реагирует с раствором карбоната натрия с выделением диоксида углерода. При нагревании с водой и серной кислотой оно превращается в углеводород **B** (C_7H_8).

Хлорирование соединения **A** газообразным хлором в присутствии хлорида железа (III) приводит к образованию смеси двух моноклорпроизводных (**C**, **D**) в качестве главных продуктов реакции, тогда как при хлорировании **A** на свету получается только одно моноклорпроизводное **E**, причем атом хлора в нем обладает значительно более высокой подвижностью, чем атом хлора в соединении **C** или **D**. Определите строение соединений **A–E**, приведите схемы реакций.

5.13. Соединение **A** (C_7H_6BrCl) при нагревании с водным 5% -ным раствором гидроксида натрия дает соединение **B** (C_7H_7BrO). Последнее легко окисляется перманганатом калия в воде с образованием соединения **C** ($C_7H_5BrO_2$). Последнее при нитровании дает только одно моонитропроизводное **D**, а при нагревании декарбоксилируется с образованием бромбензола.

Определите строение соединений **A–D**, приведите схемы реакций.

5.14. Установите строение соединения **A** ($C_6H_4Cl_2$), если известно, что в результате сульфирования, последующего нагревания получившейся сульфокислоты **B** с 50% -ным гидроксидом натрия при $200–220^\circ C$ и затем нагревания продукта реакции **C** с водной серной кислотой образуется 3-хлорфенол. Укажите также структуру соединений **B** и **C**, приведите схемы реакций, детально обсудите превращение сульфокислоты **B** в соединение **C**.

5.15. *n*-Дихлорбензол сульфировали низкопроцентным олеумом при температуре $80^\circ C$. Образовавшуюся, в качестве основного продукта реакции, моносulьфокислоту **A** нагревали с раствором метилата натрия в метаноле, полученное при этом соединение **B** обрабатывали амидом натрия в жидком аммиаке, получили аминокпроизводное **C**. Последнее при нагревании с разбавленным раствором кислоты, превратилось в соединение **D** (C_7H_9NO). Установите строение соединений **A–D**, приведите схемы реакций.

6. ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

- 6.1. Из бензола получите 1,2,4-бензолтрисульфокислоту.
- 6.2. Из бензола получите 1,2,4-тринитробензол.
- 6.3. Из толуола получите 2,6-дибромтолуол.
- 6.4. Предложите схемы синтеза 1,2- и 1,4-бензолдисульфокислот, исходя из бензола.
- 6.5. Из бензола получите 1,2- и 1,4-динитробензолы.
- 6.6. Предложите схему синтеза 2,4-динитробензолсульфокислоты, исходя из бензола.
- 6.7. Из анилина получите *n*-аминобензолсульфамид, применяемый в медицине как лекарственный препарат под названием «белый стрептоцид».
- 6.8. Предложите схему синтеза 2,6-дибромфенола из бензола.
- 6.9. Из толуола получите *o*-, *m*- и *p*-крезолы.
- 6.10. Предложите схему синтеза пентафторфенола.
- 6.11. Предложите путь синтеза 1,3,5-тригидроксибензола из фенола.
- 6.12. Из хлорбензола получите 2,6-дихлоранизол.
- 6.13. Предложите путь синтеза бензолгексасульфокислоты.
- 6.14. Предложите путь превращения *o*-фторбромбензола во фталевый ангидрид.
- 6.15. Предложите путь синтеза дифенил-2-карбоновой кислоты, исходя из *o*-фторбромбензола.

АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРО- И АМИНОСОЕДИНЕНИЯ

1. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

1.1. Приведите структурные формулы изомерных аминов состава C_7H_9N и назовите их.

1.2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

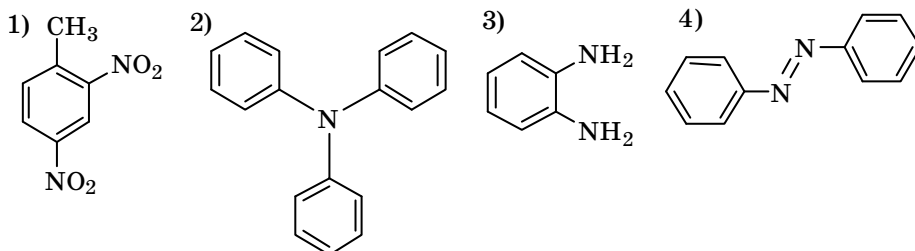
- 1) пикриновая кислота;
- 2) *o*-нитрозотолуол;
- 3) *m*-фенилендиамин;
- 4) дифениламин.

1.3. Приведите структурные формулы изомерных нитросоединений состава $C_7H_7NO_2$ и назовите их.

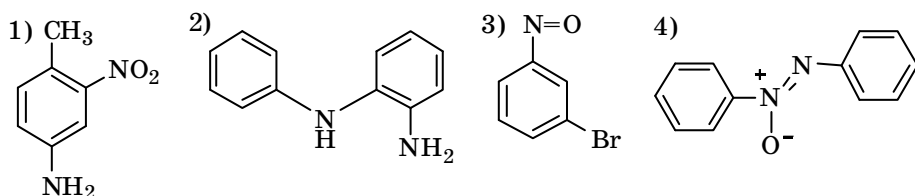
1.4. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) *N*-метил-*n*-фенилендиамин;
- 2) *n*-нитрозофенилгидроксиламин;
- 3) *N,N,N*-триметиланилиний иодид;
- 4) фенилнитрометан.

1.5. Назовите следующие соединения:



1.6. Приведите названия следующих азотсодержащих соединений:



1.7. Напишите структурные формулы следующих азотсодержащих соединений:

- 1) *n*-семидин;
- 2) *o*-бензидин;
- 3) *n*-бромазобензол;
- 4) *n*-нитрозо-*N*-метиланилин.

1.8. Приведите структурные формулы всех изомерных ароматических аминов состава $C_{12}H_{11}N$, содержащих два бензольных кольца, и назовите их.

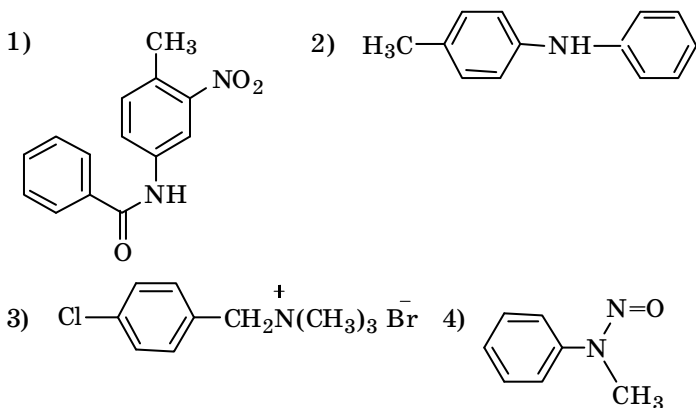
1.9. Приведите структурные формулы следующих соединений:

- 1) *n*-толуидин;
- 2) *m*-анизидин;
- 3) *n*-бензидин;
- 4) *N*-хлорацетанилд.

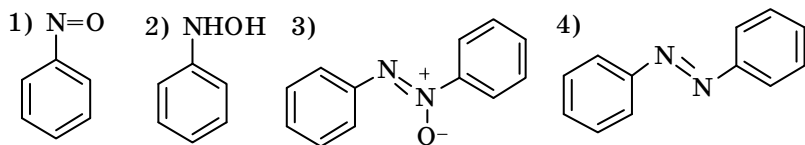
1.10. Приведите структурные формулы следующих соединений:

- 1) 2,6-ди-*o*-толиланилин;
- 2) бензиламин;
- 3) *N,N*-диметиланилин;
- 4) β -фенилэтиламин.

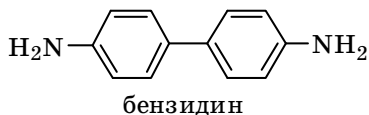
1.11. Назовите азотсодержащие соединения:



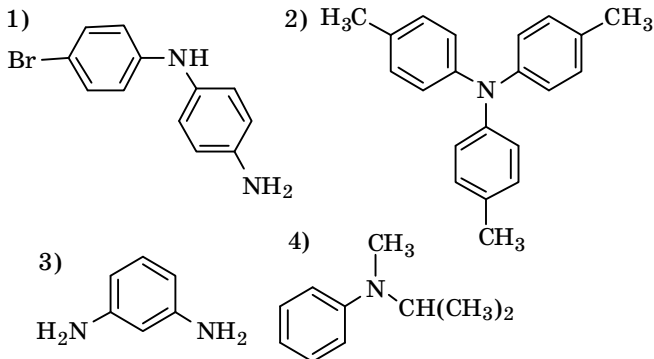
1.12. Приведите названия промежуточных восстановленных форм нитро-соединений:



1.13. Изобразите четыре амина, изомерных бензидину, назовите их.



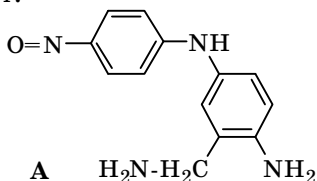
1.14. Назовите приведенные ниже соединения. Отметьте первичные, вторичные и третичные амины.



1.15. Изобразите все возможные структуры, изомерные фенилгидроксил-амин, назовите их.

2. СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

2.1. Расположите по убыванию основности атомы азота в соединении А. Аргументируйте свой ответ.



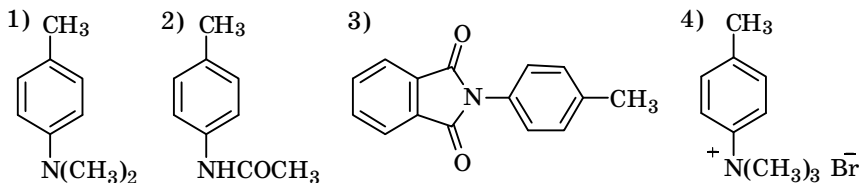
2.2. Расположите по убыванию основности изомерные нитроанилины. Аргументируйте свой ответ.

2.3. Объясните меньшую величину дипольного момента у 4-нитро-2,3,5,6-тетраметиламина ($\mu = 4,98 D$) по сравнению с *n*-нитроанилином ($\mu = 6,18 D$). Сравните их по основности.

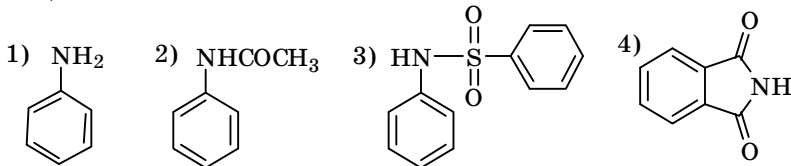
2.4. Расположите приведенные ниже амины по убыванию основности, аргументируйте свой ответ:

- 1) N-этиланилин;
- 2) дибензиламин;
- 3) дифениламин;
- 4) N-бензиламин.

2.5. Какие продукты реакции могут образоваться при нитровании следующих соединений, поясните свой ответ:



2.6. Расположите следующие азотсодержащие соединения по убыванию основности, поясните свой ответ:



2.7. Расположите приведенные соединения в ряд по убыванию реакционной способности с электрофильными реагентами, аргументируйте свой ответ:

- 1) анилин;
- 2) 2,6,N,N-тетраметиланилин;
- 3) 3,5,N,N-тетраметиланилин;
- 4) *o*-нитроанилин.

2.8. Приведите таутомерные формы фенолнитрометана, а также строение их общего мезомерного аниона.

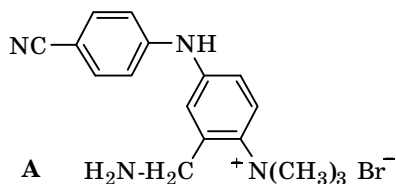
2.9. Расположите в порядке убывания кислотных свойств следующие СН-кислоты:

- 1) α -нитро- α -фенилэтан;
- 2) β -нитро- α -фенилэтан;
- 3) α -нитро- α -(*n*-нитрофенил)этан;
- 4) α -нитро- α -(*n*-метоксифенил)этан.

Аргументируйте свой ответ, приведите таутомерные формы этих соединений.

2.10. Сравните отношение к действию щелочи фенолнитрометана и *o*-нитротолуола. Что образуется при осторожном подкислении щелочного раствора?

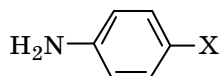
2.11. Расположите по убыванию основности атомы азота в соединении **A**. Аргументируйте свой ответ.



2.12. Сравните основность азота в каждой паре соединений. Дайте объяснение:

- 1) анилин и бензиламин;
- 2) анилин и дифениламин;
- 3) бензиламин и бензонитрил;
- 4) анилин и ацетаниlid.

2.13. Отнесите значения $\text{pK}_{\text{a}(\text{BH}^+)}$ 4,62; 5,34; 5,10; 4,65; 3,98; 1,74; 1,00 к следующим замещенным анилинам, аргументируйте свой выбор:

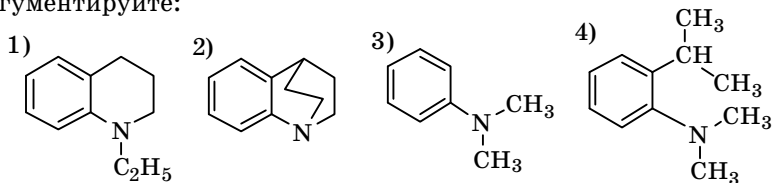


$\text{X} = \text{H}, \text{NO}_2, \text{CN}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{F}, \text{Cl}$

2.14. Расположите перечисленные ниже амины по убыванию реакционной способности в реакции ацилирования бензоилхлоридом. Поясните свой ответ, используя представления о механизме реакции ацилирования:

- 1) *n*-толуидин;
- 2) *n*-нитроанилин;
- 3) *n*-анизидин;
- 4) анилин.

2.15. Расположите следующие соединения в порядке увеличения основности, ответ аргументируйте:

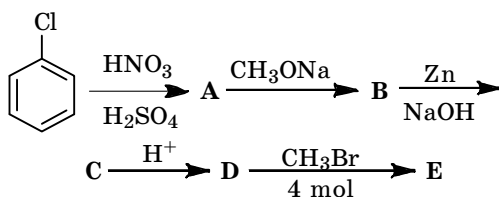


3.

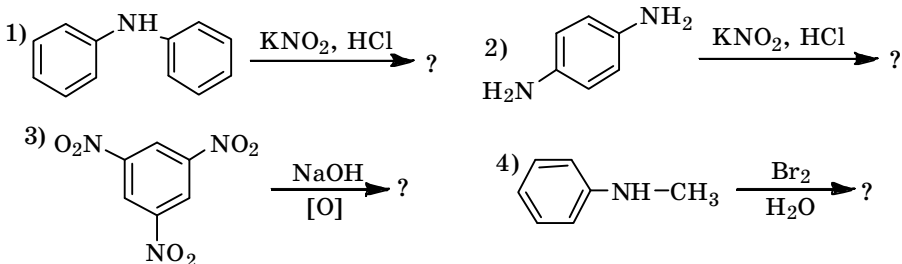
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

3.1.

а) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит бензидиновая перегруппировка:

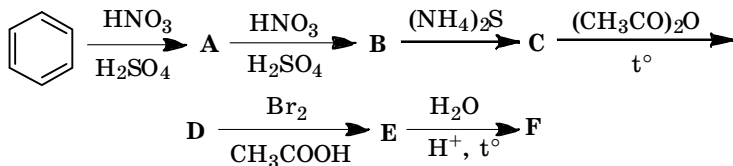


б) Закончите уравнения реакций:



3.2.

а) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит частичное восстановление:

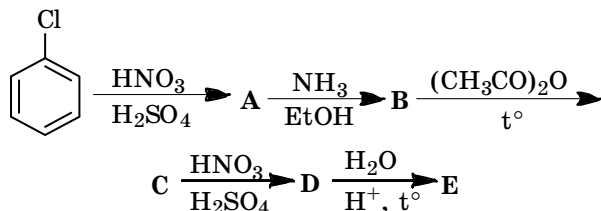


б) Закончите уравнения реакций:

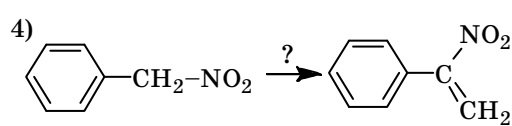
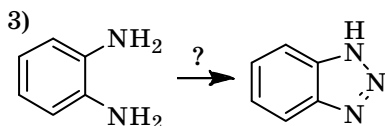
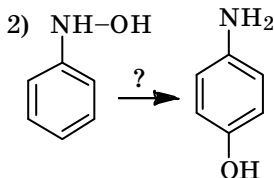
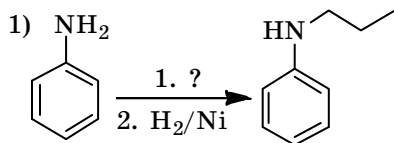
- 1) нитрозобензол + анилин \rightarrow ?
- 2) бензолсульфохлорид + анилин \rightarrow ?
- 3) бензальдегид + анилин \rightarrow ?
- 4) тетрафенилгидразин + H^+ (t°) \rightarrow ?

3.3.

а) Выполните схему превращений. На какой стадии вводят «защиту» амино-группы и для чего?



б) Проставьте недостающие реагенты:



3.4.

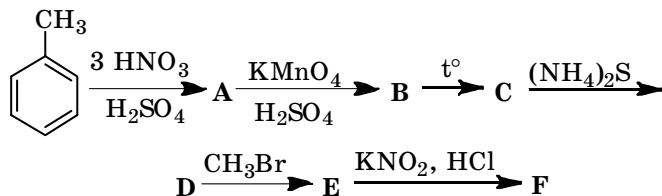
а) Проставьте пропущенные реагенты в схеме превращений:

нитробензол \rightarrow анилин \rightarrow ацетанилид \rightarrow N-хлорацетанилид \rightarrow n-хлорацетанилид \rightarrow n-хлоранилин.

б) Предложите химические реакции определения анилина в наборе с N-метиланилином и N,N-диметиланилином. Каким образом могут быть разделены эти амины, если они находятся в смеси?

3.5.

а) Выполните схему превращений. На какой стадии реализуется нитрозирование амина?

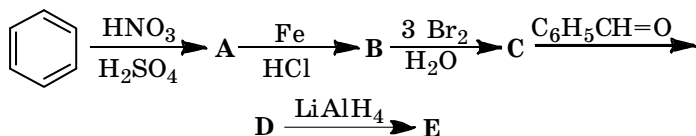


б) Приведите реакции, с помощью которых можно различить следующие пары соединений:

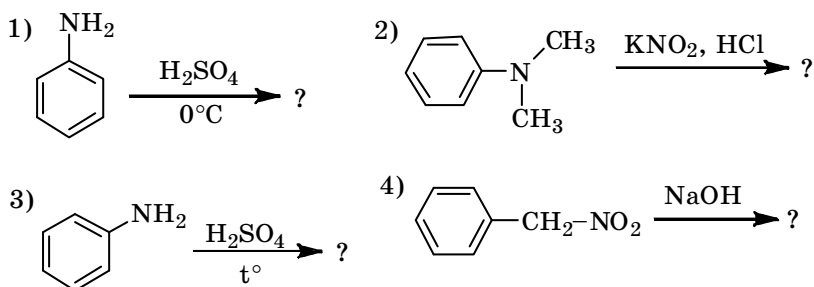
- 1) *n*-толуидин и бензиламин;
- 2) *n*-нитротолуол и фенилнитрометан;
- 3) анилин и бензол;
- 4) анилин и фенол.

3.6.

а) Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии образуется основание Шиффа.

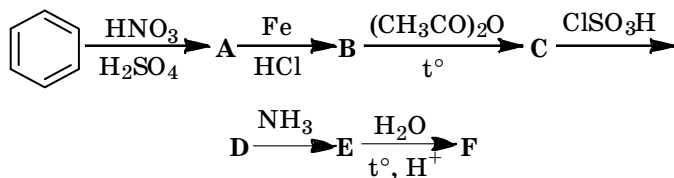


б) Закончите уравнения реакций:



3.7.

а) Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит реакция ацилирования аминогруппы.

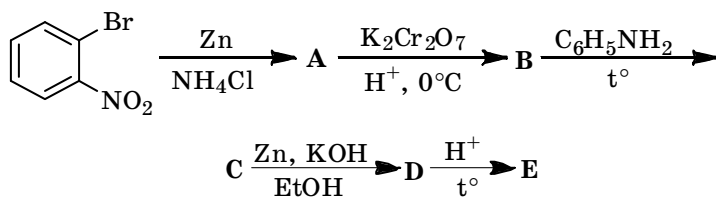


б) Проставьте пропущенные соединения в схемах реакций:

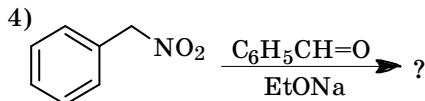
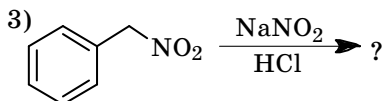
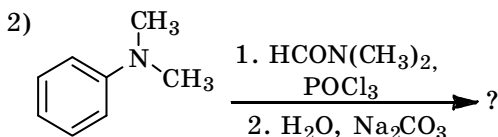
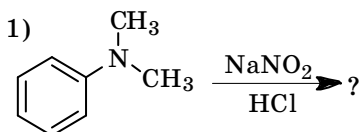
- 1) *m*-динитробензол + ? → *m*-нитроанилин;
- 2) ? + H⁺ → 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенил;
- 3) фенилгидроксиламин + ? → *n*-аминофенол;
- 4) *n*-толуидин + бензальдегид → ?

3.8.

а) Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит бензидиновая перегруппировка:

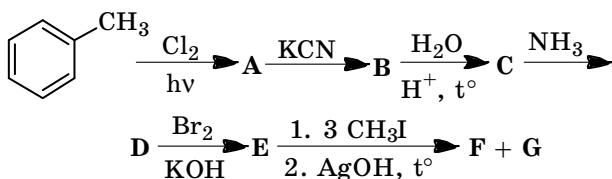


б) Закончите схемы реакций:

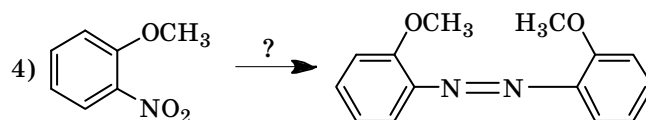
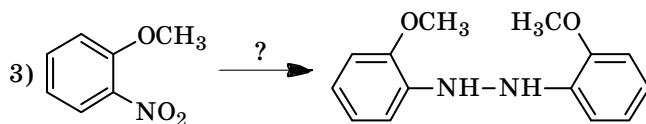
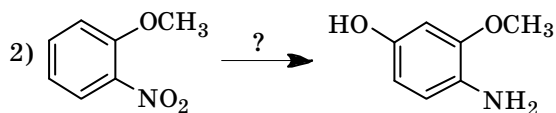
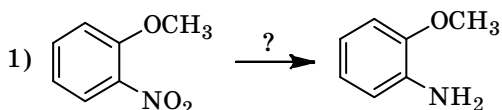


3.9.

а) Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит расщепление амида по Гофману:

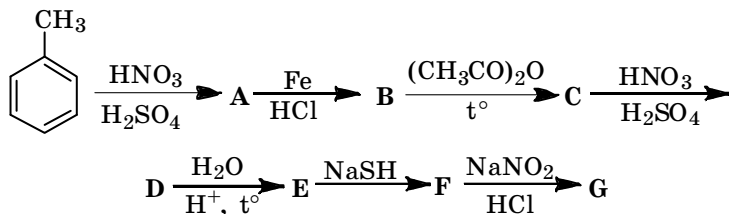


б) Укажите условия и реагенты для осуществления превращений:

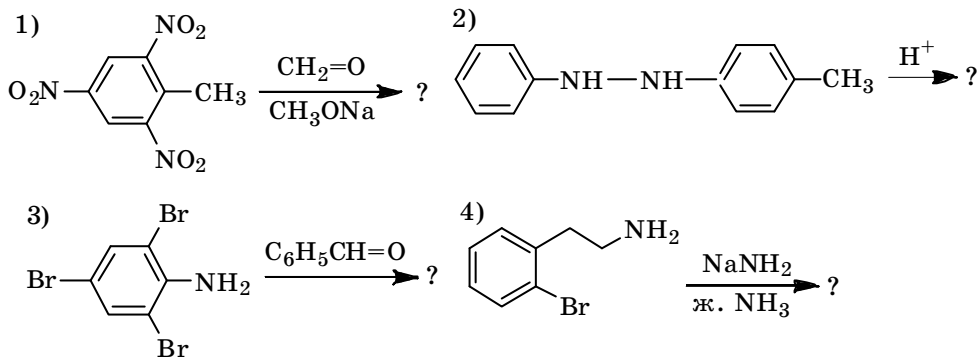


3.10.

а) Выполните схему превращений. На какой стадии происходит реакция диазотирования?

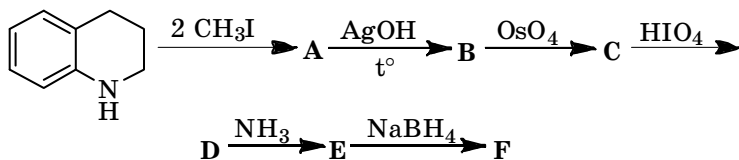


б) Закончите схемы реакций:

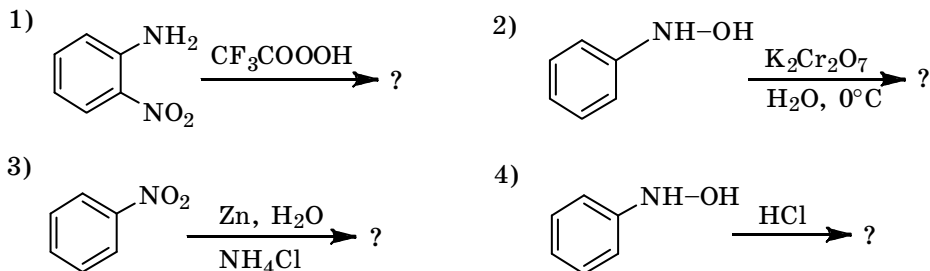


3.11.

а) Выполните схему превращений. На какой стадии происходит расщепление тетраалкиламмонийного основания по Гофману?

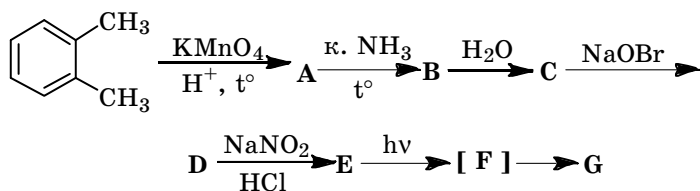


б) Закончите схемы реакций:

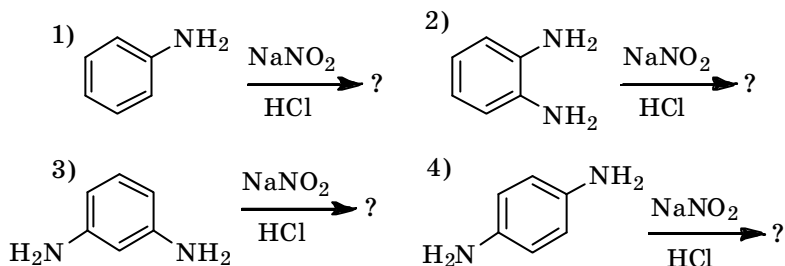


3.12.

а) Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии образуется арин.

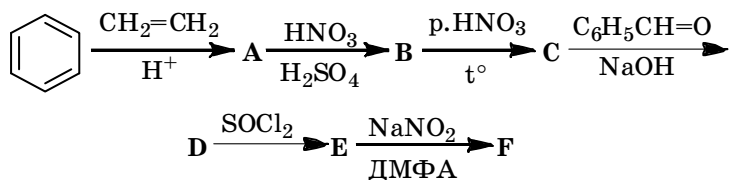


б) Закончите схемы реакций:

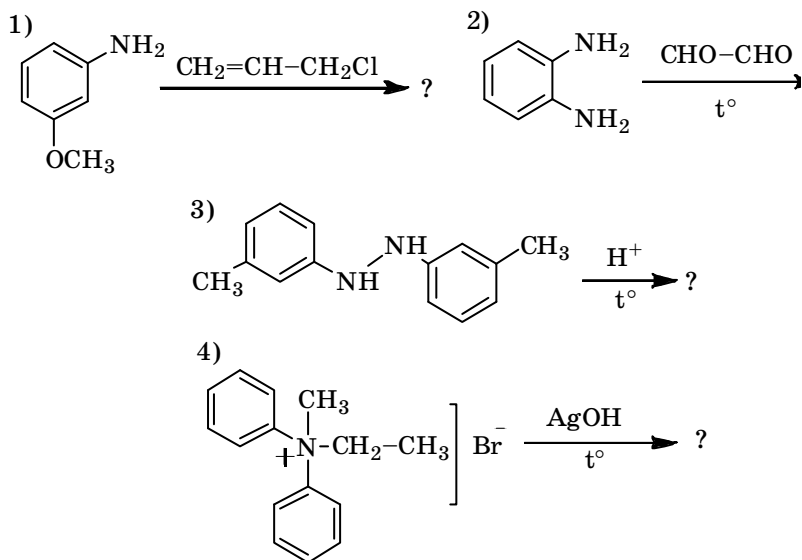


3.13.

а) Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии происходит реакция конденсации по типу альдольно-кетоновой.

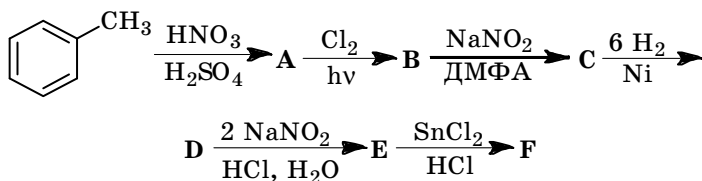


б) Закончите схемы реакций:

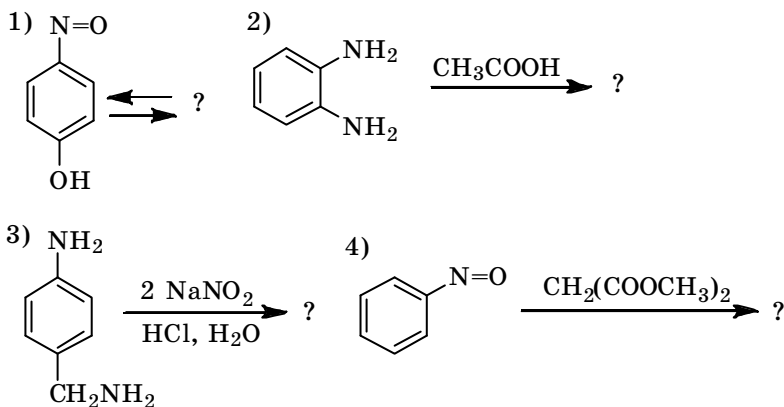


3.14.

а) Выполните схему превращений:

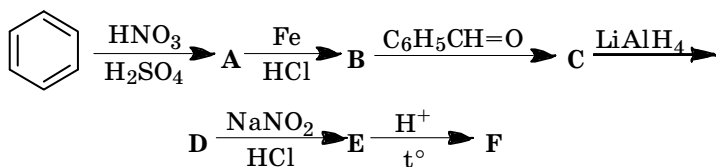


б) Закончите схемы реакций:

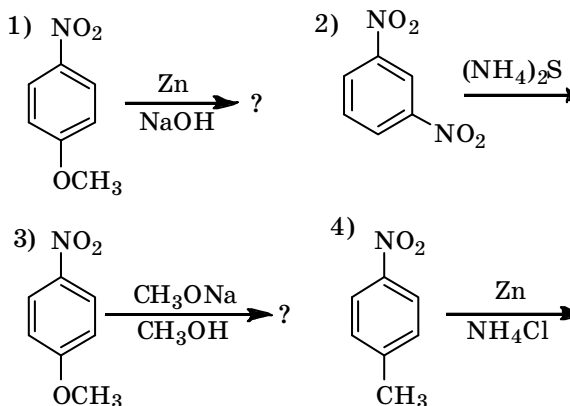


3.15.

а) Выполните схему превращений:

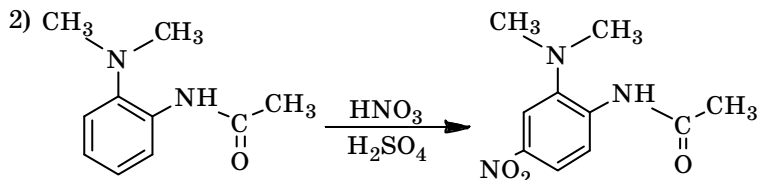
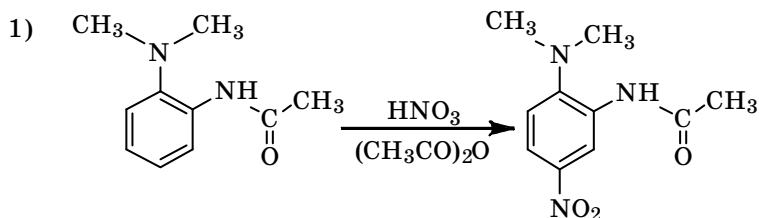


б) Закончите схемы реакций:



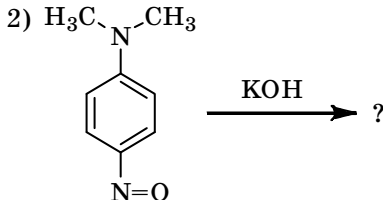
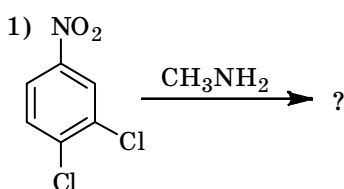
4. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

4.1. Дайте объяснение следующим фактам, приведите механизмы реакций:



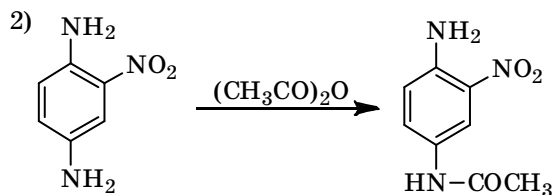
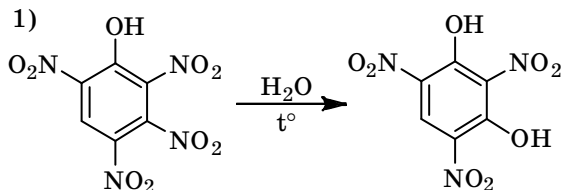
4.2. Какие продукты образуются при действии концентрированной серной кислоты на фенилгидроксиламин и *n*-толилгидроксиламин? Приведите механизмы реакций.

4.3. К какому типу реакций относятся приведенные ниже превращения? Приведите механизмы этих реакций.

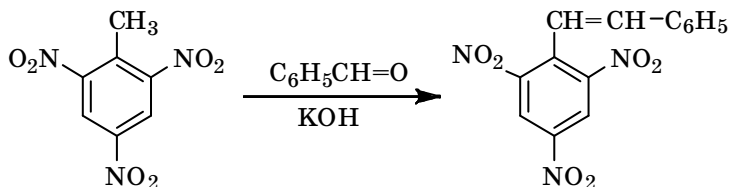


4.4. При нагревании под давлением гидрохлорида *N*-метиланилина был получен *o*-толуидин. Какое соединение образовалось бы в аналогичных условиях из *N*-этил-*n*-толуидина? Приведите механизмы реакций.

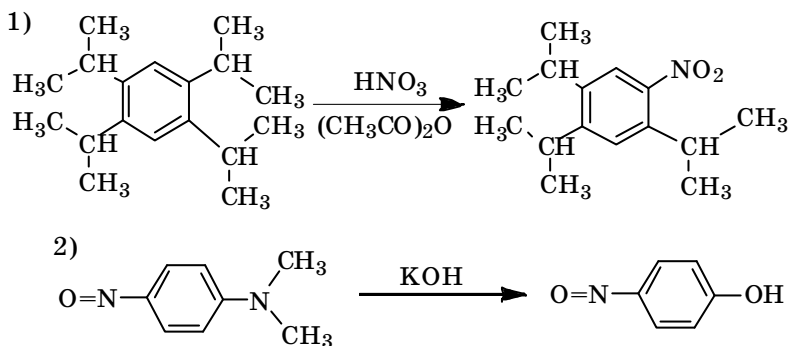
4.5. Дайте объяснение следующим фактам, приведите механизмы реакций:



4.6. Предложите механизм следующего превращения:



4.7. Объясните результаты следующих реакций, приведите механизмы:

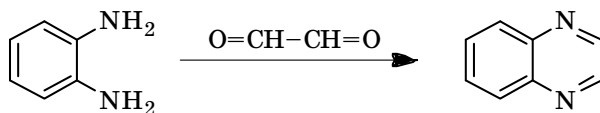


4.8. Используя представления о механизме бензидиновой перегруппировки, предскажите строение продуктов, образующихся из 2,4,2',4'-тетраметилгидразобензола при действии кислоты.

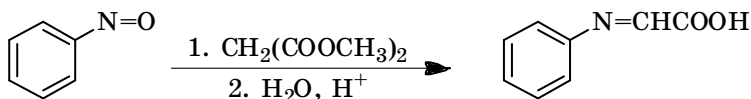
4.9. Ароматические нитрозосоединения димерны в твердом состоянии: $2\text{Ar-N=O} \rightarrow (\text{Ar-NO})_2$. Приведите структуру димера. Предскажите, в какое соединение может димеризоваться *o*-динитрозобензол за счет внутримолекулярного взаимодействия нитрозо-групп.

4.10. Используя представления о механизме бензидиновой перегруппировки, предскажите строение продуктов, образующихся из тетрафенилгидразина при действии кислоты.

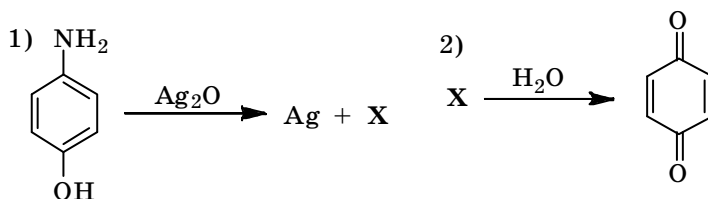
4.11. Приведите механизм реакции глиоксаля с *o*-фенилендиамином, продуктом которой является гетероциклическое соединение.



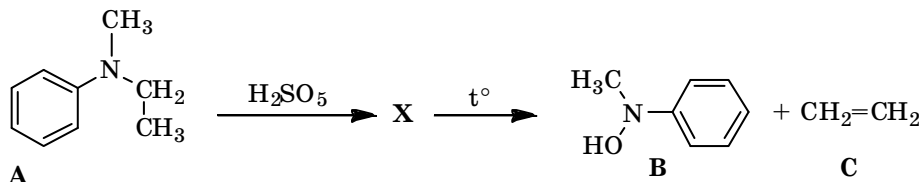
4.12. Приведите механизм конденсации нитрозобензола с малоновым эфиром.



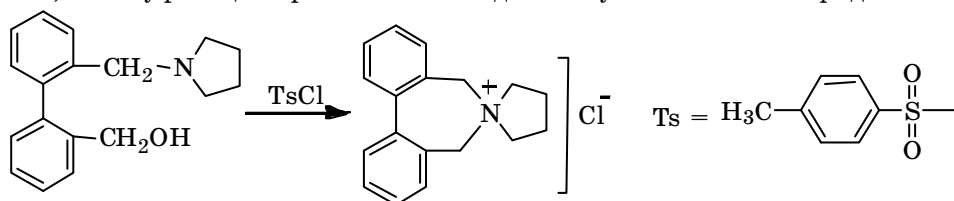
4.13. Предложите структуру промежуточного продукта X, который образуется в результате реакции *p*-аминофенола с оксидом серебра («серебряное зеркало»). Приведите механизм, объясняющий образование *p*-бензохинона из X при гидролизе.



4.14. Предложите структуру промежуточного продукта **X**, который образуется в результате окисления амина **A** кислотой Каро. Приведите механизм, объясняющий образование соединений **B** и **C** из **X** при нагревании. Как называется эта реакция?

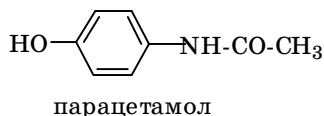


4.15. Предложите механизм для приведенного ниже превращения. Объясните, почему реакция практически не идет в отсутствие тозилхлорида?

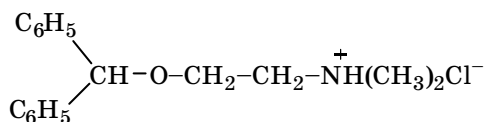


5. ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

5.1. Предложите путь синтеза известного жаропонижающего препарата — *парацетамола*, используя в качестве исходных реагентов бензол, уксусную кислоту и любые неорганические вещества.

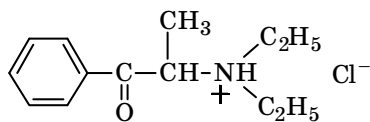


5.2. Предложите путь синтеза известного успокоительного и антиаллергического препарата — *димедрола*, используя в качестве исходных реагентов бензол, иодистый метил, этилен и любые неорганические вещества.



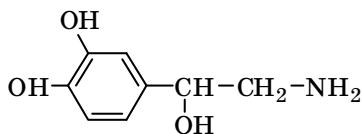
5.3. Предложите путь синтеза *фепранона* — препарата, применяемого как анорексигенное лекарственное вещество, способствующее понижению аппетита,

используя в качестве исходных реагентов бензол, *n*-пропанол, этилен и любые неорганические вещества.



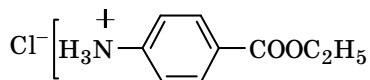
фепранон

5.4. Предложите путь синтеза *норадреналина* — препарата, применяемого для повышения артериального давления, используя пирокатехин (1,2-дигидроксibenзол), хлороформ и любые неорганические вещества.



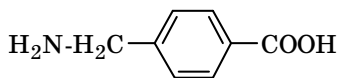
норадреналин

5.5. Предложите путь синтеза известного обезболивающего препарата — *анестезина*, используя в качестве исходных реагентов бензол, иодистый метил, этанол и любые неорганические вещества.



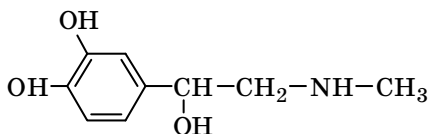
анестезин

5.6. Предложите путь синтеза *амбена* — кровеостанавливающего препарата, применяемого при хирургическом вмешательстве, используя в качестве исходных реагентов бензол, иодистый метил и любые неорганические вещества.



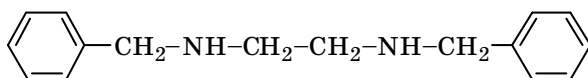
амбен

5.7. Предложите путь синтеза известного амина — *адреналина*, обладающего возбуждающим действием на нервную систему, используя в качестве исходных реагентов пирокатехин, иодистый метил, этанол и любые неорганические вещества.



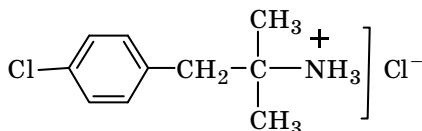
адреналин

5.8. Предложите путь синтеза дибензилэтилендиамина, являющегося составной частью известного антибиотика — *бициллина*, используя в качестве исходных реагентов бензол, иодистый метил, этилен и любые неорганические вещества.



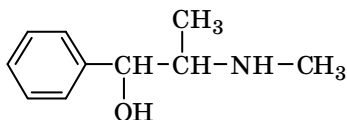
дибензилэтилендиамин

5.9. Предложите путь синтеза *дезопимона* — психотропного препарата, повышающего кровяное давление, используя в качестве исходных реагентов бензол, изобутилен и любые неорганические вещества.



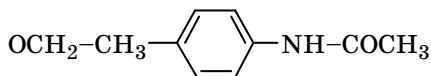
дезопимон

5.10. Предложите путь синтеза известного сосудорасширяющего препарата — *эфедрина*, используя в качестве исходных реагентов бензол, иодистый метил, пропилен и любые неорганические вещества.



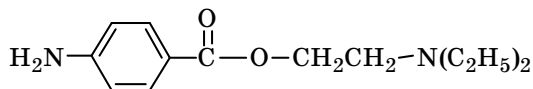
эфедрин

5.11. Предложите путь синтеза известного жаропонижающего средства — *фенацитина*, используя в качестве исходных реагентов бензол, этанол и любые неорганические вещества.



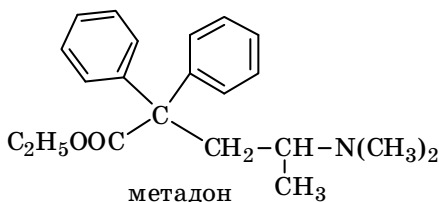
фенацитин

5.12. Предложите путь синтеза известного анальгетика — *новокаина*, используя в качестве исходных реагентов толуол, этилен и любые неорганические вещества.



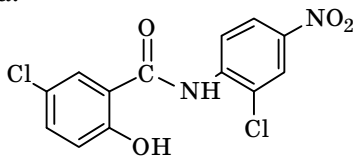
новокаин

5.13. Предложите путь синтеза известного анальгетика — *метадона*, используя в качестве исходных реагентов бензальдегид, бензол, пропилен и диметиламин, а также любые неорганические вещества.



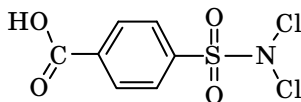
метадон

5.14. Предложите путь синтеза *фенасала* — антигельминтного средства, используя в качестве исходных реагентов бензол, салициловую кислоту и любые неорганические вещества.



фенасал

5.15. Предложите путь синтеза антисептического средства — *пантоцида*, применяемого для обеззараживания воды, используя в качестве исходных реагентов бензол и любые неорганические вещества.



пантоцид

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ

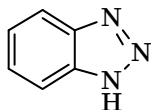
6.1. Определите структуру соединения состава $C_8H_{10}N_2O_2$, которое при нагревании со щелочью превращается в диметиламин и *n*-нитрофенол.

6.2. Предложите структуру соединения состава $C_7H_8N_2O$, которое не проявляет свойств основания, а при нагревании с кислотой превращается в *n*-нитрозо-N-метиланилин.

6.3. Определите структуру соединения состава C_8H_9NO , которое лишено основных свойств, но легко гидролизруется (одним из продуктов гидролиза является уксусная кислота).

6.4. Определите структуру соединения состава $C_7H_3N_3O_8$, которое растворяется в водном растворе щелочи, при нагревании выделяет газообразный продукт, превращаясь в симметрично замещенное производное бензола $C_6H_3N_3O_6$ известное как взрывчатое вещество.

6.5. Определите структуру соединения состава $C_6H_8N_2$, которое под действием азотистой кислоты превращается в бензотриазол:



6.6. Предложите структуру соединения состава $C_{13}H_{11}N$, которое при восстановлении превращается в фенилбензиламин. Предложите способ его получения.

6.7. Установите строение бесцветного соединения состава $C_{12}H_{12}N_2$, которое:

- 1) не образует диазосоединения;
- 2) легко окисляется в желтый продукт состава $C_{13}H_{10}N_2$;

3) под действием минеральной кислоты переходит в вещество того же состава, дающее бисдиазосоединение.

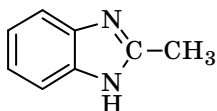
6.8. Установите строение соединения состава $C_{14}H_{14}N_2O_3$, которое легко восстанавливается цинком в щелочной среде сначала до соединения $C_{14}H_{14}N_2O_2$, а затем — до соединения $C_{14}H_{16}N_2O_2$. Последнее, под действием минеральной кислоты, образует 3,3-диметоксибензидин.

6.9. Установите структуру соединения $C_{13}H_{14}N_2$, которое при действии минеральной кислоты превращается в *N*-(*n*-толил)-*n*-фенилендиамин.

6.10. Определите структуру соединения состава $C_{12}H_{10}N_2O$, которое изомеризуется в кислой среде, при восстановлении продукта изомеризации образуется смесь *n*-аминофенола и анилина.

6.11. Определите структуру соединения состава $C_{12}H_8Br_2N_2O$, которое существует в виде двух геометрических изомеров, а при восстановлении оловом в соляной кислоте превращается в *n*-броманилин.

6.12. Определите структуру соединения состава $C_6H_8N_2$, которое при нагревании с уксусной кислотой превращается в метилзамещенный бензимдазол:



6.13. Установите структуру известного фотопроявителя — метола (C_7H_9NO), если его можно получить нагреванием фенилгидроксиламина в кислой среде с последующим метилированием.

6.14. Напишите структурную формулу соединения $C_8H_8N_2O_3$, которое не дает солей с кислотами, а при восстановлении и последующим ацетилировании образует диацетильное производное *n*-фенилендиамина.

6.15. Напишите структурную формулу соединения $C_8H_{11}N$, обладающего ярко выраженным основным характером и дающего при действии азотистой кислоты нейтральное соединение $C_8H_{10}O$; окисление последнего приводит к изофталевой кислоте.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ

1. ПОЛУЧЕНИЕ И СТРОЕНИЕ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

1.1. При обработке нитритом натрия в соляной кислоте при температуре $0-5^{\circ}\text{C}$ *n*-толуидин диазотируется, образуя соль диазония, тогда как бензиламин в таких же условиях превращается в бензиловый спирт. Дайте объяснения наблюдаемым фактам, приведите схемы реакций.

1.2. Константа скорости диазотирования анилина при 0°C в 0,05 н соляной кислоте $4,03 \cdot 10^{-4}$, а в 0,5 н соляной кислоте $1,73 \cdot 10^{-3}$. Объясните, почему скорость реакции диазотирования возрастает с увеличением концентрации соляной кислоты.

1.3. Приведенные ниже соединения расположите в ряд по легкости диазотирования:

- 1) анилин;
- 2) *n*-броманилин;
- 3) 2,4-диметиланилин;
- 4) 2,4-динитроанилин.

Аргументируйте свой ответ, опираясь на представления о механизме реакции диазотирования.

1.4. В качестве диазотирующих реагентов в реакции диазотирования могут выступать следующие частицы: H_2NO_2^+ , N_2O_3 , ClNO , BrNO , NO^+ .

Расположите частицы в порядке уменьшения активности и приведите схемы их образования.

1.5. Какие указанные ниже условия наиболее приемлемы для диазотирования 2,4-динитроанилина:

- 1) NaNO_2 , 20% H_2SO_4 , 10°C ;
- 2) NaNO_2 , 20% HCl , 0°C ;
- 3) NaNO_2 , 95% H_2SO_4 , 0°C .

Аргументируйте свой выбор. Приведите механизм диазотирования в выбранных условиях.

1.6. При диазотировании ароматических аминов в сильно разбавленном растворе кислоты (0,002 н) скорость реакции не зависит от концентрации амина

и подчиняется кинетическому уравнению, описывающему реакцию второго порядка:

$$\frac{d[\text{ArN}_2]}{dt} = K_2[\text{HNO}_2]^2.$$

Дайте объяснение наблюдаемым фактам.

1.7. При диазотировании ароматических аминов в соляной кислоте скорость реакции подчиняется уравнению, включающему два слагаемых:

$$\frac{d[\text{ArN}_2]}{dt} = K_1[\text{ArNH}_2][\text{HNO}_2]^2 + K_2[\text{ArNH}_2][\text{HNO}_2][\text{HCl}].$$

Предложите механизм реакции диазотирования, согласующийся с приведенным кинетическим уравнением.

1.8. Основываясь на механизме реакции диазотирования, объясните тот факт, что в среде соляной кислоты ароматические амины диазотируются с большей скоростью, чем в среде водной серной кислоты.

1.9. Какие из приведенных ниже аминов способны образовывать диазосоли:

- 1) 4-метоксианилин;
- 2) дифениламин;
- 3) N,N-диметиламин;
- 4) сульфаниловая кислота;
- 5) о-аминофенол;
- 6) ацетаниlid.

Для диазотирующихся аминов укажите условия диазотирования и приведите структурные формулы диазосоединений.

1.10. *n*-Метоксианилин диазотировали в обычных условиях (NaNO_2 , соляная кислота, 0°C), реакционную смесь подщелачивали гидроксидом натрия до щелочной реакции и получили при этом соль **A**, которая при подкислении легко переходила обратно в соль диазония. При нагревании соли **A** с концентрированным раствором гидроксида натрия при 140°C получалась соль **B**, которая имела тот же состав, что и соль **A**, но в отличие от нее при подкислении лишь очень медленно превращалась в соль диазония.

Укажите структуру солей **A** и **B**, приведите схемы всех указанных превращений.

1.11. Объясните, почему гидросульфат фенилдиазония существует в форме единственного соединения, в то время как ацетат и цианид фенилдиазония существуют в форме двух изомеров (приведите их структурные формулы).

1.12. Для получения диазосоли сульфаниловую кислоту сначала растворяют в растворе соды, затем смешивают с раствором нитрита натрия, полученный раствор приливают к разбавленной соляной кислоте при охлаждении льдом. Почему для этого соединения необходим такой порядок смешивания реагентов? Приведите схемы протекающих реакций.

1.13. При диазотировании *o*-фенилендиамин в обычных условиях (NaNO_2 , соляная кислота, 0°C) образуется соединение $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, которое не обладает свойствами диазосоединения. Какова структура этого соединения? Приведите схему его образования.

1.14. При добавлении к раствору фенилдиазоний хлорида раствора гидроксида серебра (1 моль) образуется осадок хлорида серебра; фильтрат обладает высокой электропроводностью, которая со временем падает. Дайте объяснение. Что произойдет, если:

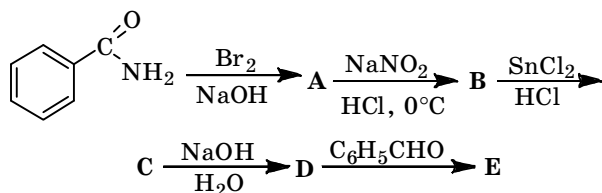
- 1) фильтрат подкислить соляной кислотой?
- 2) к фильтрату добавить вторую порцию гидроксида серебра (1 моль)?

1.15. При нагревании уксуснокислого раствора 3,4-динитроанилина с концентрированной соляной кислотой образуется хлорид 3-нитро-4-хлорфенилдиазония. Предложите схему его образования в указанных условиях.

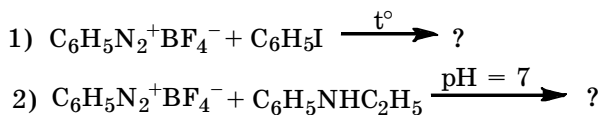
2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

2.1.

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

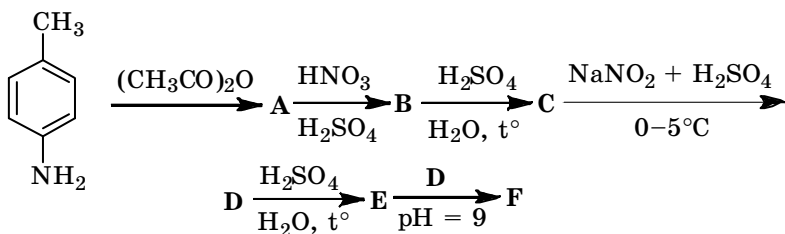


б) Закончите уравнения реакций:

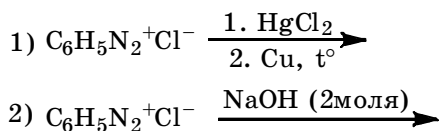


2.2.

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

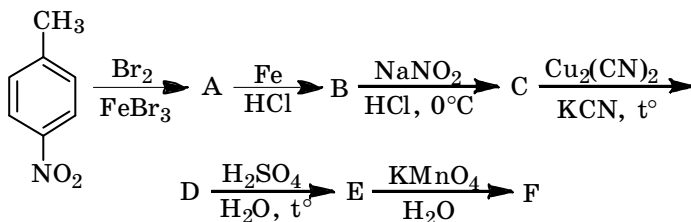


б) Закончите уравнения реакций:

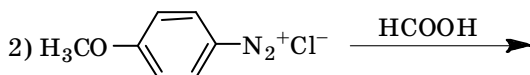
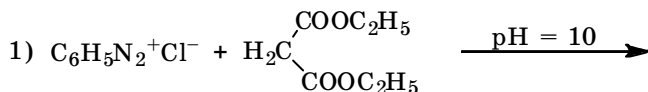


2.3.

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

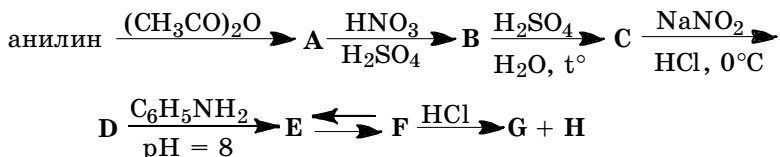


б) Закончите уравнения реакций:

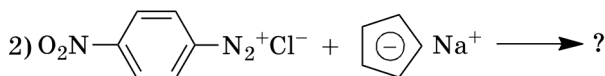
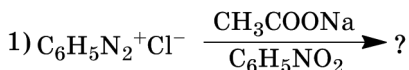


2.4.

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

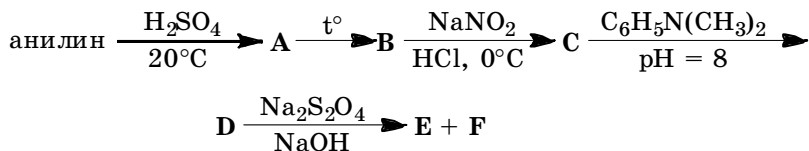


б) Закончите уравнения реакций:

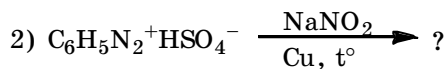
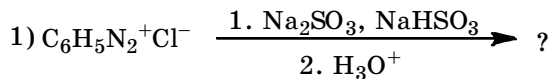


2.5.

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

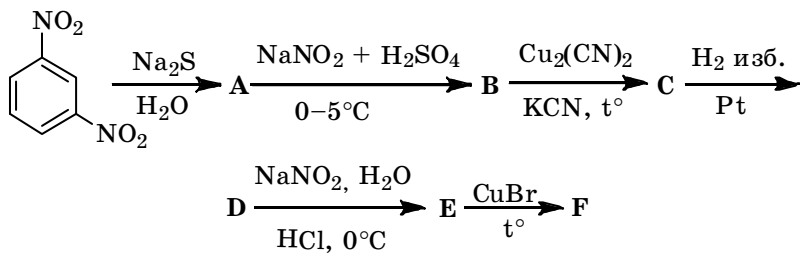


б) Закончите уравнения реакций:

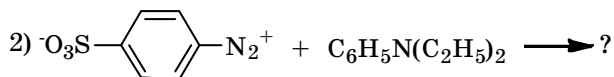
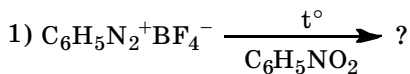


2.6.

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

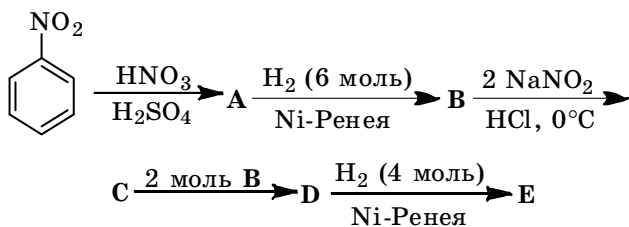


б) Закончите уравнения реакций:

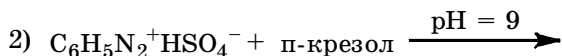
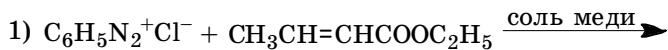


2.7.

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

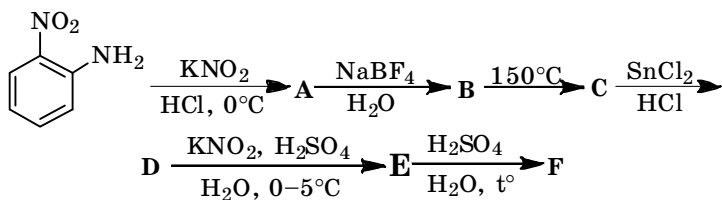


б) Закончите уравнения реакций:

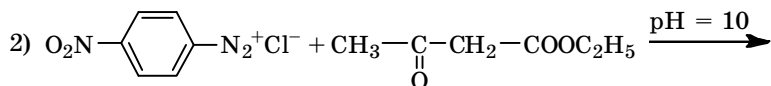
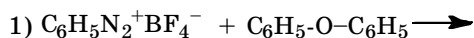


2.8.

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

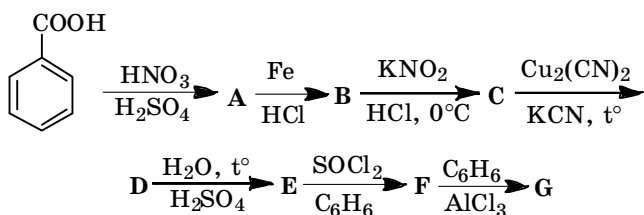


б) Закончите уравнения реакций:

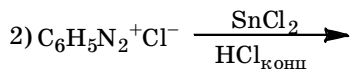
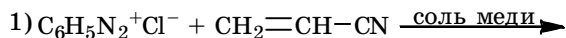


2.9.

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

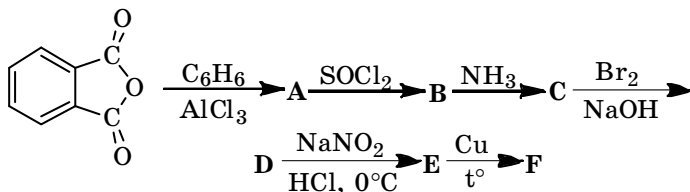


б) Закончите уравнения реакций:

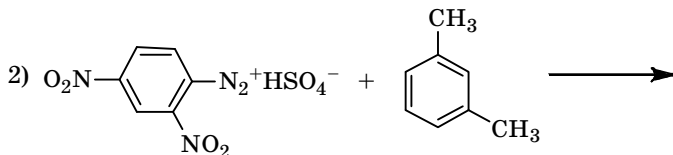
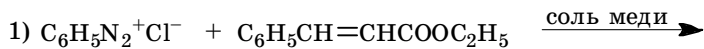


2.10.

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

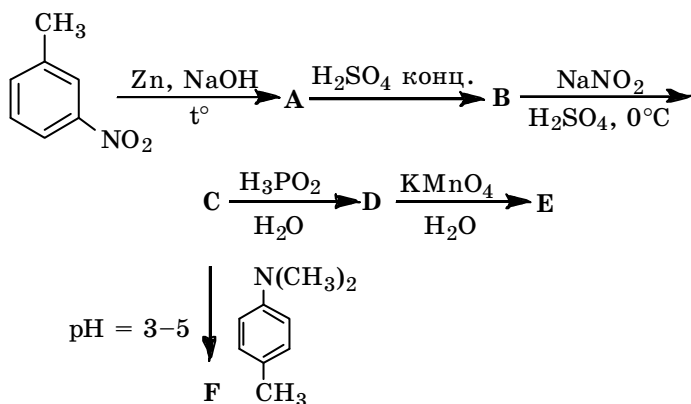


б) Закончите уравнения реакций:

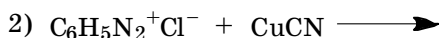
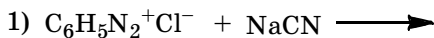


2.11.

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

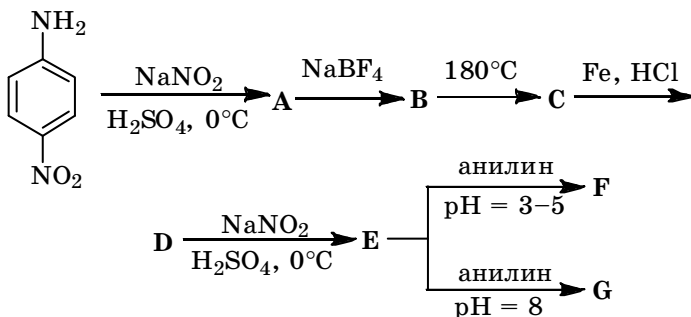


б) Закончите уравнения реакций:

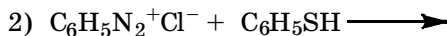
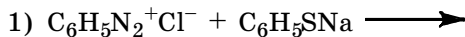


2.12.

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

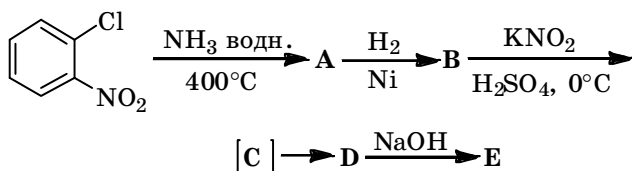


б) Закончите уравнения реакций:

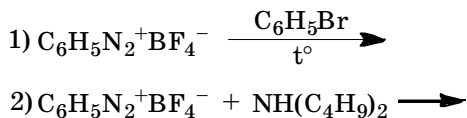


2.13.

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

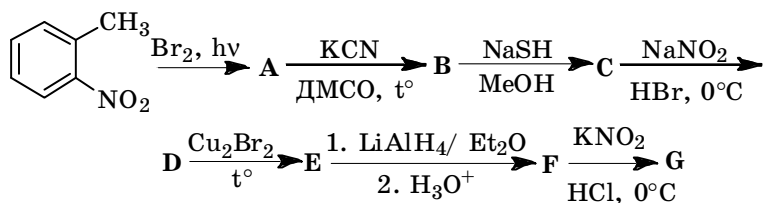


б) Закончите уравнения реакций:

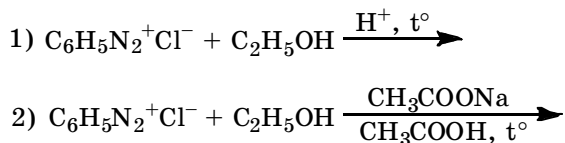


2.14.

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

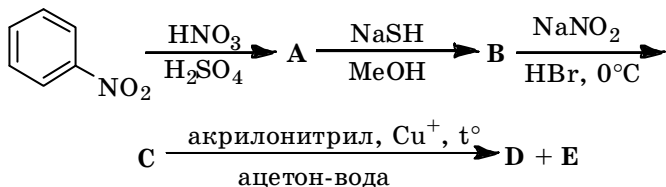


б) Закончите уравнения реакций:

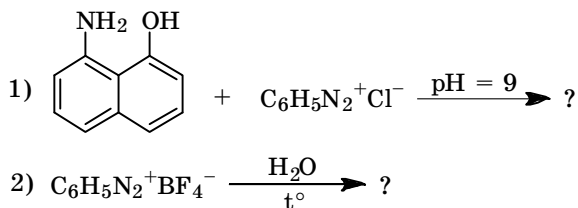


2.15.

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:



б) Закончите уравнения реакций:



3. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

3.1. В кислом водном растворе гидросульфат фенилдиазония разлагается с образованием фенола. Побочным продуктом реакции является *n*-гидроксиазобензол. Приведите механизмы образования главного и побочного продуктов реакции. Укажите условия реакций, позволяющие свести к минимуму побочный процесс образования азокрасителя.

3.2. При нагревании соли фенилдиазония с этанолом в кислой среде образуется фенол с выходом 85–90%, тогда как в ацетатном буферном растворе почти с количественным выходом получается бензол.

Объясните различные направления реакции соли фенилдиазония с этанолом, подтверждая свои размышления соответствующими механизмами реакций.

3.3. Если гидролиз гидросульфата фенилдиазония проводить в присутствии бромид-ионов, то, наряду с фенолом, образуется некоторое количество бромбензола. С увеличением концентрации бромид-ионов количество бромбензола возрастает, но скорость разложения соли фенилдиазония практически не изменяется.

В отличие от этого, при гидролизе гидросульфата *n*-нитрофенилдиазония в присутствии бромид-ионов, с увеличением концентрации последних, возрастает не только количество *n*-нитробромбензола, но и скорость разложения соли диазония. Предложите механизмы разложения диазосоединений, объясняющие наблюдаемые факты.

3.4. При изучении влияния заместителей на скорость разложения солей арилдиазония в водном растворе установлен следующий порядок влияния заместителей: $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{COOH} > \text{SO}_3\text{H} > \text{NO}_2$. Это соответствует общепринятому механизму замещения диазогруппы на гидроксильную группу.

Приведите механизм и интерпретируйте на его основе порядок влияния заместителей. В то же время установлено, что гидроксильная группа, находящаяся в *орто*- или *пара*-положении к диазониевой группе, не увеличивает, а, напротив, очень сильно уменьшает скорость разложения солей арилдиазония. Попытайтесь дать объяснение аномальному эффекту гидроксильной группы.

3.5. При диазотировании *n*-толуидина в азотной кислоте получается соль *n*-толилдиазония, которая в результате дальнейших превращений переходит в 4-гидрокси-3-нитротолуол. Объясните образование этого соединения и приведите механизм его образования.

3.6. Диазотирование *n*-хлоранилина нитритом натрия в присутствии бромистоводородной кислоты дает раствор соли диазония, которая вступает в реакцию азосочетания с *N,N*-диметиланилином. Анализ продуктов реакции азосочетания обнаруживает наличие значительного количества 4-диметиламино-4-бромазобензола. Приведите механизм образования этого соединения.

3.7. Соль диазония (1 моль), полученную диазотированием антраниловой кислоты, кипятили в хлороформе с 1 молем иода, получили *о*-диодбензол с выходом 65%. Предложите механизм образования *о*-диодбензола. Укажите,

какое соединение может образоваться, если разложение исследуемой соли диазония проводить в отсутствие иода.

3.8. Разложение борфторида фенилдиазония в нитробензоле в присутствии порошка меди приводит к получению 2- и 4-нитродифенилов, но не 3-нитродифенила. Дайте объяснение этому факту, приведите механизм реакции. Какой продукт реакции может образоваться, если разложение взятой соли диазония проводить в отсутствие меди?

3.9. Синтез несимметричных диариллов, известный как реакция Гомберга — Бахмана — Хейя, обычно осуществляют, разлагая диазосоединения в среде NaOH или CH_3COOH в присутствии ароматических соединений. Какие продукты реакции образуются:

- 1) при разложении ацетата фенилдиазония в толуоле;
 - 2) при разложении ацетата фенилдиазония в отсутствие других органических веществ;
 - 3) при разложении ацетата фенилдиазония в CCl_4 .
- Приведите схемы превращений и механизмы реакций.

3.10. Какие соединения получаются при нагревании водного раствора *n*-толилдиазоний хлорида в отсутствие и в присутствии хлорида меди (I)? Приведите механизмы реакций, объясните роль соли меди.

3.11. Бисдиазотированный бензидин (4,4-диаминодифенил) способен дважды вступать в реакцию азосочетания с N,N-диметиланилином, образуя бисазокраситель. Приведите механизм реакции. Ответьте, какое азосочетание идет быстрее, первое или второе, и почему?

3.12. Ароматические диазосоединения с достаточно высокой скоростью вступают в реакцию азосочетания с фенолами при pH 8–10 и ариламинами при pH 3–6. Рассмотрите механизм указанных реакций на примере взаимодействия *n*-нитрофенилдиазоний хлорида с анилином. Объясните, почему диазосоединения плохо сочетаются или даже вовсе не сочетаются с фенолами при pH < 8 и ариламинами при pH < 3? Чем обусловлено снижение скорости азосочетания с фенолами при pH > 10?

3.13. Рассмотрите механизм реакции азосочетания фенилдиазонийхлорида с фенолом при pH 9. Следующие катионы диазония расположите в порядке возрастания их реакционной способности при взаимодействии с фенолом: фенилдиазоний, *n*-нитрофенилдиазоний, *n*-толилдиазоний, *n*-сульфофенилдиазоний, *m*-сульфофенилдиазоний, 2,4-динитрофенилдиазоний. Ответ аргументируйте.

3.14. Способность диазотированных ароматических аминов превращаться в углеводороды при нагревании со спиртом была открыта П. Гриссом:

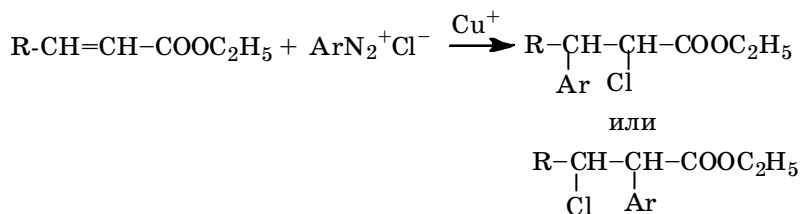


Позднее было обнаружено, что наряду с такой реакцией может происходить замещение диазогруппы на этоксигруппу с образованием арилэтиловых эфиров:



Приведите механизм обеих реакций. Ответьте, какая среда (кислая или слабощелочная) более благоприятна для образования углеводорода? Какое влияние оказывает присутствие кислорода воздуха?

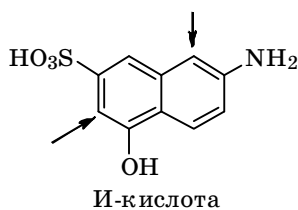
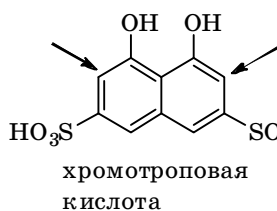
3.15. Известно, что направление арилирования эфиров α,β -непредельных кислот $R-CH=CH-COOC_2H_5$ солями арилдиазония в присутствии медной соли (реакция Меервейна) зависит от природы группы R : если R = алкил, то происходит β -арилирование; если R = арил, то происходит α -арилирование.



Рассмотрите механизм реакции и приведите свои соображения относительно направления арилирования.

4. ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

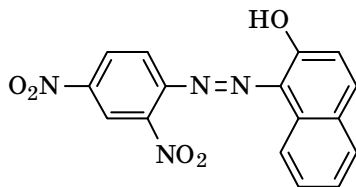
Примечание: При получении азокрасителей большое значение имеют сульфокислоты нафтолов и аминаонафтолов. Важнейшие из них приведены ниже, стрелками указаны положения сочетания в кислой или щелочной среде.



4.1.

а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза *m*-дихлорбензола из бензола.

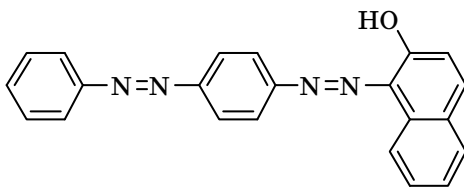
б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол и нафтол-2, синтезируйте применяемый в полиграфической и лакокрасочной промышленности пигмент *оранжевый прочный*:



4.2.

а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза 1,3,5-трибромбензола из бензола.

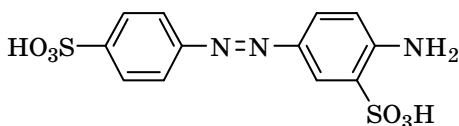
б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол и нафтол-2, синтезируйте применяемый для окраски лаков, жиров, восков, масел пигмент *красный жировой*:



4.3.

а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза *м*-иодхлорбензола из бензола.

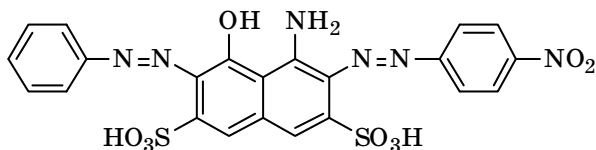
б) Из бензола и неорганических реагентов получите используемый для окраски шерсти и шелка краситель желтый прочный:



4.4.

а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза терефталевой кислоты из *п*-нитротолуола.

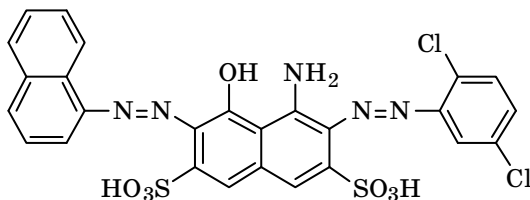
б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол и Аш-кислоту, синтезируйте азокраситель кислотный сине-черный, который используют для окрашивания шерсти:



4.5.

а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза *м*-нитрофенола из бензола.

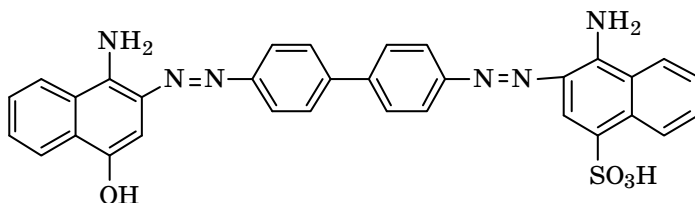
б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол, 1-аминонафталин и Аш-кислоту, синтезируйте азокраситель диамант зеленый S (зеленый блестящий E):



4.6.

а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза *м*-фторбензойной кислоты из толуола.

б) Приведенный ниже краситель конго красный обладает индикаторными свойствами и при добавлении кислоты изменяет окраску от красной к синей:

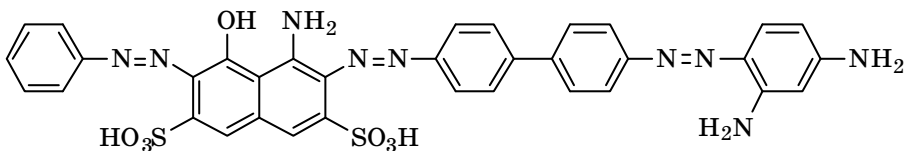


Синтезируйте этот краситель, исходя из бензола и нафтионовой кислоты (1-амино-4-сульфонафталин), и выскажите предположение, почему происходит изменение окраски конго красного в кислой среде.

4.7.

а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза 4,4'-диоксидифенила из нитробензола.

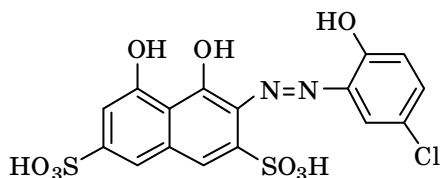
б) Используя в качестве исходных органических соединений анилин и Аш-кислоту, синтезируйте азокраситель глубоко черный Е-экстра:



4.8.

а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза 3,5-дибромбензолсульфонокислоты из анилина.

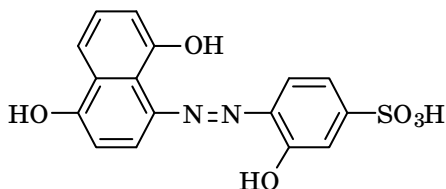
б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол и хромотроповую кислоту, синтезируйте азокраситель протравной синий прочный В:



4.9.

а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза 4-нитродифенила из анилина.

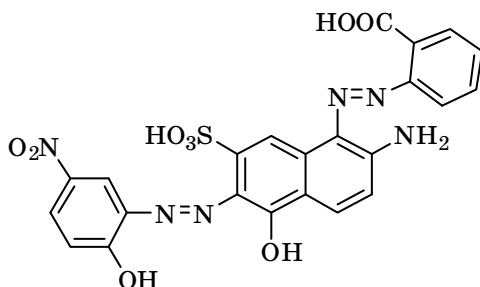
б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол и 1,5-дигидроксинафталин, синтезируйте протравной азокраситель диамант черный PV:



4.10.

а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты из нитробензола.

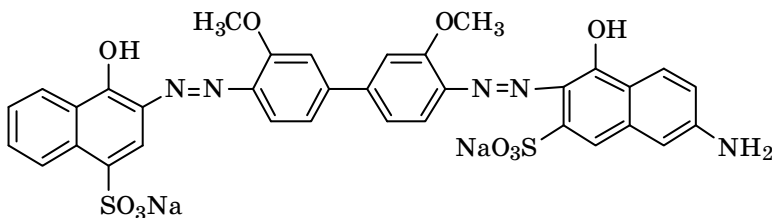
б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол, антрахиловую кислоту и И-кислоту, синтезируйте азокраситель черный хром-кислотный О, который используют для окрашивания хлопка, шерсти и шелка:



4.11.

а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза *p*-метоксифенола из *p*-нитроанилина.

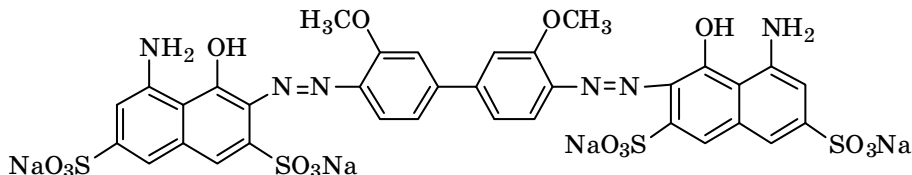
б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол, 1-гидрокси-4-сульфонафталин и И-кислоту, синтезируйте азокраситель прямой синий КМ, который используют для окрашивания хлопка:



4.12.

а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза *m*-толуидина из толуола.

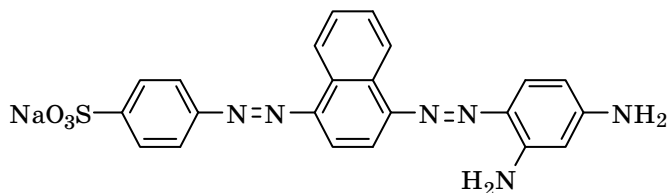
б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол и Аш-кислоту, синтезируйте азокраситель чисто голубой прямой, который пригоден для окрашивания полушерсти, шелка и печатания по хлопку:



4.13.

а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза 3,5-диброманилина из анилина.

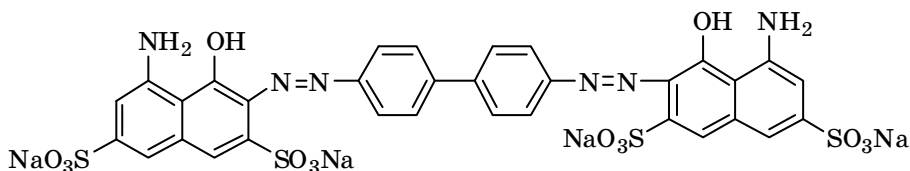
б) Используя в качестве исходных органических соединений анилин и 1-аминонафталин, синтезируйте используемый для окрашивания хлопка азокраситель паракоричневый прямой П:



4.14.

а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза *p*-нитробензойной кислоты из нитробензола.

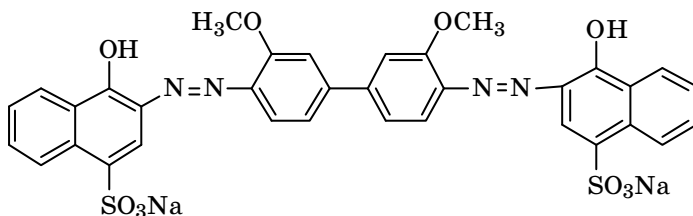
б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол и Аш-кислоту, синтезируйте азокраситель голубой прямой 2К, который используют для окрашивания хлопка в синий цвет с красноватым оттенком:



4.15.

а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза *p*-бромбензиламина из анилина.

б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол и 1-гидрокси-4-сульфонафталин, синтезируйте азокраситель бензазурин, который можно использовать для окрашивания хлопка, полушерсти и полушелка:

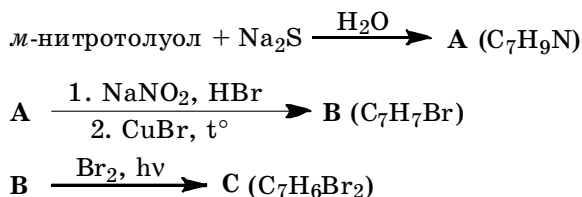


5.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

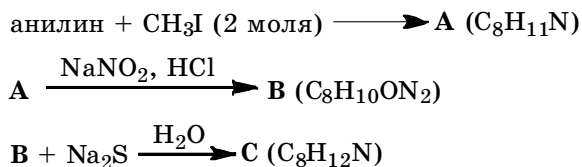
5.1. Соединение $C_6H_4Br_2N_2$ при нагревании в водном кислом растворе превращается в соединение C_6H_5OBr , которое растворимо в щелочах и дает красно-фиолетовое окрашивание с раствором хлорида железа (III). При обработке исходного соединения $C_6H_4Br_2N_2$ бромидом меди (I) образуется вещество $C_6H_4Br_2$, которое при нитровании образует только одно моонитропроизводное. Определите структуру соединения $C_6H_4Br_2N_2$, приведите схемы реакций.

5.2. Установите строение амина $C_7H_{10}N_2$, который при диазотировании нитритом натрия (2 моля) в бромистоводородной кислоте и последующей обработке бромидом меди (I) превращается в соединение $C_7H_6Br_2$; последнее может быть получено из *m*-нитротолуола по схеме:



Приведите схемы реакций, укажите структуру соединений А–С.

5.3. Азокраситель $C_{14}H_{15}O_3N_3S$, растворимый как в щелочах, так и в кислотах, при обработке хлоридом олова (II) в соляной кислоте и последующем подщелачивании превращается в смесь сульфаниловой кислоты и ариламина $C_8H_{12}N_2$. Последний может быть получен из анилина по схеме:



Установите строение азокрасителя, а также соединений А–С, предложите способ получения азокрасителя из подходящих диазо- и азосоставляющих.

5.4. Установите строение азотсодержащего ароматического соединения $C_6H_5O_4N_3$, которое при диазотировании и последующем нагревании с нитритом натрия в присутствии порошка меди превращается в соединение $C_6H_3O_6N_3$; последнее может быть получено (с плохим выходом) нитрованием бензола в жестких условиях. Приведите схемы реакций.

5.5. Установите строение азокрасителя $C_{13}H_9O_3N_2Br$, который при восстановлении дитионитом натрия в щелочной среде дает смесь *n*-броманилина и соединения $C_7H_7O_3N$. Последнее может быть синтезировано из фенола по схеме:



Укажите структуру соединений А–D, предложите способ получения исследуемого азокрасителя из подходящих диазо- и азосоставляющих.

5.6. Азосоединение $C_{12}H_{11}N_3$, растворимое в кислотах и вступающее в реакцию диазотирования, при обработке нитритом натрия в гипофосфорной кислоте H_3PO_2 , превращается в соединение состава $C_{12}H_{10}N_2$, которое при восстановлении дитионитом натрия в щелочной среде дает анилин в качестве единственного продукта реакции. Принимая во внимание тот факт, что азосоединение $C_{12}H_{11}N_3$ может быть получено из анилина, определите его строение и предложите схему его синтеза. Приведите схемы всех указанных реакций.

5.7. Соль арендиазония $C_7H_7ON_2Cl$ при обработке иодидом калия переходит в соединение C_7H_7OI (**A**), которое при нагревании с порошком меди (реакция Ульмана) дает производное дифенила формулы $C_{14}H_{14}O_2$ (**B**). Соединение **B** может быть получено также разложением исходной соли арендиазония в анизоле в присутствии ацетата натрия, причем соединение **B** в этой реакции образуется как главный продукт.

Установите строение соли арендиазония и соединений **A** и **B**, приведите схемы реакций, получите исследуемую соль арендиазония, исходя из фенола.

5.8. Установите строение ароматического соединения формулы $C_6H_3N_2Cl_3$, которое при нагревании в воде превращается в соединение $C_6H_4OCl_2$, при нагревании в этаноле — в смесь соединений $C_8H_8OCl_2$ (**B**) и $C_6H_4Cl_2$ (**C**), при обработке хлоридом меди (I) — в соединение $C_6H_3Cl_3$ (**D**). Последнее при нитровании нитрующей смесью дает только одно мононитропроизводное.

Укажите структуру соединений **A–D**, приведите схемы реакций.

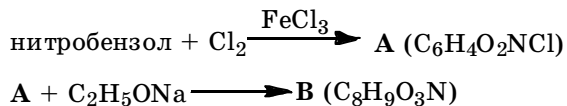
5.9. Определите строение азокрасителя $C_{12}H_8O_4N_2Br_2S$, который при восстановлении образует *n*-аминофенол и ариламин $C_6H_5O_3NBr_2S$ (**A**). Последний при диазотировании в среде гипофосфорной кислоты (H_3PO_2) дает вещество $C_6H_4O_3Br_2S$, отщепляющее при кислотном гидролизе сульфогруппу с образованием *m*-дибромбензола. Ариламин **A** может быть получен с хорошим выходом, исходя из сульфаниловой кислоты. Укажите структуру ариламина **A**, приведите схемы всех указанных реакций.

5.10. Установите строение азокрасителя $C_{12}H_9O_6N_3$ (**A**), который при восстановлении дает сульфаниловую кислоту и ариламин $C_6H_6O_3N_2$ (**B**). Последний при диазотировании нитритом натрия в гипофосфорной кислоте (H_3PO_2) превращается в *m*-нитрофенол. Предложите способ синтеза азокрасителя **A** из подходящих диазо- и азосоставляющих, приведите структуру ариламина **B**.

5.11. Установите строение азокрасителя $C_{12}H_8ON_2Br_2$, который при восстановлении образует смесь анилина и ариламина $C_6H_5ONBr_2$. Последний, после диазотирования и нагревания с водой, превращается в 2,6-дибромгидрохинон, а при обработке диазораствора бромидом меди (I) переходит в 2,4,6-трибромфенол. Предложите способ синтеза азокрасителя из подходящих диазо- и азосоставляющих. Приведите схемы всех указанных реакций.

5.12. Амины **A**, **B** и **C** имеют одну и ту же молекулярную формулу C_7H_9N , но ведут себя различно при обработке нитритом натрия в 15%-ной соляной кислоте. Амин **A** превращается при этом в не содержащее азота соединение C_7H_8O , амин **B** — в соединение $C_7H_8ON_2$, амин **C** — в соединение $C_7H_7N_2Cl$, которое со щелочным раствором 2-нафтола дает вещество красного цвета, а при нагревании в водном растворе переходит в *n*-крезол. Установите строение аминов **A**, **B** и **C**. Приведите схемы всех указанных реакций.

5.13. Установите строение соли арендиазония $C_6H_4O_2N_3Cl$, которая при нагревании с этанолом дает нитробензол и соединение $C_8H_9O_3N$. Последнее может быть получено по схеме:



При нагревании исследуемой арендиазониевой соли в бромбензоле в присутствии ацетата натрия образуется смесь трех изомерных соединений формулы $C_{12}H_8O_2NBr$, в которой один из изомеров (**С**) является преобладающим. Определите структуру соединений **А–С**. Приведите схемы всех указанных реакций.

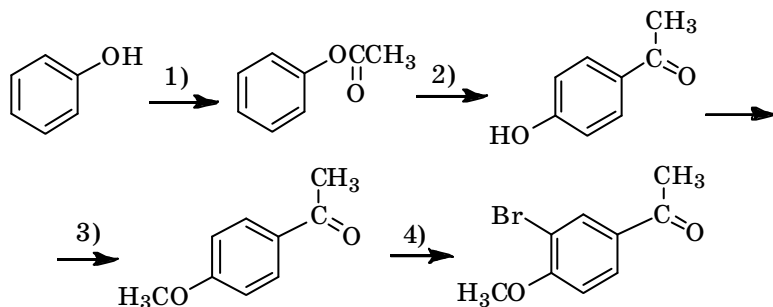
5.14. Определите строение азокрасителя $C_{12}H_8ON_2Cl_2$, который при обработке дитионитом натрия в щелочной среде превращается в смесь *n*-аминофенола и ариламина формулы $C_6H_5NCl_2$ (**А**). Последний при диазотировании нитритом натрия в соляной кислоте и последующей обработке хлоридом меди (**І**) дает соединение $C_6H_3Cl_3$ (**В**), которое при нитровании дает только одно моонитропроизводное. Определите строение соединений **А** и **В**. Приведите схемы всех указанных реакций.

5.15. Соль арендиазония $C_7H_7ON_2Cl$ (**А**) при взаимодействии с салициловой кислотой дает азокраситель $C_{14}H_{12}O_4N_2$ (**В**), который при обработке хлоридом олова (**ІІ**) в соляной кислоте и последующем подщелачивании превращается в смесь двух ариламинов, одним из которых является *p*-анизидин. Определите строение соединений **А** и **В**, приведите схемы реакций. Получите соль арендиазония **А**, исходя из фенола.

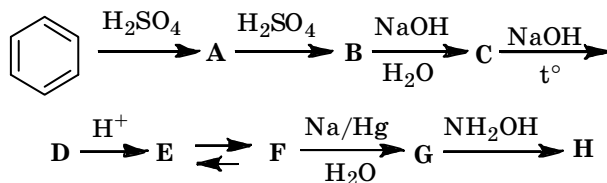
ФЕНОЛЫ И ХИНОНЫ

1. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

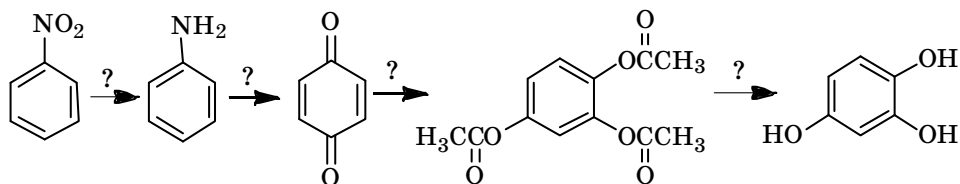
1.1. В схеме превращений укажите реагенты и условия проведения реакций. Укажите перегруппировку Фриса, приведите ее механизм.



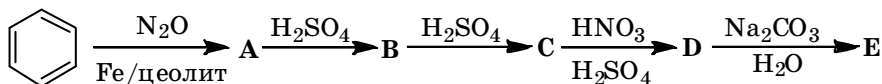
1.2. Осуществите последовательность реакций. Назовите продукт Е.



1.3. Осуществите превращения. Укажите, на какой стадии реализуется реакция 1,4-присоединения, приведите ее механизм.

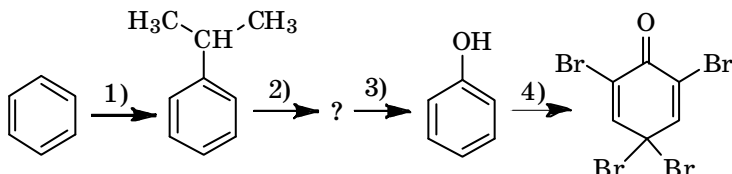


1.4. В схеме превращений укажите реагенты и условия проведения реакций:



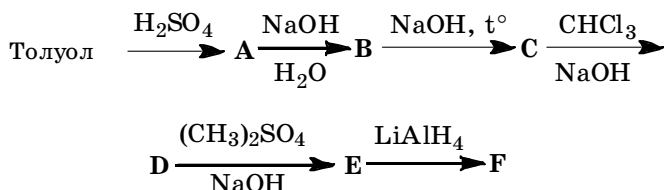
Укажите, на какой стадии реализуется *ipso*-замещение.

1.5. Осуществите превращения:

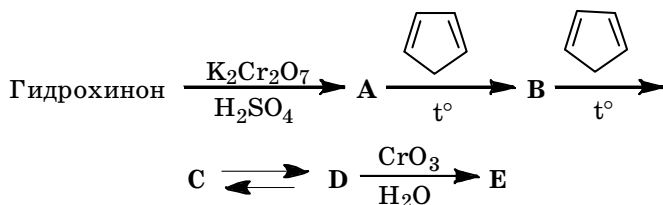


Укажите, на какой стадии образуется гидроперекись кумола, приведите механизм ее перегруппировки.

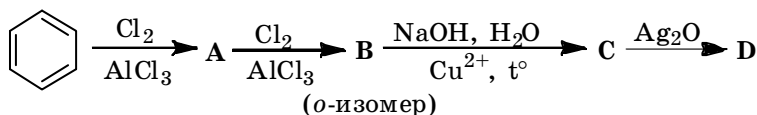
1.6. Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии происходит реакция Реймера — Тимана.



1.7. Осуществите превращения. Какая именная реакция происходит на стадиях превращений А в В и В в С?



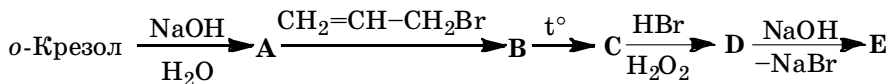
1.8. Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии реализуется нуклеофильное замещение.



1.9. Выполните схему превращений. Укажите реакцию Дильса — Альдера.

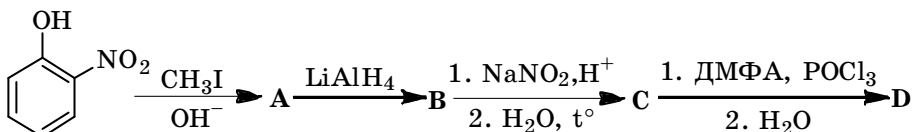


1.10. Выполните схему превращений:



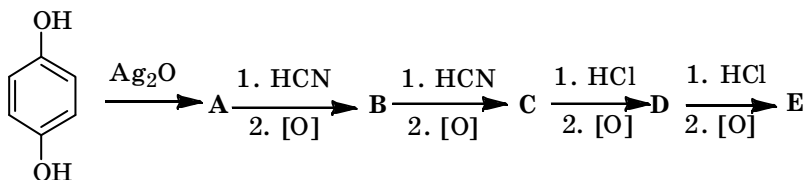
Укажите, на какой стадии происходит перегруппировка Клайзена, приведите ее механизм.

1.11. Выполните схему превращений:

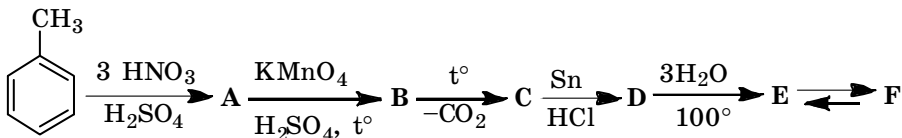


Укажите, на какой стадии происходит реакция Вильсмайера — Хаака.

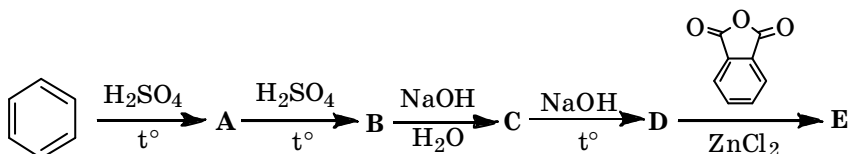
1.12. Выполните схему превращений. Приведите механизм реакции на стадии превращения А в В.



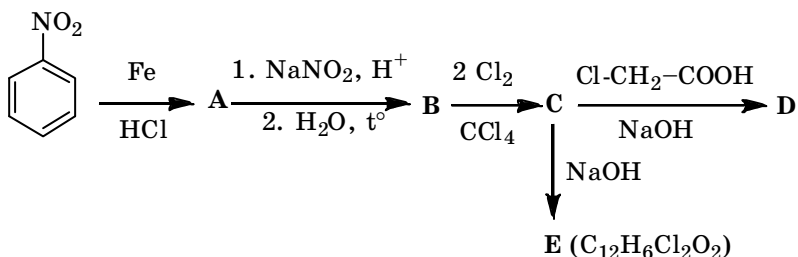
1.13. Осуществите превращение. Назовите продукт Е.



1.14. Осуществите превращение. Назовите продукт Е.



1.15. Осуществите превращение. Назовите продукт Е.



2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

2.1. Напишите схемы взаимодействия *n*-гидроксibenзильового спирта с указанными реагентами:

- | | |
|-----------------------|--|
| 1) Na; | 5) CH_3OH , H^+ ; |
| 2) NaOH; | 6) CH_3I , OH^- ; |
| 3) NaHCO_3 ; | 7) CH_3COOH , H^+ ; |
| 4) HBr; | 8) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, OH^- . |

2.2. Для каждой пары соединений приведите химическую реакцию, позволяющую отличить эти соединения:

- 1) *n*-крезол и бензиловый спирт;
- 2) анизол и *o*-крезол;
- 3) анизол и бензиловый спирт.

2.3. Для каждой пары соединений приведите химическую реакцию, позволяющую отличить эти соединения:

- 1) фенилацетат и *n*-гидроксиацетофенон;
- 2) фенол и бензойная кислота;
- 3) пикриновая кислота и фенол.

2.4. Приведите реакции окисления (если они возможны) бихроматом натрия в кислой среде для следующих соединений:

- | | |
|------------------------|------------------|
| 1) бензола; | 4) фенола; |
| 2) толуола; | 5) гидрохинона; |
| 3) бензилового спирта; | 6) пирокатехина. |

2.5. Сравните реакционную способность фенола и бензола в реакциях электрофильного замещения:

1) приведите условия бромирования, нитрования и сульфирования фенола и бензола;

2) укажите какое из перечисленных выше соединений взаимодействует с фенилдиазонием, формальдегидом в кислой и щелочной среде, $\text{CO}_2 + \text{NaOH}$, $\text{CHCl}_3 + \text{NaOH}$.

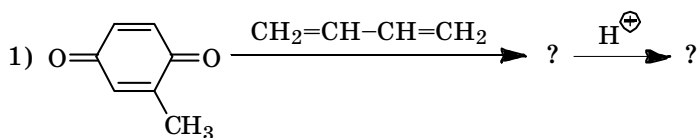
2.6. Приведите реакции, протекающие между *n*-аминофенолом и следующими реагентами:

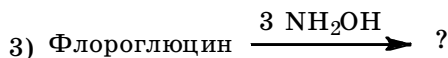
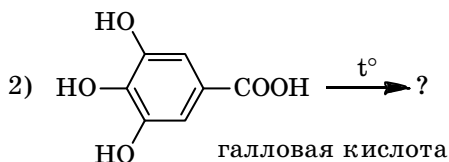
- | | |
|----------------------------|---|
| 1) NaOH; | 4) CH_3COCl ; |
| 2) HCl; | 5) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, OH^- . |
| 3) CH_3I ; | |

2.7. Приведите реакции, протекающие между *n*-аминофенолом и следующими реагентами:

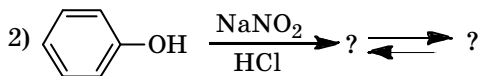
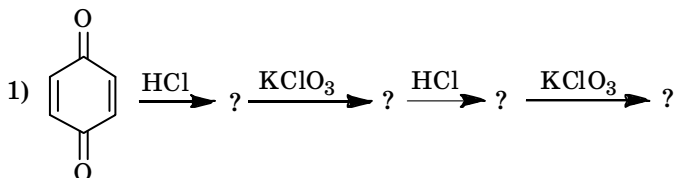
- | | |
|---|---|
| 1) CrO_3 , H_2O ; | 3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ (NaOH); |
| 2) HNO_3 , H_2SO_4 ; | 4) CO_2 , NaOH . |

2.8. Напишите реакции, назовите продукты:

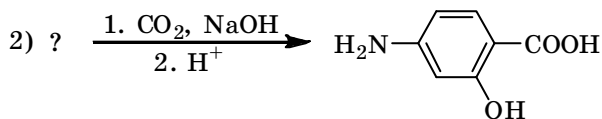
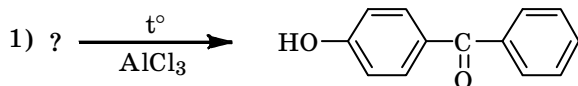




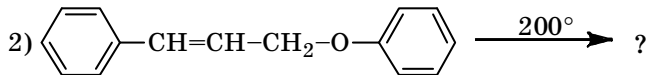
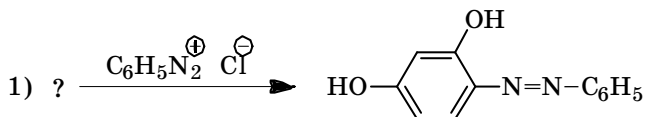
2.9. Напишите реакции, назовите продукты:



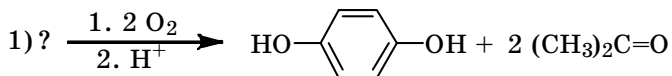
2.10. Проставьте структуру исходного соединения в следующих превращениях:

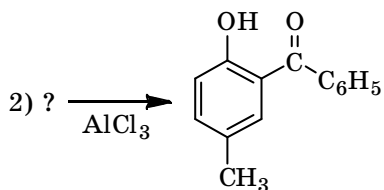


2.11. Укажите структуры недостающих соединений в следующих превращениях:

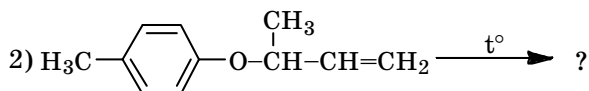
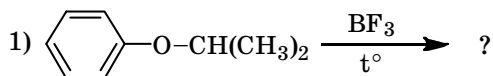


2.12. Укажите структуры исходных соединений в следующих превращениях:

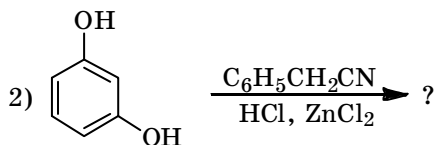
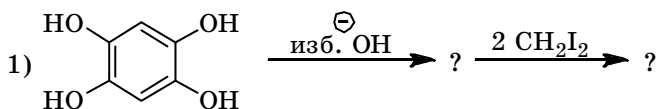




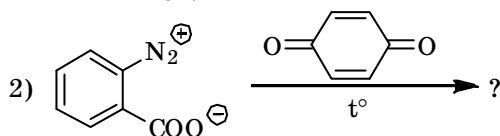
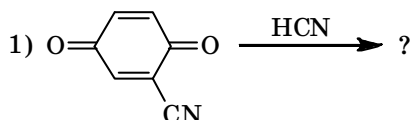
2.13. Закончите уравнения реакций, назовите продукты:



2.14. Закончите уравнения реакций, назовите продукты:



2.15. Закончите уравнения реакций, назовите продукты:



3.

СИНТЕЗЫ С УЧАСТИЕМ ФЕНОЛОВ И ХИНОНОВ

3.1. Из фенола получите:

- 1) циклогексанол;
- 2) циклогексанон;
- 3) адипиновую кислоту.

3.2. Получите из бензола:

- 1) *n*-нитроанизол;
- 2) *m*-бромфенол;
- 3) 3-ацетил-4-гидрокситолуол.

3.3. Исходя из хлорбензола, напишите схемы получения:

- 1) 2,4-динитрофенола;
- 2) пирокатехина;
- 3) салициловой кислоты.

3.4. Исходя из фенола, получите:

- 1) хлоранил;
- 2) *p*-ацетиланизол;
- 3) фенолфталеин.

3.5. Напишите схемы получения из нитробензола:

- 1) *p*-аминофенола;
- 2) *p*-аминосалициловой кислоты;
- 3) салицилового альдегида.

3.6. Получите из резорцина:

- 1) 4-этил-1,3-дигидроксibenзол;
- 2) 1,3-циклогександион;
- 3) 1,3-диацетил-4,6-дигидроксibenзол.

3.7. Напишите реакции, с помощью которых можно осуществить превращение бензохинона в:

- 1) *p*-нитрозофенол;
- 2) 1,2,4-тригидроксibenзол;
- 3) 1,4-дигидроксинафталин.

3.8. Получите из кумола:

- 1) пикриновую кислоту;
- 2) 2,4,4,6-тетрабромциклогексадиен;
- 3) 2,3-дихлоргидрохинон.

3.9. Превратите *o*-крезол в:

- 1) 2-гидрокси-5-хлорбензальдегид;
- 2) 2-гидрокси-5-ацетилбензойную кислоту;
- 3) 2-аллил-6-метилфенол.

3.10. Получите из фенола:

- 1) *p*-аллиланизол (анисовое масло);
- 2) *p*-этоксиацетанилид (фенацетин);
- 3) 2,4-дихлорфеноксиуксусную кислоту (гербицид «2,4-Д»).

3.11. Исходя из бензола, спланируйте синтезы:

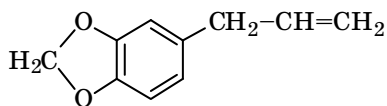
- 1) 4-гидроксиазобензол-4'-карбоновой кислоты;
- 2) *p*-гидроксиацетофенона;
- 3) ацетилсалициловой кислоты (аспирина).

3.12. Как из фенола получить:

- 1) *N*-метил-*p*-аминофенол (метол);
- 2) *p*-аминофенол (родинол);
- 3) 2,4-диаминофенол (амидол).

3.13. Получите из анизола:

- 1) *o*-метоксифенол (гваякол);
- 2) *p*-аллиланизол (эстрагол);
- 3) 4-аллил-1,2-метилендиоксибензол (сафрол).



3.14. Из нитробензола получите:

- 1) бензохинон-1,4;
- 2) диметилвый эфир гидрохинона;
- 3) салициловый альдегид.

3.15. Спланируйте органический синтез из анилина:

- 1) бензохинона-1,4;
- 2) 1,2,4-тригидроксibenзола;
- 3) фенолфталеина.

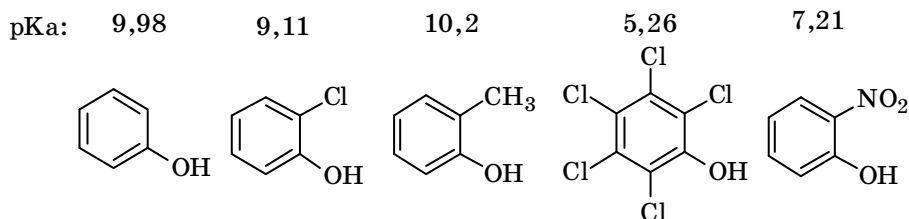
4.

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

4.1. Сравните по легкости расщепления под действием HI следующие эфиры фенолов:

- 1) аллиловый эфир;
- 2) дифениловый эфир;
- 3) *трет*-бутиловый эфир;
- 4) анизол.

4.2. Сравните кислотность следующих фенолов, дайте объяснения:



4.3. Расположите следующие фенолы по возрастанию кислотности:

- 1) пикриновая кислота;
- 2) *n*-аминофенол;
- 3) *m*-нитрофенол;
- 4) *n*-нитрофенол;
- 5) фенол;
- 6) *n*-крезол.

4.4. Расположите следующие фенолы по возрастающей реакционной способности в реакции ацилирования уксусным ангидридом:

- 1) фенол;
- 2) *n*-крезол;
- 3) *n*-нитрофенол;
- 4) 2,6-диметилфенол;
- 5) пикриновая кислота.

4.5. Объясните изменение величин нормальных потенциалов E_0 для следующих хинонов:

	E_0 , В		E_0 , В
Бензохинон-1,4	0,79	Антрахинон-1,4	0,40
Нафтохинон-1,4	0,47	Антрахинон-9,10	0,15

4.6. Расположите следующие хиноны в ряд по возрастанию их окислительных свойств:

- 1) цианбензохинон-1,4;
- 2) 1,4-бензохинон;
- 3) метоксибензохинон-1,4;
- 4) тетрахлорбензохинон-1,4 (хлоранил).

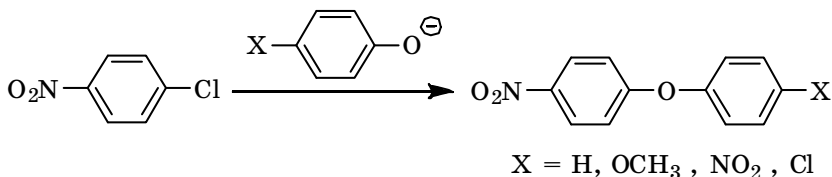
4.7. Расположите приведенные ниже соединения в порядке возрастания скорости их взаимодействия с электрофильными реагентами:

- 1) фенол;
- 2) *o*-метоксифенол;
- 3) *o*-крезол;
- 4) *o*-хлорфенол;
- 5) пирокатехин.

4.8. Расположите по убыванию кислотности:

- 1) бензиловый спирт;
- 2) фенол;
- 3) угольную кислоту;
- 4) бензолсульфокислоту.

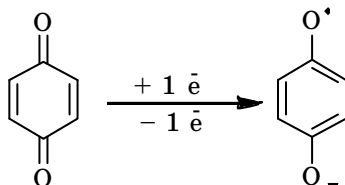
4.9. Объясните, почему скорость образования *p*-нитродифениловых эфиров изменяется в зависимости от природы используемого фенолята в такой последовательности: $-\text{OCH}_3 > -\text{H} > -\text{Cl} > -\text{NO}_2$?



4.10. Объясните изменение величины нормального потенциала E_0 в ряду следующих хинонов:

	$E_0, \text{В}$
Бензохинон-1,2	0,79
Нафтохинон-1,2	0,56
Антрахинон-1,2	0,49

4.11. Электрохимическое восстановление хинонов протекает через стадию образования семихинонов (ион-радикалов).



Подкисление раствора вызывает диспропорционирование радикалов, приводящее к образованию хинона и гидрохинона. Объясните механизм этого превращения.

4.12. Расположите перечисленные ниже хиноны в порядке возрастания величины нормального потенциала E_0 :

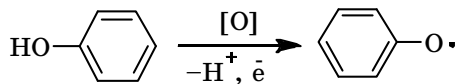
- 1) *p*-бензохинон;
- 2) 4,4'-дифенохинон;
- 3) *цис*-2,2-дифенохинон;
- 4) 9,10-антрахинон;
- 5) 1,4-нафтохинон.

Примите во внимание различия в степени стабилизации хинонов и гидрохинонов с учетом пространственных факторов.

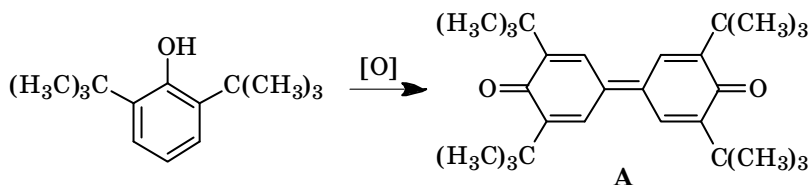
4.13. Сравните реакционную способность гидрохинона, резорцина и пирокатехина в условиях реакции Кольбе. В каком положении будет преимущественно происходить монозамещение?

4.14. *О*- и *п*-нитрофенолы существенно различаются по летучести. Почему? Будут ли наблюдаться такие различия для *о*- и *п*-гидроксibenзойных кислот, *о*- и *п*-цианфенолов и *о*- и *п*-метокси-бензальдегидов?

4.15. Окисление фенола на воздухе начинается с образования фенокси-радикала, который может затем димеризоваться или диспропорционировать.



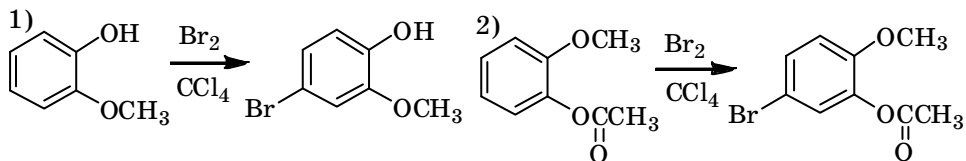
Дальнейшее развитие событий зависит от характера заместителей в ароматическом кольце. Так, 2,6-ди-*трет*-бутилфенокси-радикал превращается в ярко красный продукт **A**. Предложите возможный механизм образования этого соединения.



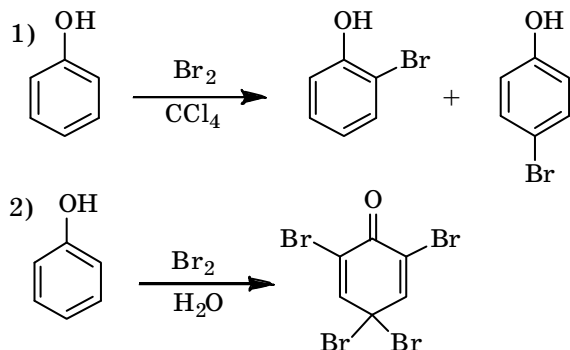
Объясните, почему 2,4,6-ди-*трет*-бутилфенокси-радикал не претерпевает подобных превращений.

5. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ФЕНОЛОВ И ХИНОНОВ

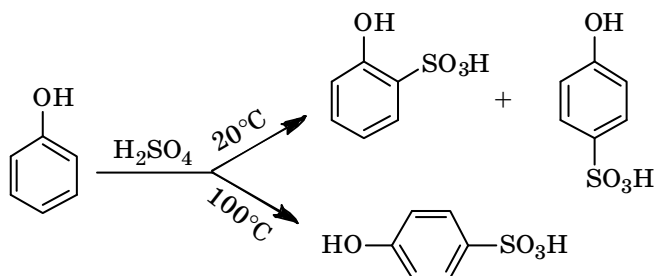
5.1. Предложите свои объяснения, основанные на знании механизмов реакций, следующим фактам:



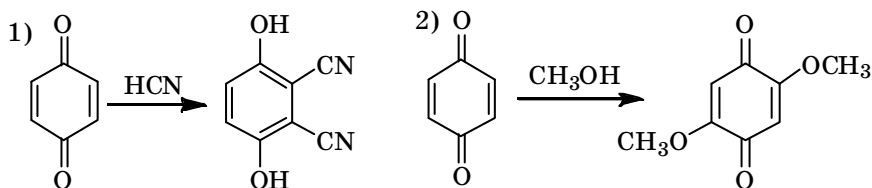
5.2. Объясните различия в протекании реакций бромирования:



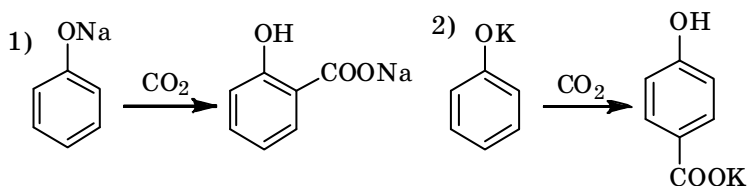
5.3. Чем обусловлены различия при сульфировании фенола:



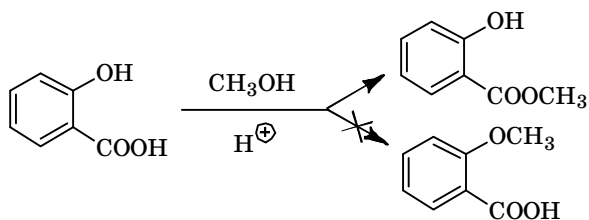
5.4. Дайте объяснения, основанные на знании механизмов реакций, следующим фактам:



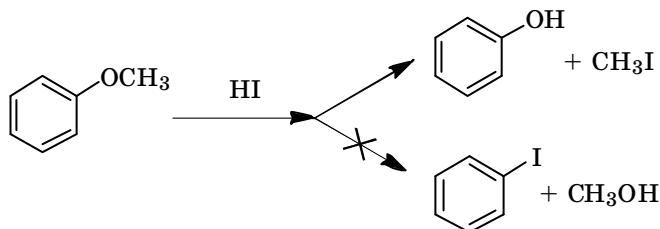
5.5. Объясните различия:



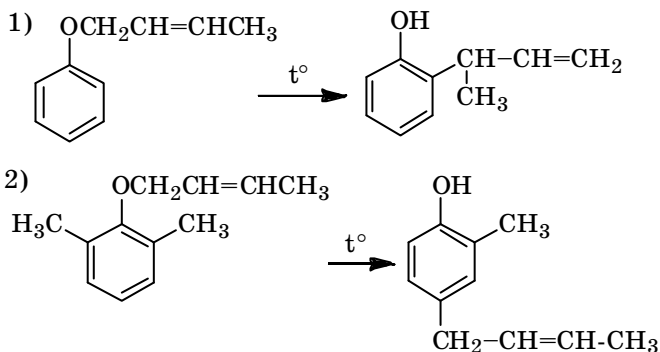
5.6. Дайте объяснения, основанные на знании механизмов реакций, следующим фактам:



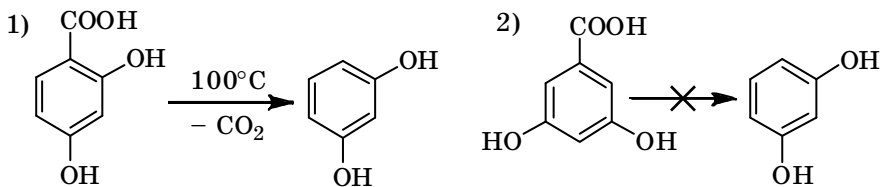
5.7. Дайте объяснения, основанные на знании механизмов реакций, следующим фактам:



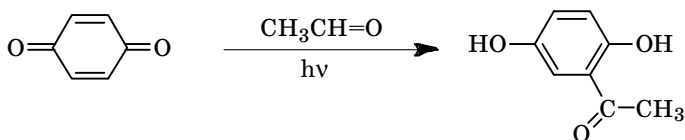
5.8. Объясните различия в протекании реакций:



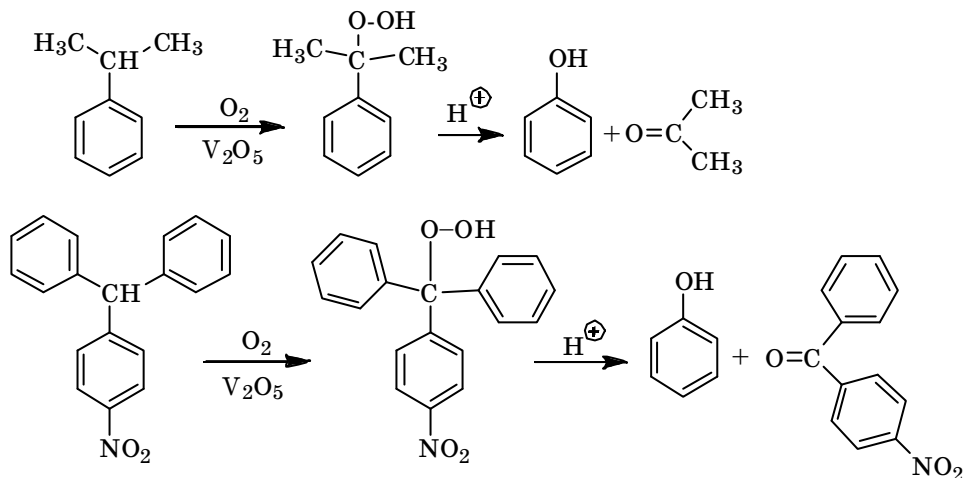
5.9. Дайте объяснения, основанные на знании механизмов реакций, следующим фактам:



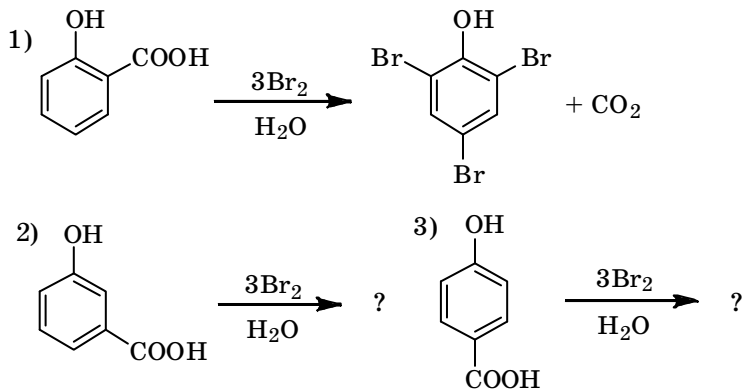
5.10. Предложите механизм для протекания реакции (на солнечном свете):



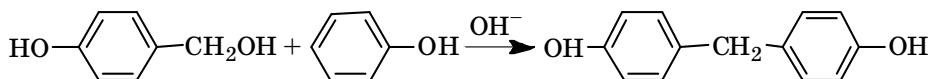
5.11. Разложение гидроперекиси кумола кислотой приводит к образованию фенола и ацетона (кумольный способ получения фенола — реакция Удриса — Сергеева). Разложение гидроперекиси *n*-нитрофенилдифенилметана приводит к фенолу и *n*-нитробензофенону. Почему в этой реакции не получился *n*-нитрофенол?



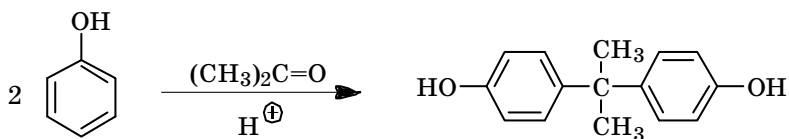
5.12. При обработке салициловой кислоты избытком брома в водном растворе она легко образует трибромфенол. Можно ли ожидать, что *m*- и *p*-гидроксibenзойные кислоты будут реагировать подобным образом?



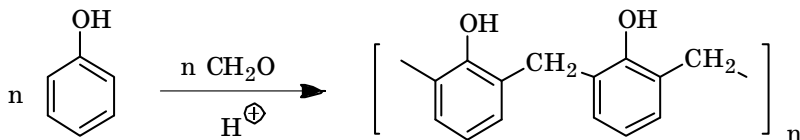
5.13. Рассмотрите механизм конденсации *n*-гидроксibenзильового спирта с фенолом в щелочной среде.



5.14. Рассмотрите механизм нижеприведенной реакции конденсации. Почему не происходит реакция поликонденсации?



5.15. Рассмотрите механизм реакции поликонденсации. Что образуется, если взять *o*-крезол и уксусный альдегид?



6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ

6.1. Определите структуру соединения состава $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, которое при обработке оксидом серебра превращается в бензохинон-1,2, а при взаимодействии с иодистым метиленом в щелочном растворе превращается в бициклическое соединение состава $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$.

6.2. Определите структуру соединения состава $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, которое при взаимодействии с гидросиламином превращается в диоксим ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$), а при взаимодействии с эквимольным количеством водорода над никелевым катализатором — в циклогександион-1,3.

6.3. Определите структуру соединения состава $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2$, которое не растворяется в водном растворе NaOH , а после нагревания с AlCl_3 изомеризуется, превращаясь в соединение, растворимое в водном растворе щелочи, которое дает иодоформную реакцию, образуя при этом 4-гидрокси-2-метилбензойную кислоту.

6.4. Определите структуру соединения $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$, которое дает окрашивание с FeCl_3 , вступает в реакцию «серебряного зеркала», превращаясь в соединение $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, а при бромировании (Br_2 в CCl_4) образует только одно монобромпроизводное.

6.5. Определите структуру соединения $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, которое при взаимодействии с эквимольным количеством гидросиламина превращается в соединение $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, последнее может быть получено при нитровании фенола.

6.6. Определите структуру соединения состава $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, которое при нагревании с AlCl_3 превращается в изомерное соединение, последнее после обработки щелочным раствором брома образует *n*-гидроксibenзойную кислоту.

6.7. Определите структуру соединения состава $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$, которое обесцвечивает бромную воду, а при нагревании изомеризуется в 3-(2-гидрокси-3-метилфенил)-бутен-1.

6.8. Определите структуру соединения состава $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$, которое обесцвечивает бромную воду, а при нагревании превращается в 2,6-диметил-4-аллилфенол.

6.9. Вещество $C_7H_6ClNO_3$ после восстановления до соединения C_7H_8ClNO и дезаминирования превращается в *n*-хлоранизол. Если же исходное вещество нагреть с водным раствором щелочи и подкислить, то получится соединение $C_7H_7NO_4$, которое легко перегоняется с водяным паром. Установите строение всех упомянутых в задаче соединений.

6.10. Установите строение соединения $C_7H_6O_3$, которое растворяется в содовом растворе с выделением CO_2 , дает цветную реакцию с $FeCl_3$, а при кипячении с уксусным ангидридом образует ацетилсалициловую кислоту.

6.11. Определите структуру соединения состава C_6H_7NO , которое растворяется и в кислотах, и щелочах, а при карбоксилировании (синтез Кольбе) образует *n*-аминосалициловую кислоту.

6.12. Определите структуру соединения $C_6H_4O_2$, которое при взаимодействии с бутадиеном-1,3 образует аддукт состава $C_{10}H_{10}O_2$, последний — после изомеризации и дегидрирования может быть превращен в 1,4-дигидроксинафталин.

6.13. Определите структуру соединения $C_7H_6O_3$, которое при взаимодействии с диметилсульфатом в щелочном растворе образует вещество $C_9H_{10}O_3$, а при нагревании с метанолом в присутствии кислоты превращается в метиловый эфир 3-гидроксibenзойной кислоты.

6.14. Установите структуру соединения $C_6H_2Br_4O$, которое образуется при обработке фенола бромной водой, а при нагревании с водным раствором щелочи превращается в 2,6-дибромбензохинон-1,4.

6.15. Определите структуру полициклического соединения, легко растворимого в щелочах (при этом появляется малиновое окрашивание, которое при добавлении избытка щелочи исчезает). Состав соединения $C_{20}H_{14}O_4$, а в ИК-спектре его присутствуют полосы групп $-C=O$ и $-OH$.

АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

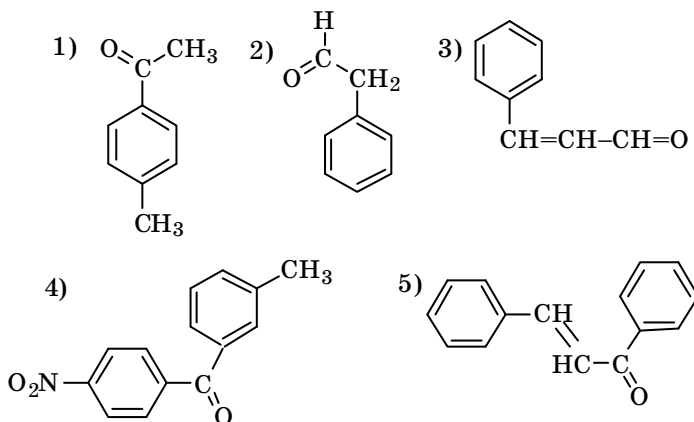
1. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

1.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) коричный альдегид (β -фенилпропеновый альдегид);
- 2) 4-формилбензолсульфокислота;
- 3) 2,2-дифенилпропаналь;
- 4) бензил (1,2-дифенилэтандион);
- 5) ацетофенон (метилфенилкетон).

1.2. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических карбонильных соединений состава C_8H_8O , назовите их.

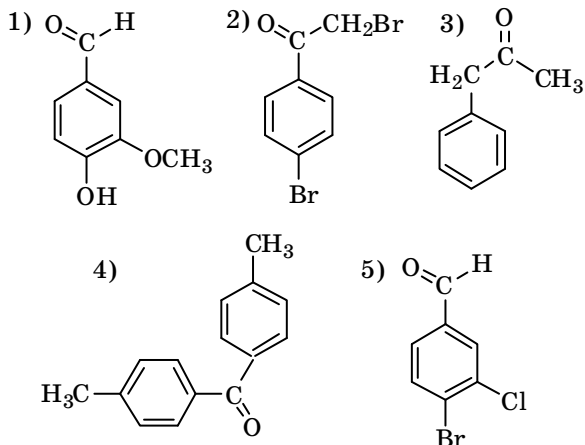
1.3. Назовите карбонильные соединения:



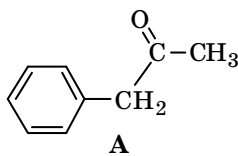
1.4. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) *n*-толуиловый альдегид;
- 2) фталевый альдегид;
- 3) *n*-толилфенилкетон;
- 4) *m*-нитроацетофенон;
- 5) *o*-винилбензальдегид.

1.5. Назовите карбонильные соединения, структуры которых приведены ниже:



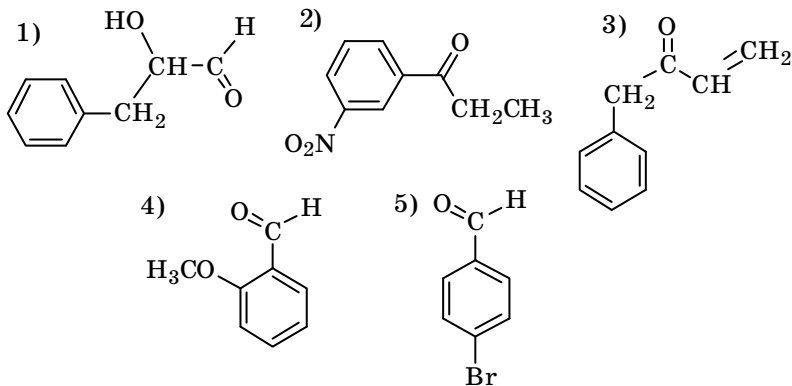
1.6. Для приведенного ниже соединения **A** напишите структуры четырех изомерных ароматических карбонильных соединений: два кетона и два альдегида. Назовите все соединения.



1.7. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) фенилацетальдегид;
- 2) метилбензилкетон;
- 3) *p*-нитрофенилмезитилкетон;
- 4) *m*-нитробензофенон;
- 5) α -окси- α -фенилпропаналь.

1.8. Дайте названия карбонильным соединениям, структуры которых приведены ниже:



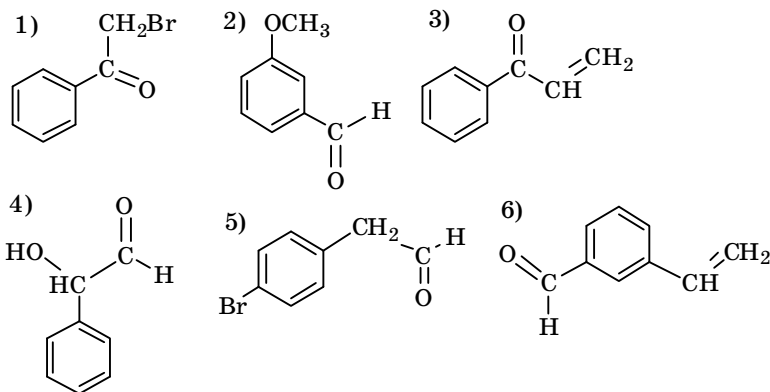
1.9. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) бензальацетон (4-фенилбутен-3-он-2);
- 2) бензоин;
- 3) коричный альдегид;
- 4) халкон (фенилстирилкетон);
- 5) салициловый альдегид (о-гидроксibenзальдегид).

1.10. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) анисовый альдегид (*n*-метоксибензальдегид);
- 2) протокатеховый альдегид (3,4-дигидроксibenзальдегид);
- 3) ванилин (4-гидрокси-3-метокси-бензальдегид);
- 4) пиперональ (3,4-метилендиоксибензальдегид);
- 5) *n*-нитроацетофенон.

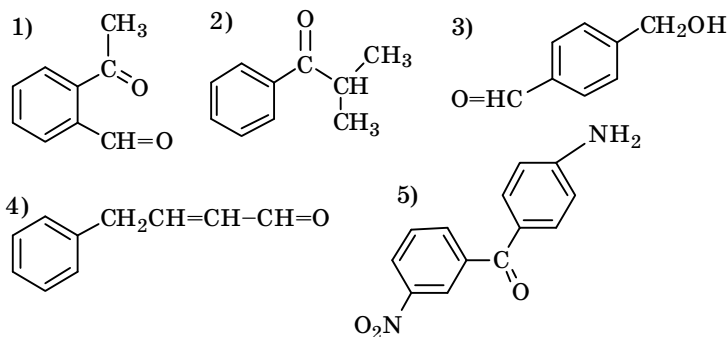
1.11. Назовите приведенные ниже соединения, укажите среди них пары изомеров:



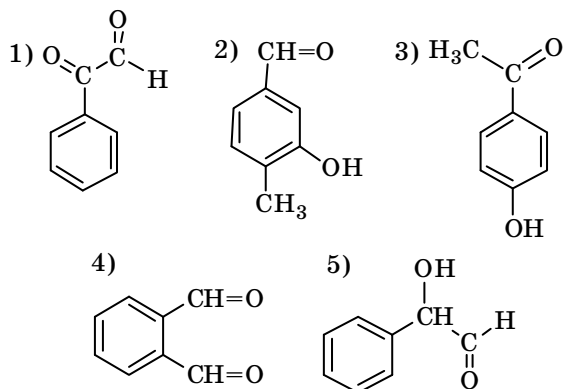
1.12. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) 3-фенил-2-бутанон;
- 2) бис(*n*-толил)кетон;
- 3) салициловый альдегид;
- 4) фталевый альдегид;
- 5) *m*-бромацетофенон.

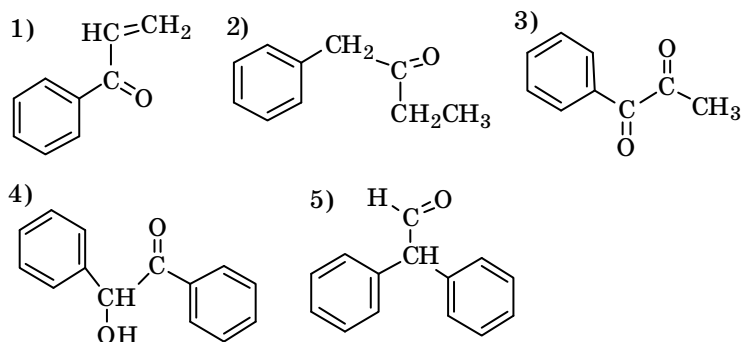
1.13. Дайте названия карбонильным соединениям, структуры которых приведены ниже:



1.14. Дайте названия карбонильным соединениям, структуры которых приведены ниже:



1.15. Дайте названия карбонильным соединениям, структуры которых приведены ниже:



2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

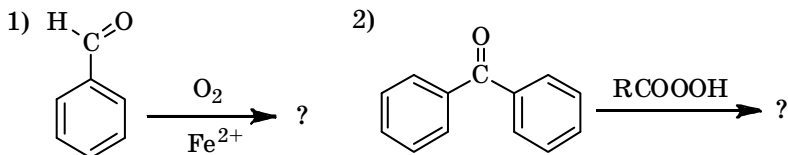
2.1.

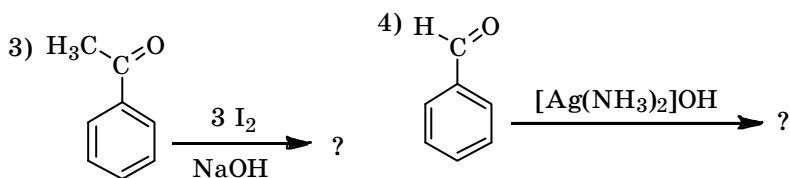
а) Проставьте недостающие реагенты в схеме превращений:

толуол → *n*-бромтолуол → *n*-бромбензилидендибромид → *n*-бромбензальдегид → 1-гидрокси-1-(*n*-бромфенил)этан.

Укажите стадию, на которой происходит нуклеофильное присоединение (A_N), приведите его механизм.

б) Закончите уравнения реакций:





Укажите реакцию Байера — Виллигера, приведите ее механизм.

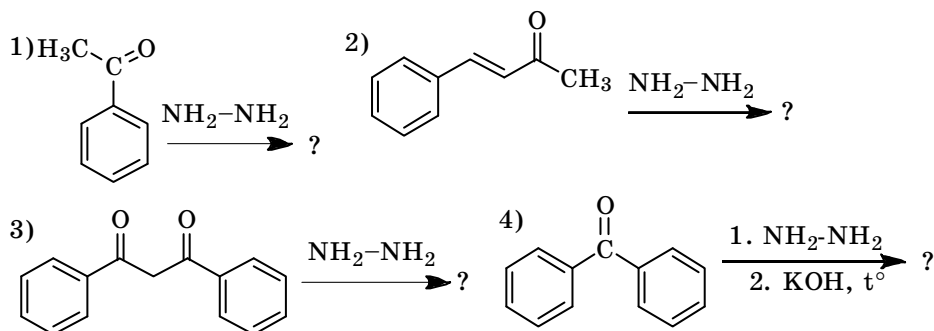
2.2.

а) Проставьте недостающие реагенты в схеме превращений:

фенол → салициловый альдегид → *o*-метоксибензальдегид → гидразон *o*-метоксибензальдегида → *o*-метокситолуол.

Укажите стадию, на которой происходит реакция Реймера — Тимана.

б) Закончите уравнения реакций:



Укажите реакцию Кижнера — Вольфа, приведите ее механизм.

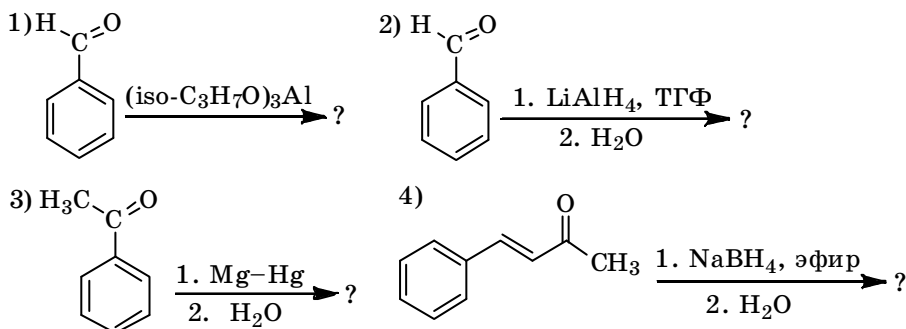
2.3.

а) Проставьте недостающие реагенты в схеме превращений:

толуол → бензальдегид → стирол → 1-бром-2-фенилэтан → 2-фенилэтанол → фенилэтаналь → фенилуксусная кислота.

Укажите стадию, на которой происходит реакция Виттига.

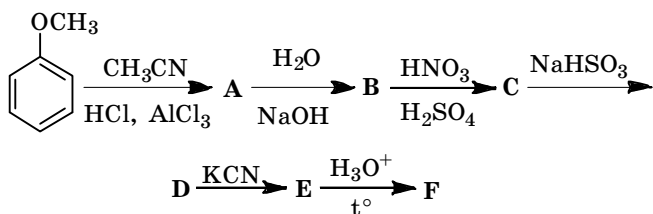
б) Закончите уравнения реакций:



Укажите реакцию восстановления по Меервейну — Понндорфу — Верлею, приведите ее механизм.

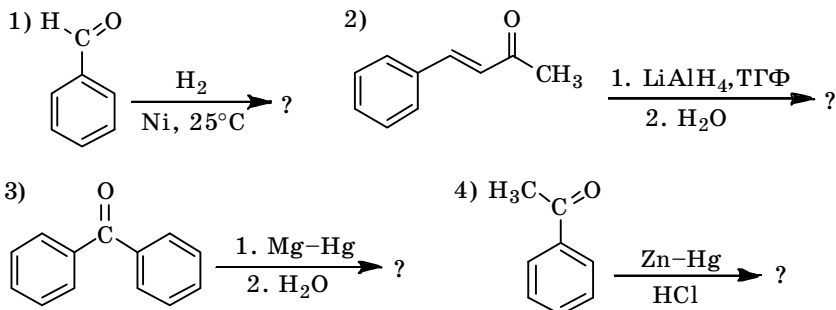
2.4.

а) Выполните схему превращений:



Укажите, на какой стадии происходит реакция Губена — Геша.

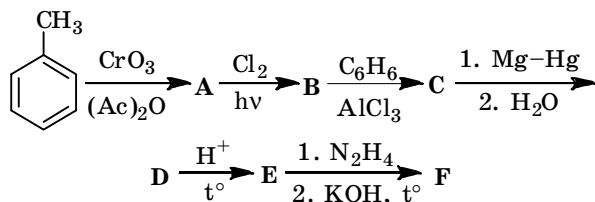
б) Закончите уравнения реакций:



Укажите реакцию пинаконового восстановления, приведите ее механизм.

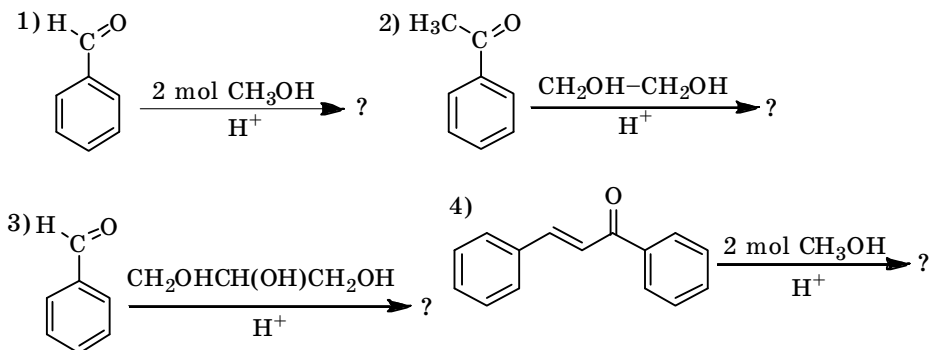
2.5.

а) Выполните схему превращений:



Укажите, на какой стадии происходит пинаколиновая перегруппировка, приведите ее механизм.

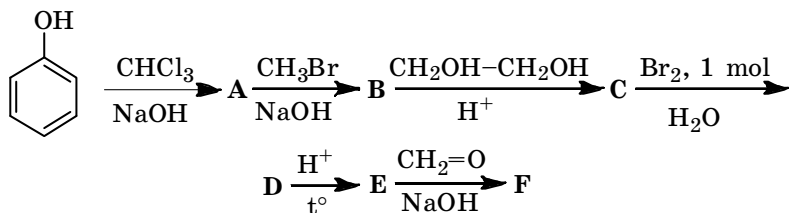
б) Закончите уравнения реакций:



Объясните, какой тип соединений образуется в этих реакциях, с какой целью используется реакция карбонильных соединений со спиртами.

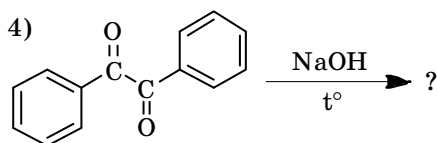
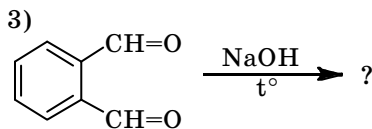
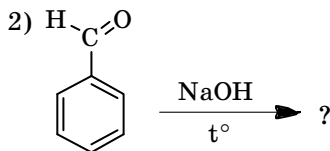
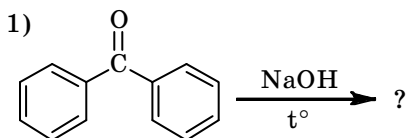
2.6.

а) Выполните схему превращений:



Укажите, на какой стадии происходит реакция Канницзаро.

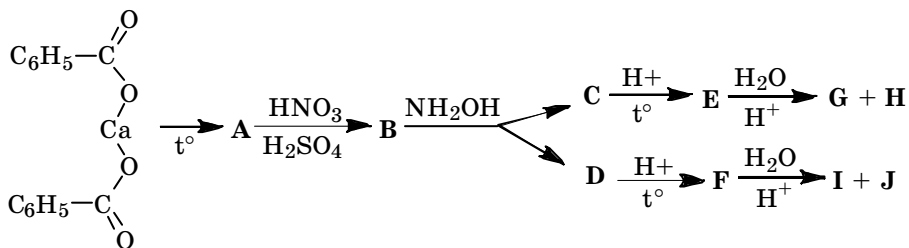
б) Закончите уравнения реакций:



Укажите бензильную перегруппировку, приведите ее механизм.

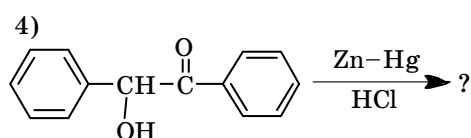
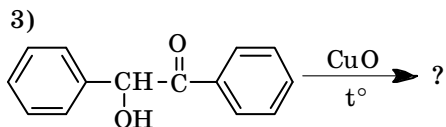
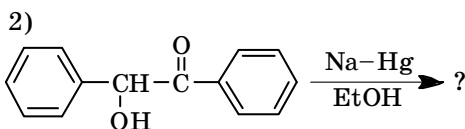
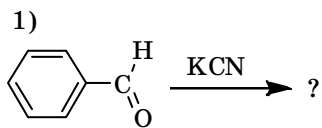
2.7.

а) Выполните схему превращений:



Укажите, на какой стадии происходит перегруппировка Бекмана.

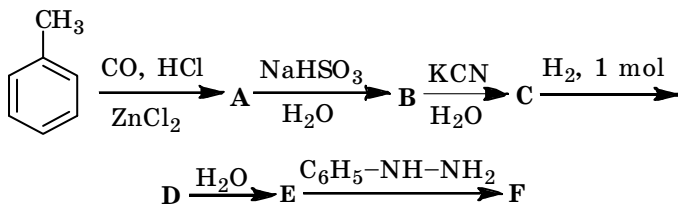
б) Закончите уравнения реакций:



Укажите бензоиновую конденсацию, приведите ее механизм.

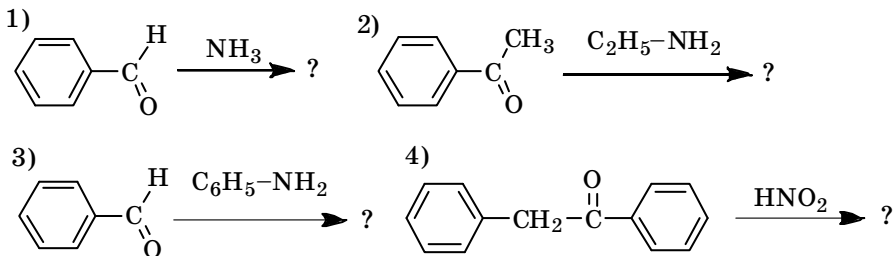
2.8.

а) Выполните схему превращений:



Укажите, на какой стадии происходит реакция Гаттермана — Коха, приведите ее механизм.

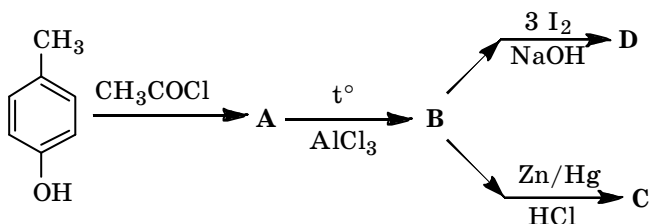
б) Закончите уравнения реакций:



Укажите реакции, в которых продуктами являются основания Шиффа.

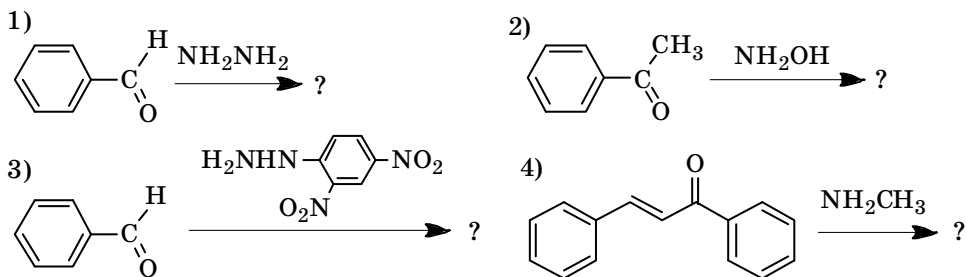
2.9.

а) Выполните схему превращений:



Укажите стадию, на которой происходит перегруппировка Фриса, приведите ее механизм.

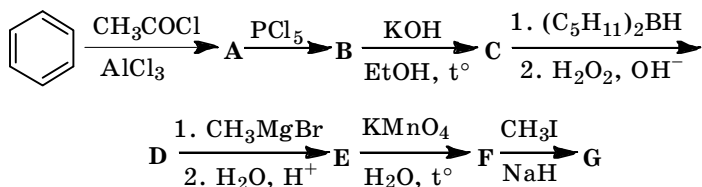
б) Закончите уравнения реакций:



Укажите реакцию, которая используется для распознавания карбонильных соединений.

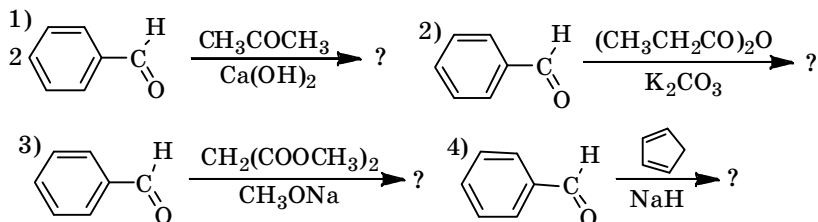
2.10.

а) Выполните схему превращений:



Укажите стадию, на которой происходит реакция алкилирования карбонильного соединения.

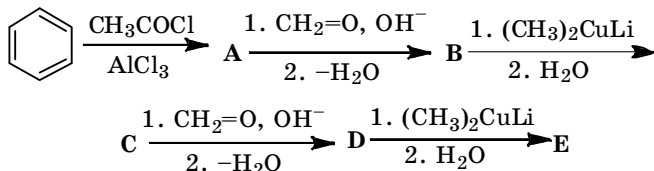
б) Закончите уравнения реакций:



Укажите реакцию Перкина, приведите ее механизм.

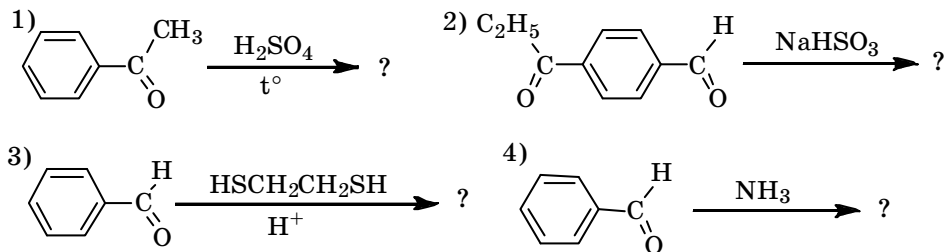
2.11.

а) Выполните схему превращений:



Укажите стадии, на которых происходит альдольно-кетоновая конденсация.

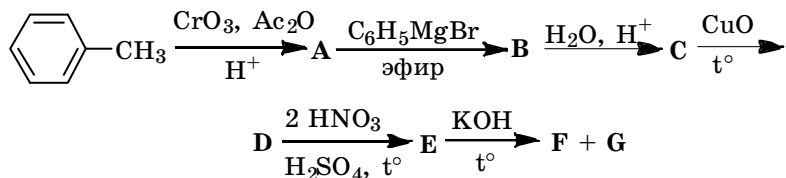
б) Закончите уравнения реакций:



Укажите реакцию, которая используется для выделения карбонильных соединений из смеси с другими органическими соединениями, приведите ее механизм.

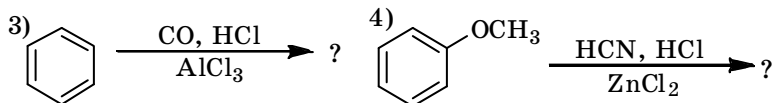
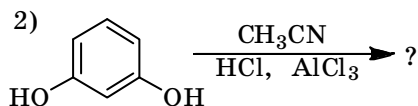
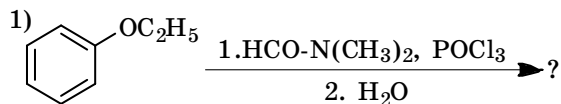
2.12.

а) Выполните схему превращений:



Приведите механизм превращения соединения Е в продукты F и G.

б) Закончите уравнения реакций:



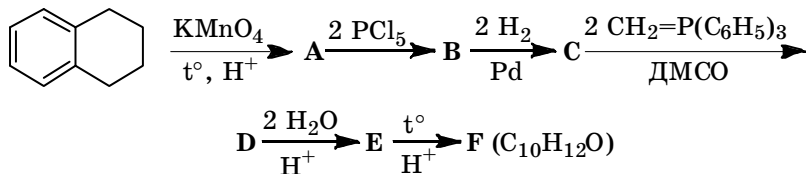
Укажите реакции:

- 1) Гаттермана — Коха;
- 2) Губена — Геша;
- 3) Гаттермана;
- 4) Вильсмайера — Хаака.

Обсудите ограничения их синтетического применения.

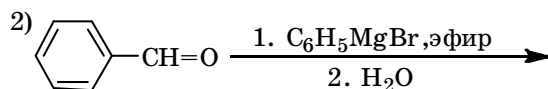
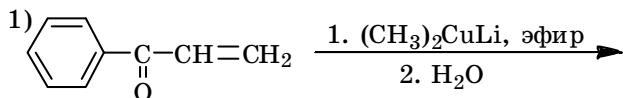
2.13.

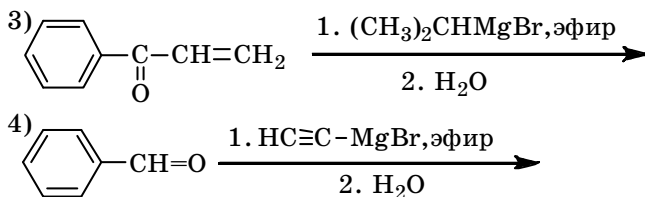
а) Выполните схему превращений:



Укажите стадию, на которой происходит реакция Виттига, приведите ее механизм.

б) Закончите уравнения реакций:

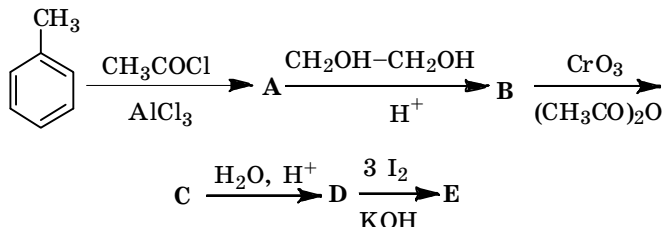




Рассмотрите механизм реакции 3.

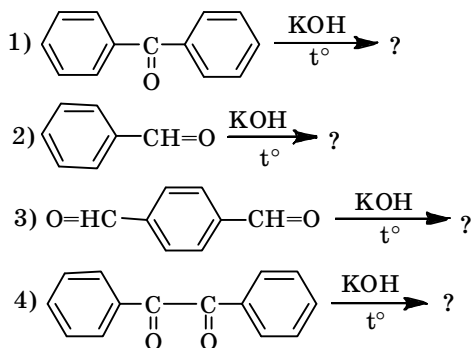
2.14.

а) Выполните схему превращений:



Укажите стадию, на которой происходит галоформное расщепление, приведите его механизм.

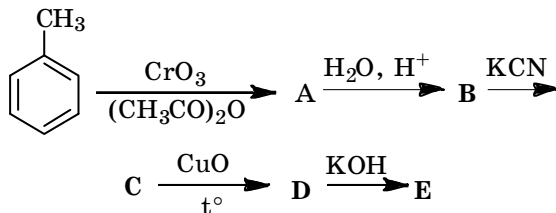
б) Закончите уравнения реакций:



Укажите реакцию Канниццаро, приведите ее механизм.

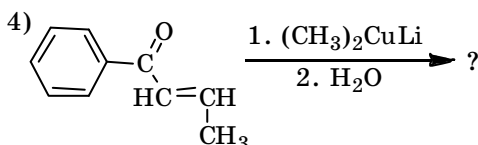
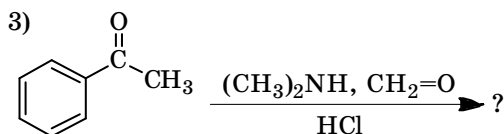
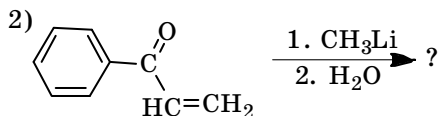
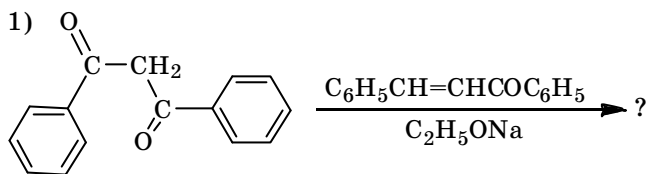
2.15.

а) Выполните схему превращений:



Укажите, на какой стадии происходит бензоиновая конденсация, приведите ее механизм.

б) Закончите уравнения реакций:



Укажите реакцию Манниха, приведите ее механизм.

3.

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

3.1. Расположите приведенные ниже карбонильные соединения по убывающей реакционной способности к нуклеофильному присоединению, аргументируйте свой ответ:

- 1) ацетофенон;
- 2) бензофенон;
- 3) бензальдегид;
- 4) *n*-хлорбензальдегид;
- 5) *n*-нитробензальдегид.

3.2. Расположите приведенные ниже карбонильные соединения по убывающей реакционной способности к нуклеофильному присоединению, аргументируйте свой ответ:

- 1) *n*-хлорбензальдегид;
- 2) *n*-толуиловый альдегид;
- 3) *n*-метоксибензальдегид;
- 4) *n*-нитробензальдегид;
- 5) бензальдегид.

3.3. Расположите приведенные ниже карбонильные соединения по убывающей реакционной способности к электрофильному замещению, аргументируйте свой ответ:

- 1) бензальдегид;
- 2) ацетофенон;
- 3) *n*-нитробензальдегид;
- 4) *n*-метоксибензальдегид;
- 5) *n*-хлорбензальдегид.

3.4. Напишите структурные формулы карбонильных соединений, отличающихся следующими особенностями:

- 1) кетона, не дающего бисульфитного производного;
- 2) замещенного в кольце кетона, который невозможно получить ацилированием по Фриделю — Крафтсу;
- 3) кетона, образующего иодоформ при действии иода в щелочной среде;
- 4) кетона, для оксима которого нет стереоизомеров;
- 5) альдегида, для которого невозможна бензоиновая конденсация (без другого альдегида).

3.5. Приведите реакции, с помощью которых можно разделить следующие соединения:

- 1) бензальдегид и бензиловый спирт;
- 2) *n*-толуиловый альдегид и *n*-толуиловую кислоту;
- 3) *n*-гидроксиацетофенон и *n*-метоксиацетофенон;
- 4) салициловый альдегид и ацетилсалициловую кислоту.

3.6. Расположите приведенные ниже соединения в ряд по возрастающей активности карбонильной группы в реакциях нуклеофильного присоединения:

- 1) бензальдегид;
- 2) ацетофенон;
- 3) *n*-хлорбензальдегид;
- 4) *n*-метоксиацетофенон;
- 5) 2,4-динитробензальдегид.

Аргументируйте свой ответ. Для соединения 2 напишите механизм реакции с синильной кислотой.

3.7. Укажите карбонильные соединения, для которых возможна кето-енольная таутомерия, приведите енольные формы, расположите соединения по возрастающей склонности к енолизации:

- 1) дибензилкетон;
- 2) ацетофенон;
- 3) бензофенон;
- 4) фенилуксусный альдегид;
- 5) бензил.

3.8. Расположите следующие альдегиды и кетоны в ряд по возрастанию реакционной способности в реакциях нуклеофильного присоединения:

- 1) метилбензилкетон;
- 2) бензофенон;
- 3) димезитилкетон;
- 4) бензальдегид;
- 4) ацетофенон.

Аргументируйте свой ответ. Учтите не только электронные, но и стерические факторы.

3.9. Укажите карбонильные соединения, способные вступать в альдольно-кетоновую конденсацию в качестве:

- а) метиленовой компоненты;
- б) карбонильной компоненты;
- в) метиленовой и карбонильной компоненты:
- 1) метилстирилкетон;
- 2) коричный альдегид;
- 3) ацетофенон;
- 4) бензальдегид;
- 5) фенилбензилкетон;
- 6) бензофенон.

Приведите пример механизма «смешанной» конденсации.

3.10. Охарактеризуйте влияние заместителей в бензольном кольце на способность ароматических альдегидов вступать в реакцию бензоиновой конденсации. Напишите механизм реакции «перекрестной» бензоиновой конденсации *n*-метоксибензальдегида и *n*-нитробензальдегида.

3.11. Охарактеризуйте влияние заместителей в бензольном кольце на способность ароматических альдегидов вступать в реакцию Канниццаро. Напишите основные продукты «перекрестной» реакции Канниццаро бензальдегида и *n*-нитробензальдегида.

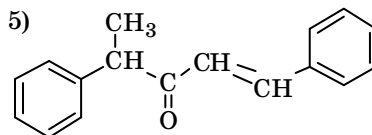
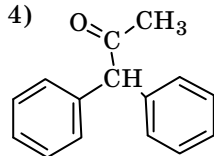
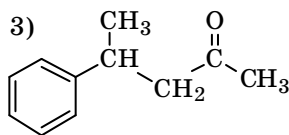
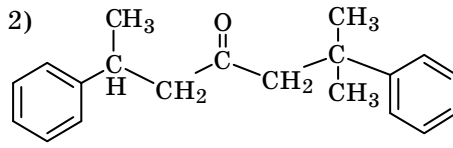
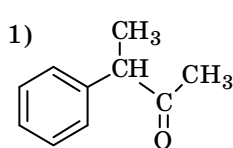
3.12. Приведите реакции, с помощью которых можно различить следующие пары соединений:

- 1) салициловый альдегид и бензальдегид;
- 2) ацетофенон и этилфенилкетон;
- 3) бензофенон и бензальдегид;
- 4) коричный альдегид и бензальдегид;
- 5) стирилфенилкетон и коричный альдегид.

3.13. Расположите в ряд увеличения кислотности следующие СН-кислоты:

- 1) фенилбензилкетон;
- 2) дибензоилметан;
- 3) фенилпропилкетон;
- 4) дифенилэтаналь;
- 5) ацетофенон.

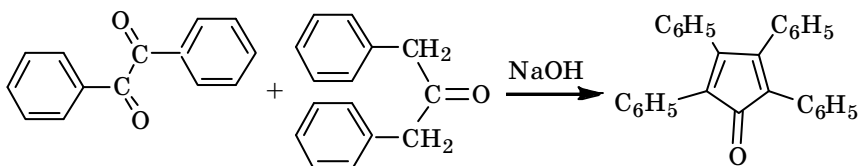
3.14. Укажите, какие из следующих соединений будут подвергаться изомеризации в этаноле в присутствии этилата натрия:



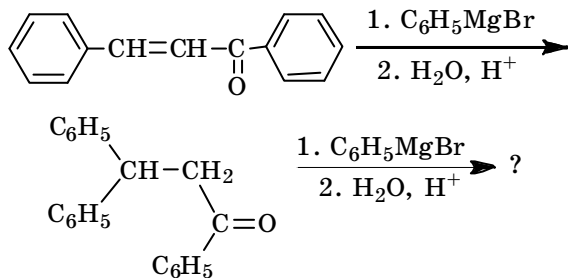
3.15. Оптически активный *втор*-бутилфенилкетон при действии разбавленной кислоты превращается в оптически неактивную форму. В присутствии брома с той же скоростью образуется α -бром-*втор*-бутилфенилкетон. Предложите механизм, объясняющий эти факты.

4. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

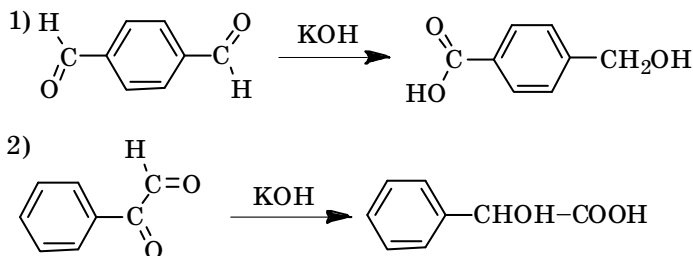
4.1. В результате взаимодействия бензила с дибензилкетонем в присутствии щелочи образуется тетрафенилциклопентадиенон. Предложите возможный механизм этой реакции.



4.2. При взаимодействии фенилмагниибромида с фенилстирилкетонем и последующем гидролизе образуется β, β -бис(фенил)-этилфенилкетон. Представьте механизм образования этого продукта, напишите структуру продукта, образующегося при его взаимодействии с фенилмагниибромидом.

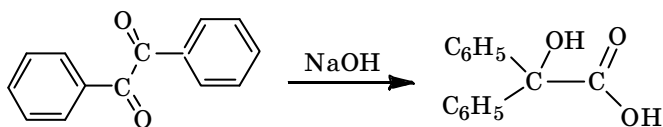


4.3. Предложите механизм образования продуктов, структуры которых приведены ниже. Как называется эта реакция?

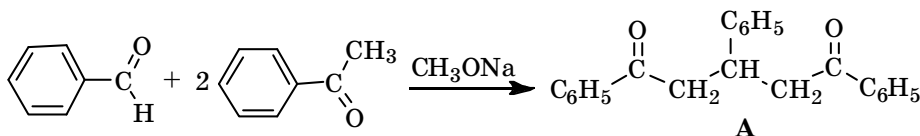


4.4. Бензил в присутствии щелочи претерпевает бензильную перегруппировку. Рассмотрите ее механизм, сравните его с механизмом реакции из 4.3.

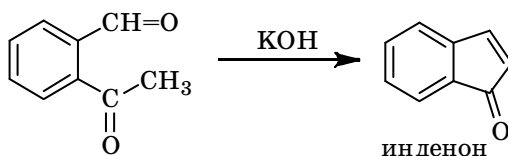
Отметьте сходство и различия этих реакций. Каким будет результат перегруппировки, если использовать спиртовой раствор щелочи?



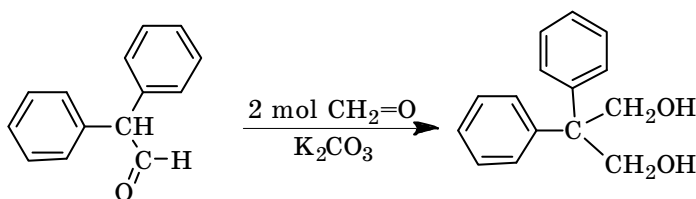
4.5. Предложите механизм образования дикетона **A** при взаимодействии бензальдегида с ацетофеноном (в соотношении 1:2) в присутствии основания.



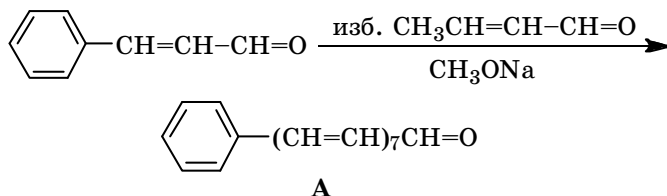
4.6. *o*-Ацетилбензальдегид под действием основного катализатора превращается в инденон. Предложите механизм этого превращения.



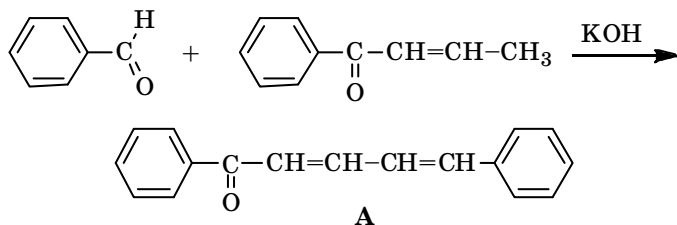
4.7. Напишите для приведенной ниже реакции промежуточные стадии, показав возможный механизм превращений.



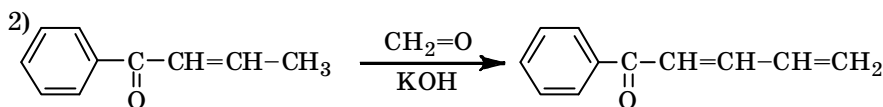
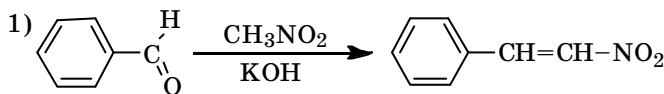
4.8. При взаимодействии коричневого альдегида с избытком кротонового альдегида в присутствии основания образуется полиеновый альдегид **A**. Представьте механизм реакции. В каком соотношении следует взять реагенты, чтобы получить соединение **A**?



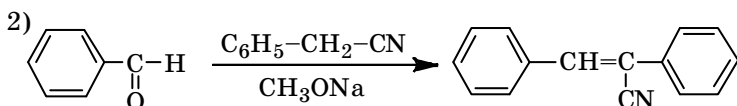
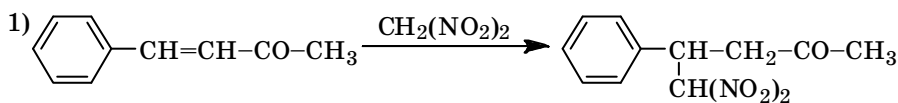
4.9. Объясните образование кетона **A** при взаимодействии бензальдегида с пропенилфенилкетонам в присутствии щелочи.



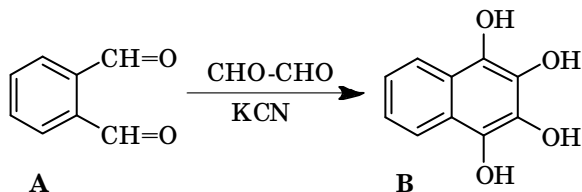
4.10. Предложите возможный механизм следующих реакций. Отметьте сходство и различия.



4.11. Предложите возможный механизм следующих реакций. Отметьте сходство и различия.



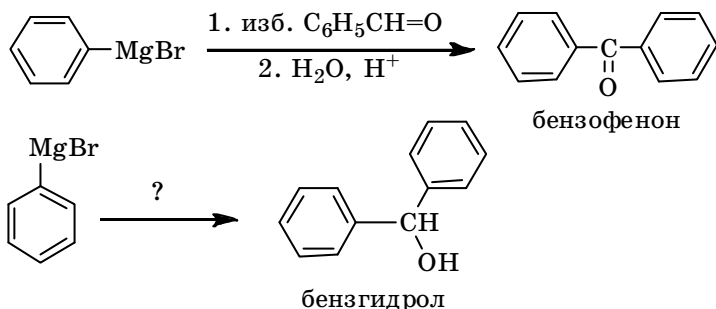
4.12. В результате взаимодействия диальдегида **A** с глиоксалем в присутствии цианида калия образуется изонафтазарин **B**. Предложите механизм этого превращения, рассматривая его как «двойную» бензоиновую конденсацию.



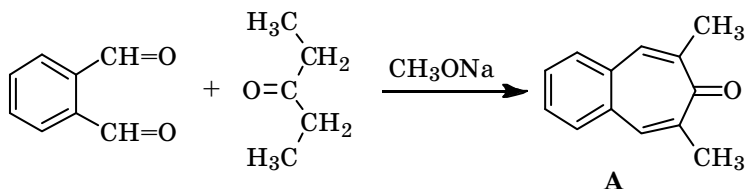
4.13. Для ароматических альдегидов характерна бензоиновая конденсация, происходящая под действием цианида калия. Рассмотрите механизм этой реакции на примере *n*-толуилового альдегида. Какой продукт образуется в результате смешанной конденсации *n*-нитробензальдегида и *n*-метоксибензальдегида?

4.14. При взаимодействии бромистого фенилмагния с избытком бензальдегида в качестве основного продукта образуется бензофенон. Предложите

возможный механизм его образования. Как следует изменить условия синтеза, чтобы получить в качестве основного продукта бензгидрол?



4.15. Предложите механизм, объясняющий образование кетона **A** при взаимодействии фталевого альдегида с диэтилкетонам в присутствии основания.



5.

ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

5.1. Предложите пути синтеза:

- 1) фенилуксусного альдегида из ацетофенона;
- 2) ацетофенона из фенилуксусного альдегида;
- 3) 2,4-динитроацетофенона из бензола;
- 4) *n*-метоксибензальдегида из бензола.

5.2. Какие соединения (в качестве метиленовой и карбонильной компонент) могут быть использованы для получения следующих соединений:

- 1) винилфенилкетона;
- 2) фенилстирилкетона;
- 3) коричневого альдегида;
- 4) халкона (фенилстирилкетона).

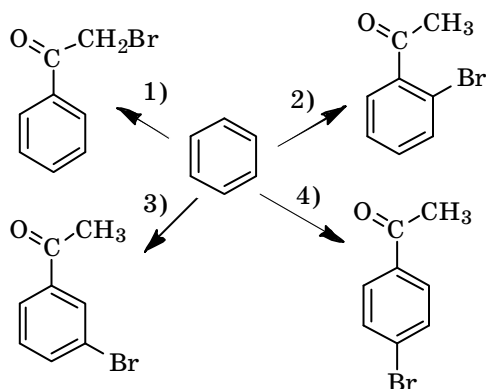
5.3. Предложите путь синтеза из бензола следующих соединений:

- 1) *n*-нитробензофенона;
- 2) *m*-нитробензофенона;
- 3) *m*-бромбензила;
- 4) *n*-*N,N*-диметиламинобензальдегида.

5.4. Каким путем можно синтезировать из бензола следующие соединения?

- 1) бензиловую кислоту;
- 2) миндальную кислоту;
- 3) *n,n'*-динитробензоин;
- 4) 4-гидроксиметилбензойную кислоту.

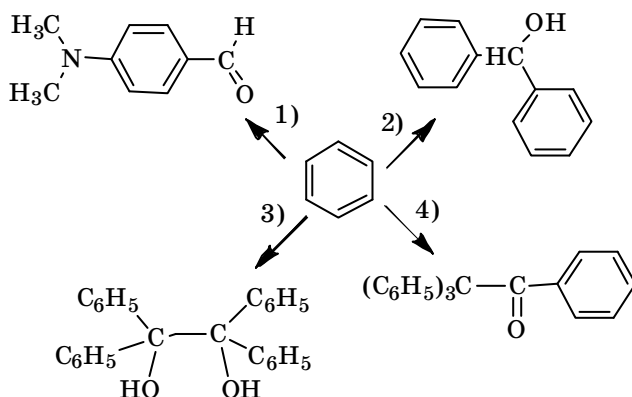
5.5. Предложите пути синтеза бромзамещенных ацетофенонов из бензола:



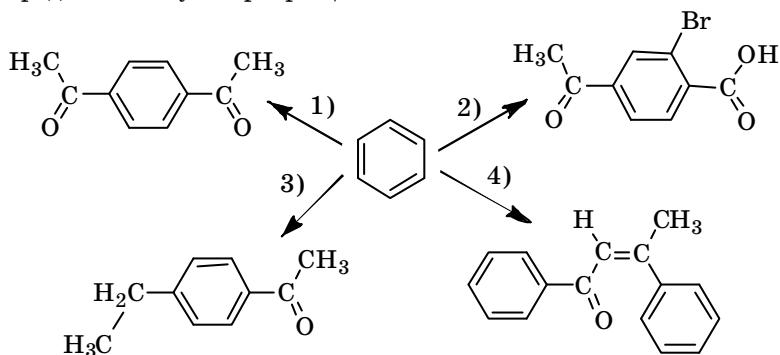
5.6. Имея в распоряжении бензальдегид и уксусный альдегид, предложите пути синтеза следующих соединений:

- 1) гидрокоричного альдегида;
- 2) γ -фенилкротоновой кислоты;
- 3) этилстирил кетона;
- 4) 3-бром-3-(*m*-бромфенил)пропаналя.

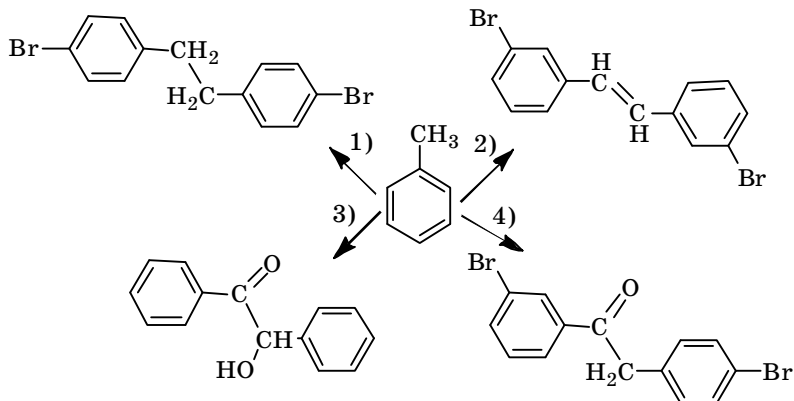
5.7. Предложите пути превращения бензола:



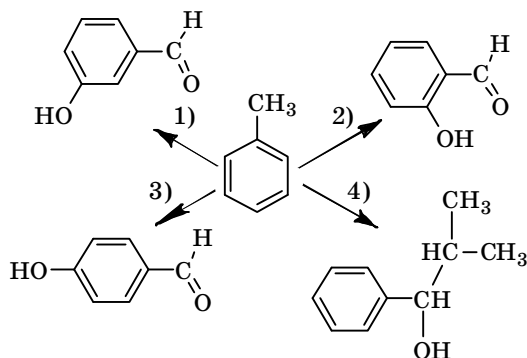
5.8. Предложите пути превращения бензола:



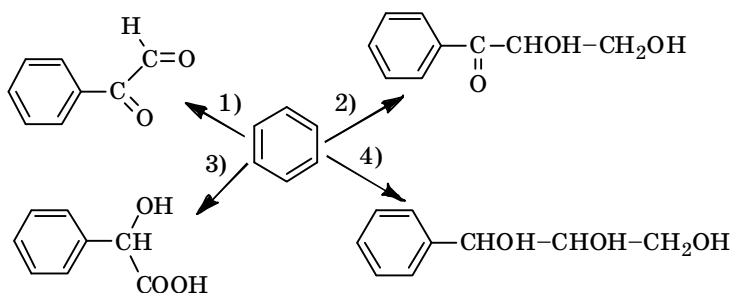
5.9. Исходя из толуола, получите следующие соединения:



5.10. Исходя из толуола, получите следующие соединения:



5.11. Предложите пути превращения бензола:



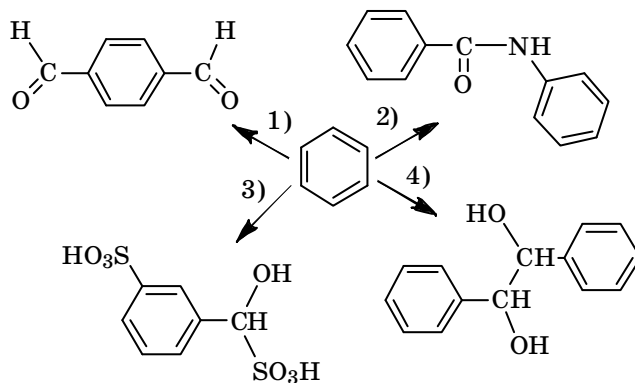
5.12. Укажите все стадии синтеза следующих соединений, используя в качестве исходного вещества ацетофенон:

- 1) 2-фенилбутанола-2;
- 2) 3-нитро-4'-этилбензофенона;
- 3) дифенилметилкарбинола;
- 4) α-окси-α-фенилпропионовой кислоты.

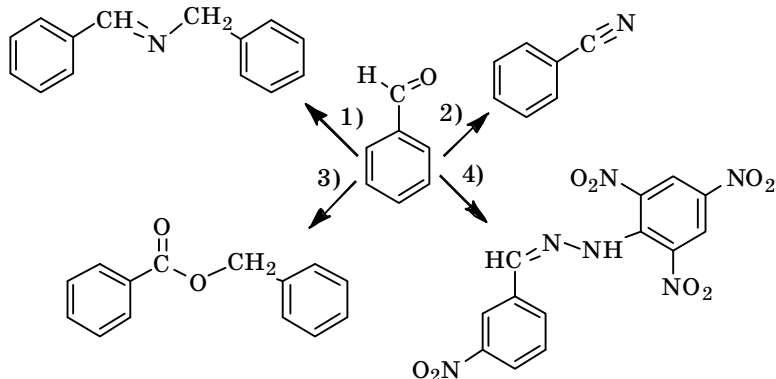
5.13. Укажите все стадии синтеза следующих соединений, используя в качестве исходных веществ бензол или толуол:

- 1) ди(*n*-нитрофенил)кетон;
- 2) 3-нитро-4'-метилбензофенона;
- 3) пропил-*n*-толилкетона;
- 4) *m*-нитростирол.

5.14. Укажите все стадии синтеза следующих соединений, используя в качестве исходных веществ бензол или толуол:



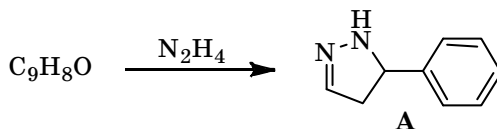
5.15. Предложите пути превращения бензальдегида:



6.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

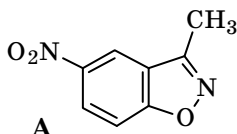
6.1. Установите строение соединения состава C_9H_8O , если оно обесцвечивает бромную воду, дает реакцию «серебряного зеркала», а при взаимодействии с гидразином превращается в гетероциклическое соединение **A**.



6.2. Установите структуру соединения состава $C_{13}H_9ClO$, если известно, что оно взаимодействует с гидроксиламином, превращаясь в смесь двух изомерных оксимов **A** и **B** состава $C_{13}H_{10}ClNO$, а при нагревании с кислотой, а затем с концентрированной щелочью из оксима **A** образуется соль бензойной кислоты и *m*-хлоранилин. Какие соединения образуются из оксима **B**? Каково пространственное строение оксимов **A** и **B**?

6.3. Предложите структуру соединения состава $C_{10}H_{10}O$, которое обесцвечивает бромную воду, дает иодоформную реакцию и может быть получено при взаимодействии ацетона с бензальдегидом в присутствии алкоголята натрия.

6.4. Определите структуру оксима состава $C_8H_7BrN_2O_3$, который образуется при действии гидроксиламина на замещенный ацетофенон и при нагревании со щелочью превращается в гетероциклическое соединение **A**.



6.5. Определите структуру соединения состава $C_{13}H_{10}O$, которое взаимодействует с гидроксиламином, образуя единственный продукт состава $C_{13}H_{11}NO$. Последний, при обработке кислотой, изомеризуется, образуя *N*-фениламид бензойной кислоты.

6.6. Определите структуру оксима, образующегося при взаимодействии замещенного ацетофенона с гидроксиламином, если после перегруппировки Бекмана он превращается в *N*-(*n*-нитрофенил)ацетамид.

6.7. Определите строение вещества $C_7H_4ClNO_2$, которое образует оксим и фенилгидразон, а при окислении дает 3-хлор-4-нитробензойную кислоту.

6.8. Установите строение ароматического соединения, которое не дает реакции «серебряного зеркала», не подвергается галоформному расщеплению, а при взаимодействии с гидразином превращается в гидразон, который при восстановлении по Кижнеру — Вольфу превращается в *n*-пропилбензол.

6.9. Определите структуру соединения состава $C_{14}H_{10}O_2$, которое не дает реакции «серебряного зеркала», а при взаимодействии с гидроксиламином превращается в диоксим, который может существовать в трех стереоизомерных формах. Предложите способ получения этого соединения из бензальдегида.

6.10. Какова структура соединения состава $C_9H_{10}O$, если оно не изменяется при действии спиртового раствора цианистого калия, а при действии иода в щелочном растворе образует иодоформ и *n*-толуиловую кислоту.

6.11. Определите структуру соединения $C_8H_8O_2$, которое растворяется в водном растворе щелочи, реагирует с бромной водой, образуя монобромзамещенное производное, может быть синтезировано по реакции Реймера — Тимана, а при восстановлении по Клемменсену превращается в 2,4-диметилфенол.

6.12. Определите структуру соединения, являющегося продуктом восстановления бензальдегида амальгамой натрия в кислоте. При нагревании в кислой среде данное соединение изомеризуется в соединение $C_{14}H_{12}O$, которое дает реакцию «серебряного зеркала».

6.13. Определите структуру соединения состава $C_9H_{10}O_2$, которое растворяется в водном растворе щелочи, обнаруживает иодоформную реакцию и может быть получено по реакции Фриса из *m*-толилацетата.

6.14. При взаимодействии коричневого альдегида с метилмагниййодидом образуется соединение **A** ($C_{10}H_{12}O$), которое обесцвечивает бромную воду, а при действии оксида марганца превращается в 4-фенилбутен-3-он-2. Взаимодействие с метилмагниййодидом в присутствии каталитических количеств $CuBr$ приводит к изомерному продукту **B** ($C_{10}H_{12}O$), не обесцвечивающему бромную воду и дающему реакцию «серебряного зеркала». Приведите структуры этих соединений и схемы всех указанных реакций.

6.15. Взаимодействие бензальдегида с ацетофеноном при температуре не выше $30^\circ C$ в присутствии основания приводит к образованию бензальацетофенона, однако при повышении температуры и избытке ацетофенона образуется соединение состава $C_{23}H_{20}O_2$. Предложите структуру этого соединения и механизм его образования.

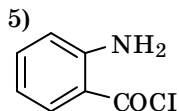
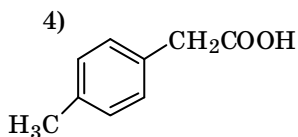
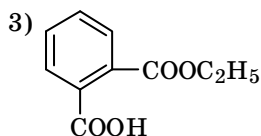
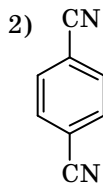
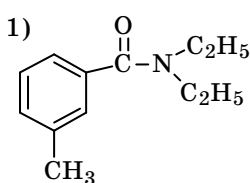
АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

1. НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

1.1. Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 1) *m*-толуиловая кислота;
- 2) фенилуксусная кислота;
- 3) салициловая кислота;
- 4) бензоилхлорид.

1.2. Напишите названия кислот и их функциональных производных, структуры которых приведены ниже:

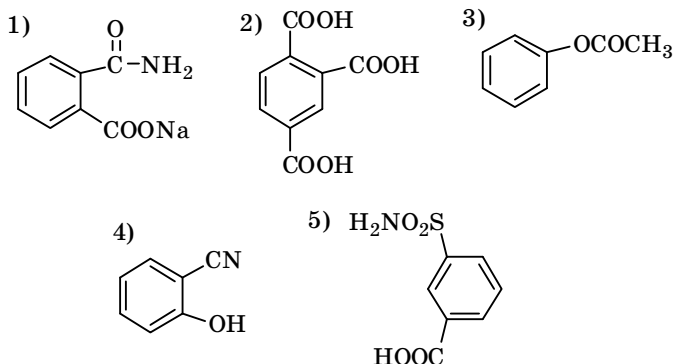


1.3. Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 1) 3,5-дигидроксibenзойная кислота;
- 2) сахарин (имид *o*-сульфобензойной кислоты);

- 3) N-метиламид бензойной кислоты;
- 4) нитрил фенилуксусной кислоты;
- 5) пиромелитовая кислота (1,2,4,5-бензолтетракарбоновая кислота).

1.4. Назовите следующие соединения:



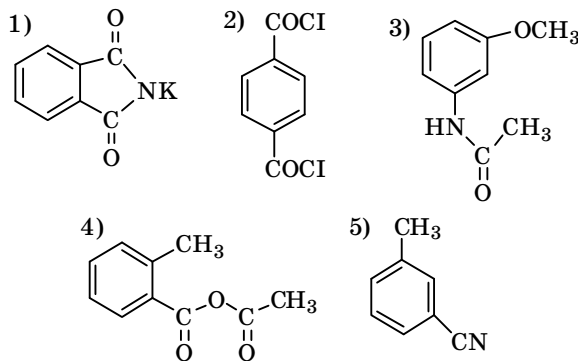
1.5. Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 1) миндальная кислота;
- 2) *n*-ацетамидобензойная кислота;
- 3) фталимид;
- 4) анизид бензойной кислоты;
- 5) этилсалицилат.

1.6. Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 1) N,N-диметиламида *n*-толуиловой кислоты;
- 2) 2-хлор-4-сульфобензоилхлорида;
- 3) нитрила терефталевой кислоты;
- 4) лактона *o*-оксикоричной кислоты;
- 5) бензиловой кислоты (2-гидрокси-2,2-дифенилэтановой кислоты).

1.7. Напишите названия кислот и их функциональных производных, структуры которых приведены ниже:



1.8. Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 1) хлорангидрида салициловой кислоты;
- 2) *m*-бензоилметилбензоата;
- 3) кофейной кислоты (3,4-диоксикоричной кислоты);
- 4) диэтилфталата;
- 5) этилового эфира ацетилсалициловой кислоты.

1.9. Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 1) *n*-толилуксусная кислота;
- 2) этиловый эфир антраниловой кислоты;
- 3) фенилбензоат;
- 4) *m*-бромбензонитрил;
- 5) протокатеховая кислота (3,4-дигидроксibenзойная кислота).

1.10. Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 1) *m*-нитробензамид;
- 2) фенилсалицилат;
- 3) *p*-бромкоричная кислота;
- 4) *o*-бензоилбензойная кислота;
- 5) *o*-фталоилдихлорид.

1.11. Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 1) бензанилид;
- 2) метилмезитилат;
- 3) фенилпропиоловая кислота;
- 4) анестезин (этиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты);
- 5) галловая кислота (3,4,5-триоксибензойная кислота).

1.12. Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 1) *o*-сульфамидбензойная кислота;
- 2) кумариновая кислота (*o*-оксикоричная кислота);
- 3) амид салициловой кислоты;
- 4) *m*-бензоилфенилбензоат;
- 5) *N,N*-диэтиламиноэтиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты.

1.13. Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 1) изофталевая кислота;
- 2) антраниловая кислота;
- 3) кислый метилфталат;
- 4) амид *n*-метоксибензойной кислоты;
- 5) фениловый эфир коричной кислоты.

1.14. Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 1) анисовая кислота (*n*-метоксибензойная кислота);
- 2) бензонитрил;

- 3) фталамовая кислота (моноамид фталевой кислоты);
- 4) метилбензоат;
- 5) феноксиуксусная кислота.

1.15. Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 1) *n*-хлорбензоилхлорид;
- 2) метиловый эфир *n*-толуиловой кислоты;
- 3) мезитойная кислота (2,4,6-триметилбензойная кислота);
- 4) диангидрид 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты;
- 5) бензилбензоат.

2.

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

2.1. Расположите следующие ацилирующие реагенты по возрастанию активности в реакции ацилирования бензола в присутствии хлорида алюминия:

- 1) бензоилхлорид;
- 2) *n*-нитробензоилхлорид;
- 3) *n*-хлорбензоилхлорид;
- 4) *n*-метоксибензоилхлорид.

Аргументируйте ответ, используя представления о механизме реакции.

2.2. Рассмотрите механизм щелочного гидролиза фенолбензоата и этилбензоата и на его основе дайте объяснение более легкому гидролизу арилового эфира по сравнению с алкиловым эфиром.

2.3. На основании механизма реакции бензонитрила с водой (1 моль) в присутствии серной кислоты, расположите в порядке возрастания реакционной способности следующие нитрилы:

- 1) бензонитрил;
- 2) *n*-бромбензонитрил;
- 3) *n*-метилбензонитрил;
- 4) *n*-трифторметилбензонитрил.

2.4. Расположите приведенные ниже кислоты по возрастанию реакционной способности в реакции этерификации с этанолом. Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции этерификации:

- 1) бензойная;
- 2) *n*-метоксибензойная;
- 3) 2,4-динитробензойная;
- 4) фенолуксусная.

2.5. Дайте оценку на основе механизма реакции бензоилирования анилина, толуола (AlCl_3) и фенола (NaOH) легкости протекания реакции N-, C- и O-бензоилирования. В чем состоит преимущество метода бензоилирования по Шоттен — Бауману?

2.6. Сравните скорость протекания реакции гидролиза метилбензоата в кислой и щелочной среде. Используйте данные о механизме реакции.

2.7. Расположите по возрастанию легкости щелочного гидролиза этиловые эфиры следующих кислот:

- 1) бензойной;
- 2) *n*-толуиловой;
- 3) фталевой;
- 4) антраиловой.

Ответ аргументируйте данными о механизме реакции.

2.8. Напишите схемы реакций бензоилирования анилина бензоилхлоридом, метилбензоатом, бензойным ангидридом. Дайте оценку активности указанных бензоилирующих реагентов на основе механизма реакций.

2.9. Расположите по возрастанию легкости гидролиза следующие соединения:

- 1) бензоилхлорид;
- 2) бензамид;
- 3) ангидрид бензойной кислоты;
- 4) метилбензоат.

Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции.

2.10. Рассмотрите механизм переэтерификации фенилбензоата метанолом в присутствии щелочи. Учитывая, что переэтерификация обратима, укажите, какой из указанных выше эфиров будет преобладать в реакционной смеси.

2.11. Расположите приведенные ниже кислоты в порядке возрастания их кислотности:

- 1) бензойная;
- 2) *n*-аминобензойная;
- 3) *n*-нитробензойная;
- 4) *m*-нитробензойная;
- 5) *n*-хлорбензойная;
- 6) салициловая.

Дайте объяснения. Какое явление называют «*орто*-эффектом»?

2.12. В каждой группе расположите соединения в ряд по убыванию их кислотных свойств, дайте объяснения:

- 1) бензойная кислота, бензиловый спирт, *m*-крезол;
- 2) *n*-фторбензойная, *n*-метоксибензойная, *n*-толуиловая, *m*-нитробензойная кислоты;
- 3) фенилуксусная, *n*-нитрофенилуксусная, *n*-нитробензойная;
- 4) *o*-, *m*- и *n*-оксибензойные.

2.13. Основываясь на относительной стабильности исходных соединений и их анионов, объясните следующий ряд кислотности: фталимид > бензамид > аммиак.

2.14. Расположите соединения в ряд по убыванию их основных свойств, дайте объяснения:

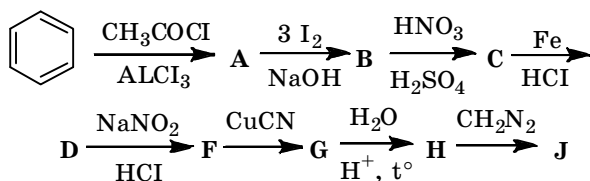
- 1) бензамид;
- 2) фталимид;
- 3) бензиламин;
- 4) анилин.

2.15. К какому общему типу реакций относится реакция между калиевой солью фталимида и алкилгалогенидом? Предскажите, какие относительные выходы можно получить при использовании первичного, вторичного и третичного галогенидов?

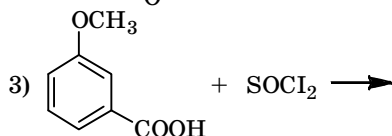
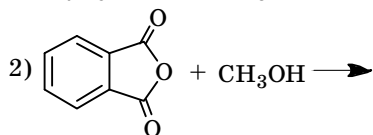
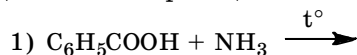
3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

3.1.

а) Выполните схему превращений:



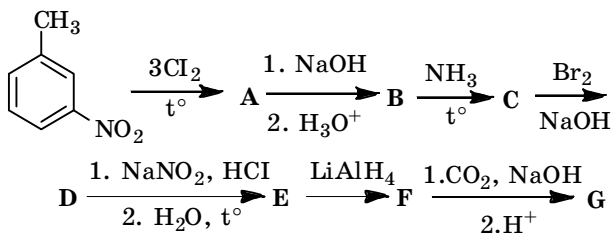
б) Закончите приведенные ниже реакции:



Назовите исходные и конечные продукты.

3.2.

а) Выполните схему превращений:



б) Напишите реакции *p*-бромбензонитрила со следующими реагентами:

1) H_2O (H^+ , t°);

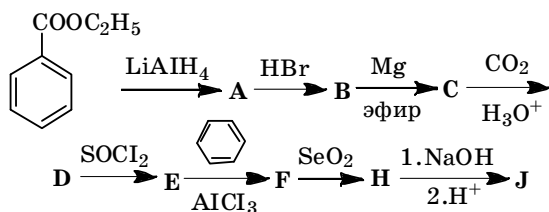
2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, затем H_2O (H^+);

3) Br_2 (FeBr_3).

Назовите образующиеся соединения.

3.3.

а) Выполните схему превращений:



б) Напишите реакции фталевого ангидрида со следующими реагентами:

1) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (H_2SO_4);

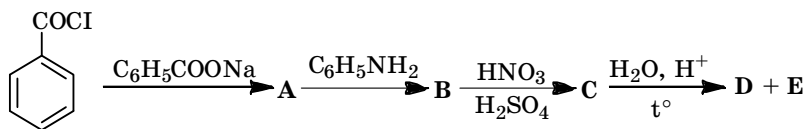
2) NH_3 ;

3) Zn , HCl .

Назовите образующиеся соединения.

3.4.

а) Выполните схему превращений:



б) Напишите реакции фталимида со следующими реагентами:

1) KOH (H_2O , t°);

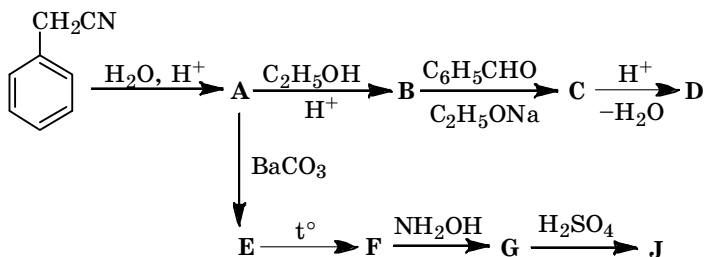
2) Br_2 , KOH ;

3) KOH (спирт), $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

Назовите образующиеся соединения.

3.5.

а) Выполните схему превращений:



б) Напишите реакции антраниловой кислоты со следующими реагентами:

1) KOH (H_2O);

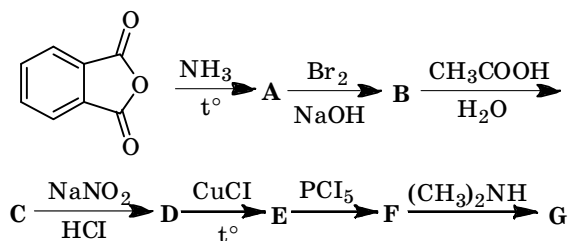
2) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$;

3) CH_3OH (H^+).

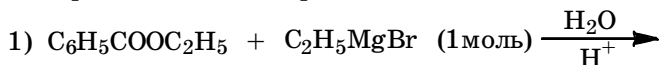
Назовите образующиеся соединения.

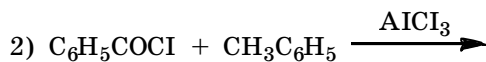
3.6.

а) Выполните схему превращений:



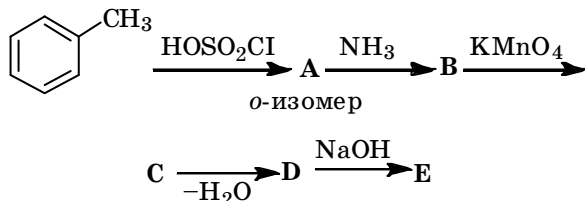
б) Закончите приведенные ниже реакции:



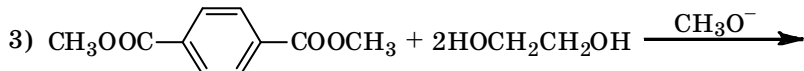
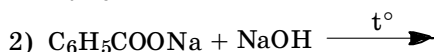
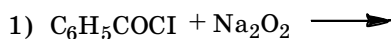


3.7.

а) Выполните схему превращений:

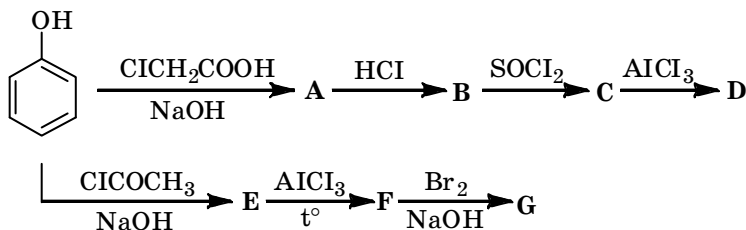


б) Закончите приведенные ниже реакции:



3.8.

а) Выполните схему превращений:



б) Напишите реакции бензамида со следующими реагентами:

1) $\text{H}_2\text{O} (\text{H}^+)$;

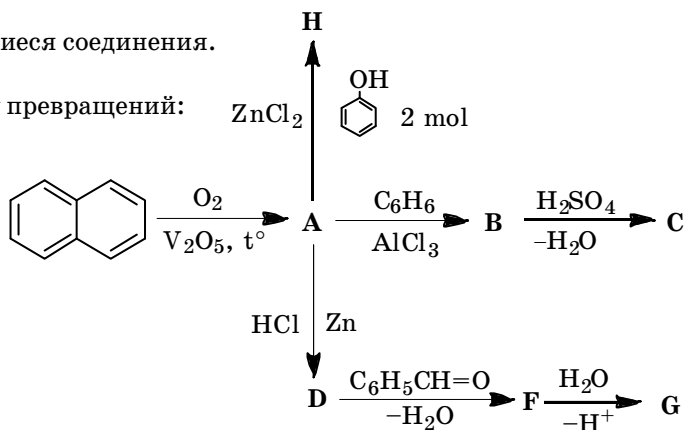
2) Br_2, KOH ;

3) $\text{LiAlH}_4, \text{H}_2\text{O} (\text{H}^+)$.

Назовите образующиеся соединения.

3.9.

а) Выполните схему превращений:



б) Напишите реакции салициловой кислоты со следующими реагентами:

1) PCl_5 , затем $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$;

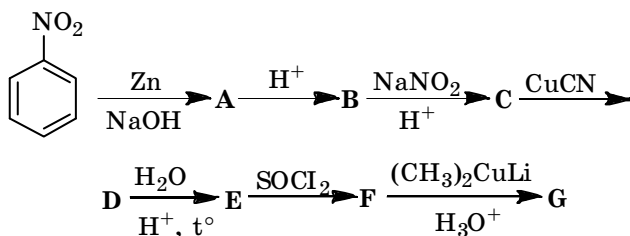
2) HNO_3 (H_2SO_4);

3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+\text{Cl}^-$.

Назовите образующиеся соединения.

3.10.

а) Выполните схему превращений:



б) Напишите реакции фталевого ангидрида со следующими реагентами:

1) $\text{NH}_2\text{-NH}_2$;

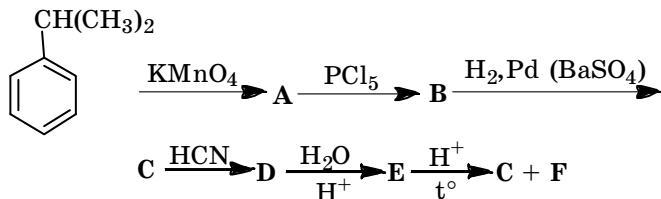
2) глицерин;

3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Назовите образующиеся соединения.

3.11.

а) Выполните схему превращений:



б) Напишите реакции коричной кислоты со следующими реагентами:

1) Br_2 , CCl_4 ;

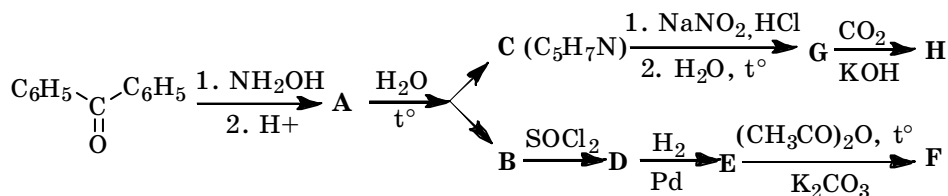
2) CH_2N_2 ;

3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H^+ .

Назовите образующиеся соединения.

3.12.

а) Выполните схему превращений:



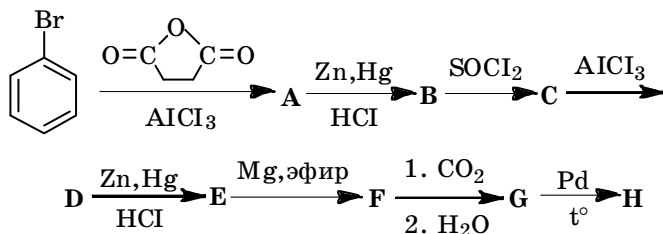
б) Напишите реакции *n*-нитробензойной кислоты со следующими реагентами:

- 1) SOCl_2 ;
- 2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- 3) CH_3MgI .

Назовите образующиеся соединения.

3.13.

а) Выполните схему превращений:



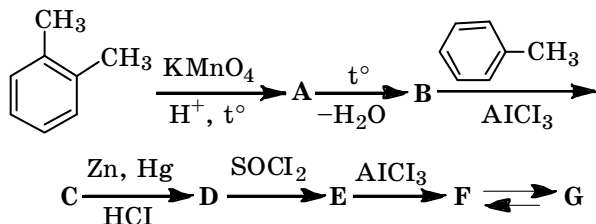
б) Напишите реакции галловой кислоты со следующими реагентами:

- 1) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{H}^+)$;
- 2) галловая кислота, H^+ ;
- 3) $3\text{CH}_3\text{I} (\text{NaOH})$.

Назовите образующиеся соединения.

3.14.

а) Выполните схему превращений:



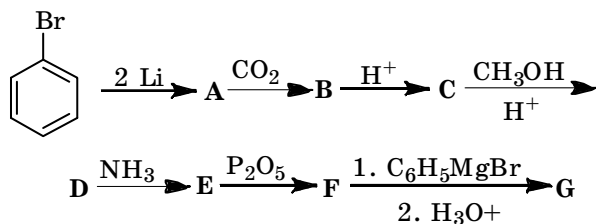
б) Напишите реакции миндальной кислоты со следующими реагентами:

- 1) $2\text{CH}_3\text{OH}$;
- 2) CH_3COCl ;
- 3) 2Na ;
- 4) t°, H^+ .

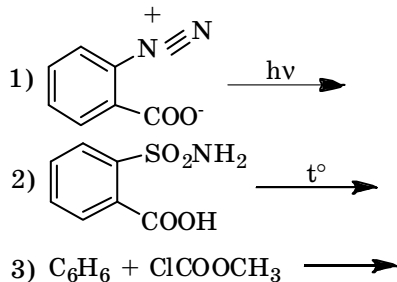
Назовите образующиеся соединения.

3.15.

а) Выполните схему превращений:



б) Закончите приведенные ниже реакции, назовите образующиеся соединения:



4. УРАВНЕНИЕ ГАММЕТА

4.1. Константа диссоциации бензойной кислоты в воде при 20°C равна $6,76 \cdot 10^{-5}$. Используя данные таблицы П10, рассчитайте константы диссоциации *м*- и *п*-фторбензойных кислот.

4.2. Объясните следующие факты:

а) константа σ_m метоксигруппы имеет положительный знак, тогда как константа σ_p — отрицательный;

б) σ_p нитрогруппы по величине больше, чем σ_m , а для группы $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ — напротив, σ_p меньше, чем σ_m .

4.3. Константы диссоциации в воде при 20°C бензойной кислоты, *п*-цианобензойной кислоты и *м*-цианобензойной кислоты равны соответственно $6,76 \cdot 10^{-5}$, $2,82 \cdot 10^{-4}$ и $2,51 \cdot 10^{-4}$. Рассчитайте константы σ_m и σ_p для цианогруппы.

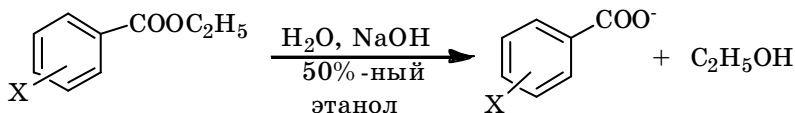
4.4. Величина pK_a бензойной кислоты в воде при 20°C равна 4,21. Используя данные таблицы П10, определите величины pK_a для *м*- и *п*-трифторметилбензойных кислот.

4.5. Величина pK_a *м*- и *п*-замещенных бензойных кислот в 50% -ном водном этаноле коррелирует с σ -константами заместителей при $\rho = 1,6$. Значение pK_a бензойной кислоты в этих условиях равно 5,71. Используя данные таблицы П10, определите величины pK_a в 50% -ном этаноле для *м*- и *п*-толуиловых кислот.

4.6. Константа ρ для ионизации замещенных бензойных кислот (в воде при 25°C) равна 1, тогда как константа ρ для ионизации замещенных в бензольном кольце фенилуксусных кислот равна 0,489. Объясните это различие.

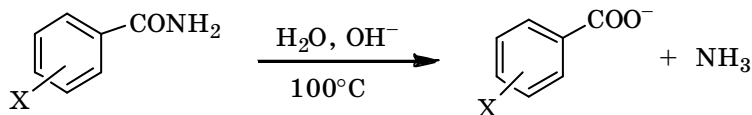
4.7. Константа ρ для ионизации бензойных кислот в воде при 25°C равна 1. Больше или меньше будет константа ρ для ионизации бензойных кислот в этаноле? Приведите свои соображения.

4.8. Щелочной гидролиз этиловых эфиров бензойных кислот коррелирует с σ -константами Гаммета при $\rho = +2,54$.



Приведите механизм, согласующийся с величиной и знаком константы ρ .

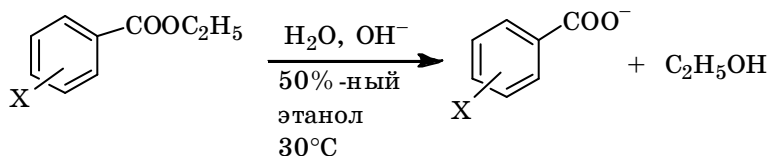
4.9. Найдено, что при щелочном гидролизе замещенных бензамидов (в воде при 100°C) в зависимости от природы и положения заместителей в бензольном кольце относительные скорости гидролиза (K/K_0) имеют следующие значения: *m*-NO₂(5,10); *m*-I (2,60); *n*-CH₃ (0,65); *n*-CH₃O (0,49).



Установите, подчиняется ли реакция уравнению Гаммета. Определите константу ρ .

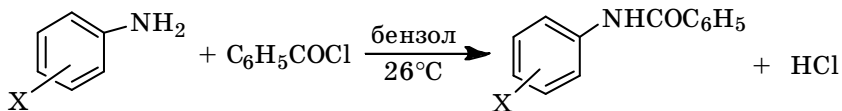
4.10. Ионизация бензойных кислот в метаноле подчиняется уравнению Гаммета при $\rho = +1,59$. Определите величины pK_a в метаноле для *m*- и *n*-нитробензойных кислот, если известно, что значение pK_a бензойной кислоты в метаноле равно 9,12.

4.11. Реакция щелочного гидролиза этиловых эфиров бензойных кислот подчиняется уравнению Гаммета при $\rho = +2,43$.

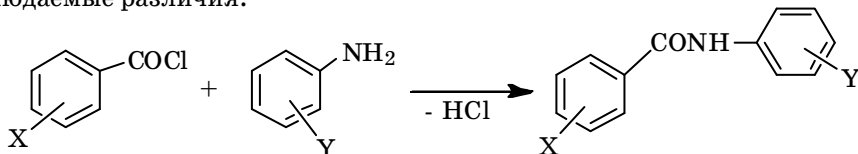


Используя данные таблицы П10, определите относительные скорости гидролиза (K/K_0) этиловых эфиров *n*-толуиловой и *n*-хлорбензойных кислот.

4.12. Реакция бензоилирования первичных аминов подчиняется уравнению Гаммета при $\rho = -2,78$. Используя данные таблицы П10, определите относительные скорости бензоилирования (K/K_0) *m*- и *n*-толуидинов.



4.13. Значения константы ρ замещенных бензоилхлоридов в реакции с анилином (в бензоле при 25°C) равно +1,22, а константа ρ замещенных анилинов в реакции с бензоилхлоридом в тех же условиях равна -2,78. Объясните наблюдаемые различия.



4.14. Реакция щелочного гидролиза этиловых эфиров бензойных кислот в 50%-ном этаноле подчиняется уравнению Гаммета при $\rho = +2,54$. Используя данные таблицы П10, определите относительные скорости гидролиза (K/K_0) этиловых эфиров *m*-фторбензойной и *n*-метоксибензойных кислот.

4.15. Реакция этерификации бензойных кислот метанолом при 25°C в присутствии кислотного катализатора подчиняется уравнению Гаммета с константой $\rho = -0,229$.

Используя данные таблицы П10, определите относительные скорости этерификации (K/K_0) метанолом *m*- и *p*-метоксибензойных кислот.

5. ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

5.1. Получите из *o*-ксилола следующие соединения:

- 1) антраниловую кислоту;
- 2) амид салициловой кислоты.

Приведите химические реакции, с помощью которых можно различить данную пару соединений.

5.2. Предложите способы получения из толуола следующих соединений:

- 1) *p*-толуиловой кислоты;
- 2) метилбензоата.

Опишите простейшие химические пробы, позволяющие различить данную пару соединений.

5.3. Синтезируйте следующие соединения из бензола:

- 1) фталевая кислота;
- 2) терефталевая кислота.

Приведите реакции, которые помогут различить данную пару соединений.

5.4. Осуществите синтез из бензальдегида:

- 1) коричной кислоты;
- 2) *o*-винилбензойной кислоты.

Опишите простейшие химические реакции, позволяющие различить данную пару соединений.

5.5. Предложите способы получения из толуола следующих соединений:

- 1) *p*-оксибензамида;
- 2) этиловый эфир *p*-аминобензойной кислоты.

С помощью каких химических реакций можно различить данную пару соединений?

5.6. Синтезируйте следующие соединения из хлорбензола:

- 1) *p*-хлорбензойную кислоту;
- 2) хлорангидрид салициловой кислоты.

Приведите химические реакции, с помощью которых можно различить данную пару соединений.

5.7. Получите из толуола следующие соединения:

- 1) *p*-метилбензамид;
- 2) *p*-ацетаминобензойную кислоту.

Опишите химические реакции, позволяющие различить данную пару соединений.

5.8. Предложите способы получения из нитробензола следующих соединений:

- 1) салициловой кислоты;
- 2) феноксиуксусной кислоты.

Предложите химические реакции, с помощью которых можно различить данную пару соединений.

5.9. Синтезируйте из толуола следующие соединения:

- 1) миндальную кислоту (2-гидрокси-2-фенилуксусную);
- 2) *m*-гидроксibenзойную кислоту.

Приведите простейшие химические пробы, чтобы различить данную пару соединений.

5.10. Осуществите синтез из *o*-ксилола следующих соединений:

- 1) *o*-цианобензойной кислоты;
- 2) фталимида.

Предложите химические реакции, с помощью которых можно различить данную пару соединений.

5.11. Предложите способы получения следующих соединений из фенола:

- 1) этиловый эфир салициловой кислоты;
- 2) *n*-этоксibenзойной кислоты.

Приведите химические реакции, с помощью которых можно различить данную пару соединений.

5.12. Синтезируйте следующие соединения из хлорбензола:

- 1) *n*-аминометилбензоат;
- 2) *n*-метоксибензамид.

Приведите химические реакции, с помощью которых можно различить данную пару соединений.

5.13. Получите из бензола следующие соединения:

- 1) фенилбензоат;
- 2) *o*-бензоилбензойную кислоту.

Приведите химические реакции, с помощью которых можно различить данную пару соединений.

5.14. Осуществите синтез из анилина следующих соединений:

- 1) *N*-метиламида бензойной кислоты;
- 2) *m*-аминометилбензоата.

Приведите химические реакции, с помощью которых можно различить данную пару соединений.

5.15. Предложите способы получения следующих соединений из бензола:

- 1) фенилуксусной кислоты;
- 2) *o*-толуиловой кислоты.

Приведите химические реакции, с помощью которых можно различить данную пару соединений.

6.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

6.1. Соединение состава $C_{10}H_{10}O_3$ (**A**) не растворяется в водном гидроксиде натрия на холоду, а при нагревании подвергается гидролизу, образуя (после подкисления реакционной смеси) вещества $C_8H_8O_3$ (**B**) и C_2H_4O (**C**). Соединение **B** реагирует с раствором соды, выделяя CO_2 , а при монобромировании образует только один изомер. Соединение **C** с раствором соды не реагирует, но вступает

в реакцию с реактивом Толленса. Определите строение А–С. Приведите схемы реакций.

6.2. Соединение состава $C_{13}H_{10}O_3$ (А), применяющееся в медицине как лекарственное средство, не растворяется в водном гидроксиде натрия на холоду, а при нагревании подвергается гидролизу, образуя (после подкисления реакционной смеси) вещества $C_7H_6O_2$ (В) и C_6H_6O (С). Соединение В реагирует с раствором соды, выделяя CO_2 . Соединение С с раствором соды не реагирует, но растворяется в водном гидроксиде натрия; с раствором $FeCl_3$ оно дает фиолетовое окрашивание. Определите строение соединений А–С. Приведите схемы реакций.

6.3. Соединение $C_7H_4OCl_2$ (А) не растворяется в водном гидроксиде натрия на холоду, а при нагревании постепенно переходит в раствор, из которого при подкислении выпадает в осадок вещество $C_7H_5O_2Cl$ (В). Последнее реагирует с раствором карбоната натрия, выделяя CO_2 , а при обработке нитрующей смесью образует одно моонитропроизводное (С) в качестве главного продукта реакции. Определите строение соединений А–С. Приведите схемы реакций.

6.4. Соединение C_7H_7ON (А) не растворяется ни в щелочах, ни в кислотах. При обработке гипобромитом натрия оно переходит в соединение C_6H_7N (В), которое растворимо в кислотах; а при нагревании с 80% -ной серной кислотой — в соединение $C_7H_6O_2$ (С), которое растворимо как в водной щелочи, так и в водном карбонате натрия (в последнем случае с выделением диоксида углерода). Определите строение соединений А–С. Приведите схемы реакций.

6.5. Соединение $C_{10}H_{12}O_2$ (А) не растворяется в водном гидроксиде натрия на холоду, а при нагревании постепенно переходит в раствор, из которого при подкислении осаждается вещество $C_8H_8O_2$ (В). Последнее при монобромировании дает только один изомер, а при обработке бихроматом натрия в серной кислоте превращается в терефталевую кислоту. Определите строение соединения А. Приведите схемы реакций.

6.6. Образующееся при гидролизе гликозида амигдалина соединение $C_8H_8O_3$ (А), обладающее оптической активностью, растворяется как в водной щелочи, так и в растворе карбоната натрия (в последнем случае с выделением диоксида углерода). При нагревании в присутствии кислоты оно разлагается на вещества C_7H_6O (В) и CH_2O_2 (С), каждое из которых образует осадок с аммиачным раствором оксида серебра. Определите строение соединений А–С. Для соединения А приведите формулы стереоизомеров.

6.7. Соединение $C_{10}H_{10}O_4$ (А), являющееся эффективным репеллентом, не растворяется в водном гидроксиде натрия на холоду, но при нагревании постепенно переходит в раствор, из которого при подкислении осаждается бензолдикарбоновая кислота $C_8H_6O_4$ (В). Последняя — при нагревании легко превращается в соединение $C_8H_4O_3$ (С), значительное количество которого используется для производства полиэфирных смол. Определите строение соединений А–С. Приведите схемы реакций.

6.8. Определите строение соединения $C_8H_7O_2Cl$ (А), которое не растворяется в водном гидроксиде натрия на холоду, но при нагревании и последующем подкислении реакционной смеси превращается в карбоновую кислоту $C_8H_8O_3$ (В). Последняя при нагревании с HI превращается в соединение $C_7H_6O_3$ (С),

которое также является карбоновой кислотой, но в отличие от кислоты **В**, дает окрашивание с хлорным железом. Соединения **А**, **В** и **С** при монобромировании дают только один изомер. Укажите структуру веществ **А–С**. Приведите схемы реакций.

6.9. Соединение $C_9H_8O_3$ (**А**), способное существовать в виде двух стерео-изомеров, растворяется в растворе карбоната натрия, выделяя CO_2 ; присоединяет бром с образованием соединения $C_9H_8O_3Br_2$, обесцвечивает раствор перманганата калия, а при попытке выделить соединение (**А**) в свободном виде происходит дегидратация и получается вещество $C_9H_6O_2$ (**В**), которое имеет запах свежескошенной травы. Определите строение соединения **А**, приведите формулы его стереоизомеров, а также схемы реакций.

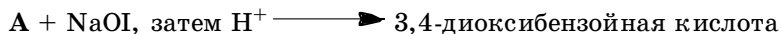
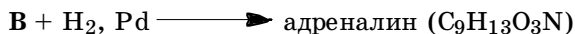
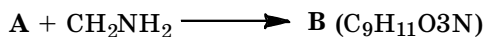
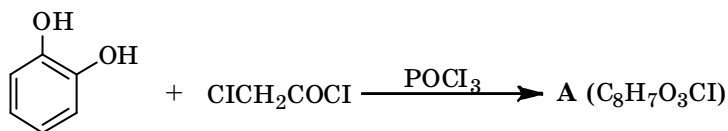
6.10. Определите строение соединений $C_7H_6O_4$ (**А**) и $C_7H_6O_5$ (**В**), которые встречаются в природе и обладают сильными восстановительными свойствами. При нагревании они разлагаются с выделением углекислого газа. Оба соединения окрашивают раствор хлорида железа и растворяются в растворе карбоната натрия с выделением CO_2 . Соединение **А** может быть получено из *n*-оксибензойной кислоты хлорированием и затем нагреванием полученного продукта с КОН. Щелочное плавление галогенопроизводных соединения **А** приводит к образованию **В**. Приведите схемы реакций.

6.11. При последовательной обработке толуола бромом (1 моль) в присутствии $FeCl_3$, магнием в безводном эфире, диоксидом углерода и подкисленной водой получается соединение $C_8H_8O_2$ (**А**). Если обработать толуол бромом (1 моль) на свету, затем цианидом натрия и, наконец, разбавленной серной кислотой при нагревании, то образуется соединение (**В**), которое является изомером соединения **А**. Укажите структуру соединений **А** и **В**. Приведите схемы их образования из толуола.

6.12. Вещество $C_8H_9O_2N$ (**А**) встречается в природе в масле цветов жасмина и применяется в парфюмерии как душистое вещество. Оно не растворяется в водном гидроксиде натрия на холоду, но при нагревании постепенно переходит в раствор, из которого после нейтрализации реакционной смеси осаждается соединение $C_7H_7O_2N$ (**В**), обладающее как свойствами основания, так и свойствами кислоты. Соединение **В** применяется в больших количествах для производства красителей. При диазотировании оно превращается в соль диазония $C_7H_4O_2N_2$ (**С**), которая при облучении УФ-светом разлагается с образованием весьма реакционноспособного соединения C_6H_4 (**Д**). Определите структуры соединений **А–Д**. Приведите схемы реакций.

6.13. Соединение $C_9H_8O_4$ (**А**), которое применяется в медицине как лекарственное средство, растворяется в растворе карбоната натрия с выделением CO_2 . При его нагревании с водным гидроксидом натрия, последующем подкислении реакционной смеси и перегонке с водяным паром в дистиллят переходит вещество $C_7H_6O_3$ (**В**), которое также растворяется в содовом растворе с выделением CO_2 , дает фиолетовое окрашивание с хлорным железом, а в щелочном растворе реагирует с *n*-нитробензолдиазонийхлоридом, образуя красный азокраситель (**С**). Определите строение веществ **А–С**. Приведите схемы реакций.

6.14. *Адреналин* — гормон, выделяемый корой надпочечников, был первым выделенным и первым синтезированным гормоном. Его структура была доказана следующим синтезом:



Воспроизведите приведенную схему синтеза. Определите структуру адреналина.

6.15. Соединение $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (**A**) не растворяется в водном растворе NaHCO_3 , но растворимо в разбавленном NaOH . Раствор соединения (**A**) в разбавленном NaOH нагревали до кипения, а дистиллят собирали в раствор NaOI , причем образовался желтый осадок. Щелочной раствор подкисляли разбавленной серной кислотой, при этом выделился осадок вещества **B**. При кипячении этой смеси вещество **B** отгоняется с водяным паром. Установлено, что соединение **B** имеет формулу $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$; оно растворяется в водном растворе NaHCO_3 с выделением газа. Определите строение **A** и **B**. Напишите уравнения реакций.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ АРЕНЫ

1. НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

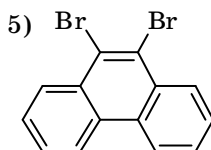
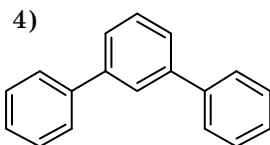
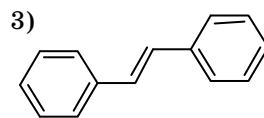
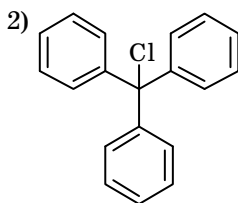
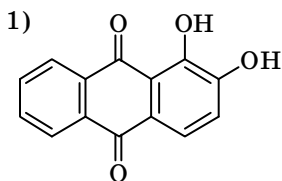
1.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) тетрафенилметан;
- 2) 2,4-дибромдифенил;
- 3) 1-амино-8-гидроксинафталин-3,6-дисульфокислота;
- 4) 1,10-антрахинон;
- 5) 2,7-диметилфенантрен.

1.2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) 2,3-дихлорнафтохинон-1,4;
- 2) *n*-терфенил;
- 3) трис-(*n*-нитрофенил)хлорметан;
- 4) тетрацен;
- 5) 1,4-дигидроксиантрахинон-9,10 (хинизарин).

1.3. Назовите приведенные ниже соединения:



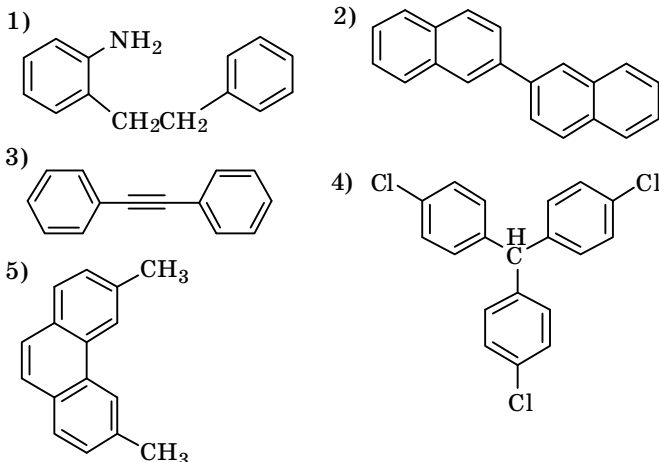
1.4. Напишите структурные формулы всех изомерных метилфенантронов и назовите их.

1.5. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) *p*-терфенил;
- 2) дифенилацетилен;
- 3) пирен;
- 4) 9-ацетилантрацен;
- 5) 2,3-дифторнафтохинон-1,4.

1.6. Напишите структурные формулы всех возможных нафтохинонов и назовите их.

1.7. Назовите приведенные ниже соединения:



1.8. Напишите структурные формулы всех изомерных диметилнафталинов и назовите эти соединения.

1.9. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) 1,4-дигидросинафталин-3,6-дисульфокислота;
- 2) *цис*-стильбен;
- 3) гексафенилэтан;
- 4) ализарин;
- 5) трифенилметилнатрий.

1.10. Напишите структурные формулы всех изомерных дихлорантраценов и назовите эти соединения.

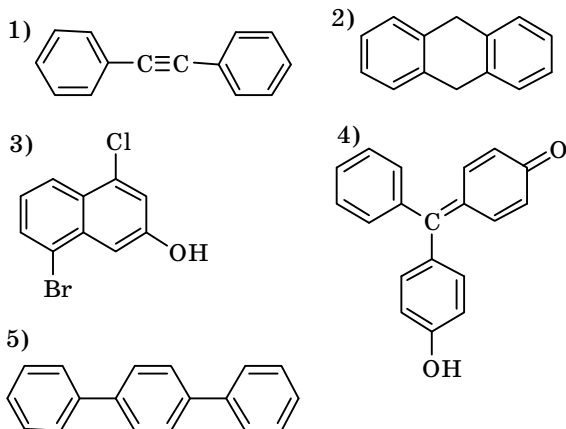
1.11. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) *p*-терфенил;
- 2) 1,7-диметилнафталин;
- 3) малахитовый зеленый;
- 4) 9,10-дигидроантрацен;
- 5) 1,1-дифенилэтан.

1.12. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) N,N-диэтил-1-аминонафталин;
- 2) фенолфталеин;
- 3) β -нафтол;
- 4) 1,2,3,4-тетрафторантрахинон;
- 5) 2,6-дибромдифенил.

1.13. Назовите приведенные ниже соединения:



1.14. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) 2,7-диметилантрацен;
- 2) пергидрофенантрен;
- 3) флуорен;
- 4) 5-гидрокси-2-нафталинсульфокислота;
- 5) парафуксин.

1.15. Напишите структурные формулы всех изомерных дибромнафталинов и назовите эти соединения.

2. СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

2.1. Приведенные ниже углеводороды расположите в ряд по увеличению кислотности. Ответ аргументируйте.

- 1) дифенилметан;
- 2) трифенилметан;
- 3) 1,2-дифенилэтан;
- 4) три-(*p*-нитрофенил)метан;
- 5) флуорен.

Обсудите изменение кислотности при переходе от дифенилметана к флуорену.

2.2. Рассмотрите строение молекул бензола и антрацена. Охарактеризуйте геометрию молекул, распределение электронной плотности, ароматичность, реакционную способность. С помощью конкретных реакций проиллюстрируйте меньшую ароматичность антрацена по сравнению с бензолом.

2.3. Установите, какой из свободных радикалов, 1-нафтилметильный или 2-нафтилметильный, более устойчив.

Подсказка: стабильность свободных радикалов зависит от степени делокализации спиновой плотности.

2.4. Определите индексы реакционной способности 1- и 2-положений молекулы нафталина.

2.5. Определите индексы реакционной способности 1- и 9-положений молекулы антрацена.

2.6. Определите индексы реакционной способности 1- и 9-положений молекулы фенантрена.

2.7. Определите индексы реакционной способности положений 2 и 9 молекулы антрацена.

2.8. Определите индексы реакционной способности положений 2 и 9 молекулы фенантрена.

2.9. Определите индексы реакционной способности положений 1 и 2 молекулы антрацена.

2.10. Определите индексы реакционной способности положений 2 и 3 молекулы фенантрена.

2.11. Сформулируйте правила ориентации при электрофильном замещении в молекуле нафталина. На основании этих правил укажите, какие продукты реакций преимущественно образуются при сульфировании концентрированной серной кислотой нафталина (при 80 и 160°C), 1-нитронафталина, 1- и 2-нафтола (при -10°C).

2.12. Приведенные ниже соединения расположите в порядке возрастания активности в реакциях электрофильного замещения в ароматическом кольце (ответ аргументируйте): бензол, нафталин, дифенилметан, антрацен, 9,10-антрахинон.

2.13. Изобразите 1-нафтилметильный катион набором резонансных структур. Рассчитайте распределение положительного заряда в этом катионе по методу ВМО, предложенному М. Дьюаром. Сопоставьте два этих подхода к оценке стабильности данного карбокатиона.

2.14. Приведенные ниже углеводороды расположите в ряд по легкости диссоциации на свободные радикалы (ответ аргументируйте):

1) 1,2-дифенилэтан;

2) гексафенилэтан;

3) 2,3-диметил-2,3-дифенилбутан;

4) 2,2,3,3-тетрафенилбутан.

2.15. При нагревании фталевого ангидрида с фенолом в присутствии хлорида цинка образуется бесцветное соединение, которое в слабощелочной среде приобретает красно-фиолетовую окраску, а в сильнощелочной среде вновь становится бесцветным. Приведите схемы реакций, дайте объяснение изменению окраски исследуемого вещества.

3.

СИНТЕЗ ПОЛИЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. Используя только неорганические реактивы, получите из бензола *n*-терфенил.

3.2. Имея в своем распоряжении бензол, метанол и любые неорганические соединения, получите краситель малахитовый зеленый.

3.3. Предложите три способа синтеза трифенилметана из соединений бензольного ряда.

3.4. Используя метод синтеза производных нафталина по Хеуорсу, получите 2-этилнафталин.

3.5. Используя метод синтеза производных нафталина по Хеуорсу, получите 1,7-диметилнафталин.

3.6. Используя метод синтеза производных фенантрена по Хеуорсу, получите 1,9-диметилфенантрен.

3.7. Предложите не менее трех способов получения 9,10-антрахинона из соединений бензольного ряда.

3.8. Предложите путь синтеза 2,6-диметилантрацена, исходя из соединений бензольного ряда.

3.9. Используя метод синтеза фенантрена и его производных по Пшорру, получите 3,6-диметилфенантрен.

3.10. Предложите путь синтеза 9-флуоренона, исходя из бензола.

3.11. Используя в качестве исходных соединений бензол, метанол и любые неорганические вещества, получите краситель кристаллический фиолетовый.

3.12. В синтезе фенантрена по Пшорру исходными соединениями служат *о*-нитробензальдегид и фенилуксусная кислота. Какие полиядерные арены могут образоваться, если в этом синтезе вместо фенилуксусной кислоты взять β -нафтилуксусную кислоту?

3.13. Предложите структурную формулу полиядерного арена, который образуется в результате кротоновой конденсации циклогексанона и последующего дегидрирования продукта конденсации. Приведите схемы реакций.

3.14. Предложите структурную формулу полиядерного арена, который образуется в результате конденсации ангидрида нафталин-2,3-дикарбоновой кислоты с бензолом в присутствии хлорида алюминия, последующей циклизации получившегося соединения под действием концентрированной серной кислоты и перегонки получившегося при этом хинона над цинковой пылью. Приведите схемы реакций.

3.15. Антрацен получается при алкилировании бензола и его производных подходящими реагентами по Фриделю — Крафтсу с последующим дегидрированием или окислением образующихся промежуточных продуктов. Приведите не менее трех способов синтеза антрацена из соединений бензольного ряда.

4.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

4.1. Предложите путь синтеза 2-фторнафталина, исходя из нафталина.

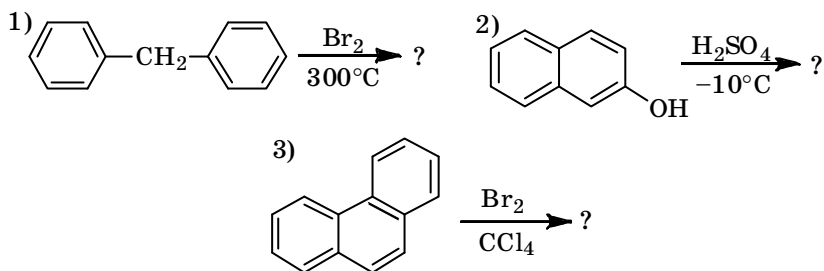
4.2. Приведите структурные формулы соединений, образующихся в результате следующих реакций:

1-нитронафталин + $\text{HNO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4) \rightarrow ?$

n-гидроксидифенил + $\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow ?$

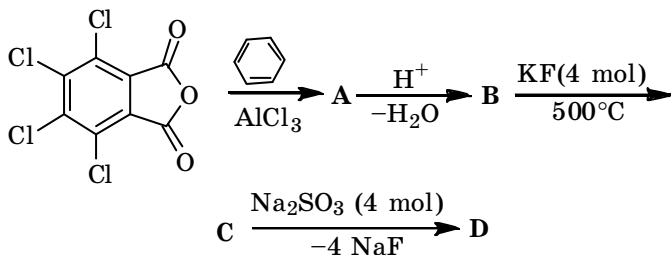
антрацен + дицианацетилен $\rightarrow ?$

4.3. Приведите структурные формулы соединений, образующихся в результате следующих реакций:

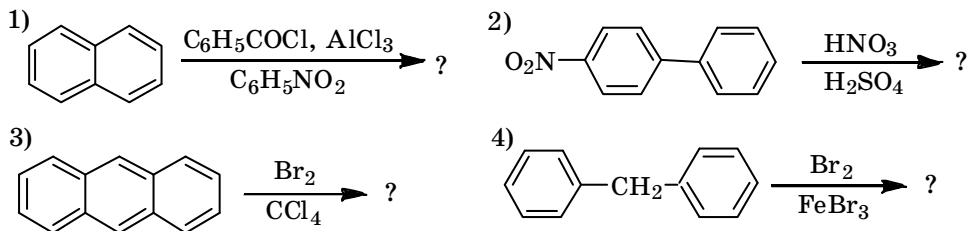


4.4. Ценным промежуточным продуктом в синтезе антрахиноновых красителей является 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислота (броламиновая кислота). Предложите схему синтеза броламиновой кислоты из 9,10-антрахинона.

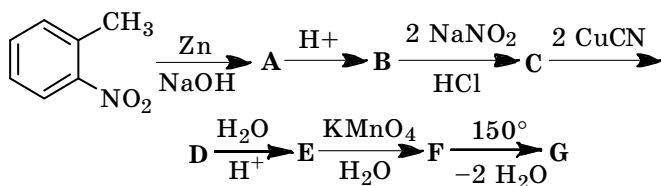
4.5. Приведите структурные формулы промежуточных продуктов и конечного продукта в приведенной ниже схеме синтеза:



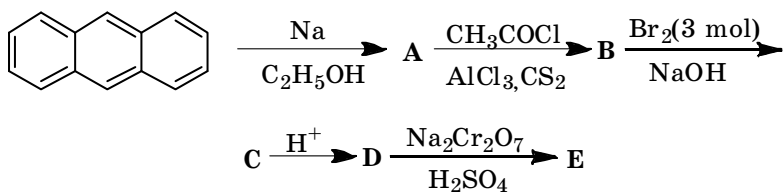
4.6. Напишите структурные формулы соединений, образующихся в результате следующих реакций:



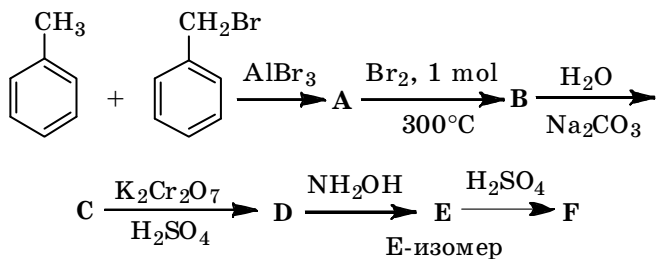
4.7. Укажите структурные формулы промежуточных продуктов и конечного продукта в приведенной ниже схеме синтеза:



4.8. Укажите структурные формулы промежуточных продуктов и конечного продукта в приведенной ниже схеме синтеза:



4.9. Напишите структурные формулы промежуточных продуктов и конечного продукта в приведенной ниже схеме синтеза:



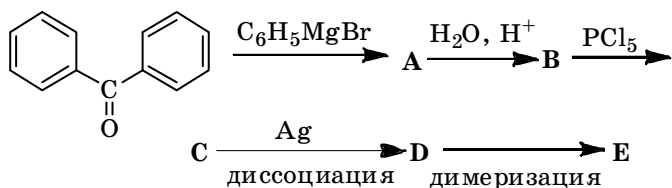
4.10. Напишите структурные формулы соединений, образующихся в результате следующих реакций:

- 1) дифенилметан + нитрующая смесь (взятая в избытке);
- 2) флуорен + бензальдегид;
- 3) трифенилметан + амид натрия;
- 4) антрацен + конц. серная кислота (50°C);
- 5) 2-нафтол + аммиак (в присутствии гидросульфита аммония).

4.11. Напишите структурные формулы соединений, образующихся в результате следующих реакций:

- 1) 4-метилдифенил + конц. серная кислота;
- 2) трифенилхлорметан + этанол;
- 3) три-(*n*-нитрофенил)хлорметан + цинк (в бензоле, в атмосфере CO_2);
- 4) антрацен + облучение УФ-светом;
- 5) фенантрен + натрий (в этаноле).

4.12. Приведите структурные формулы промежуточных продуктов и конечного продукта в приведенной ниже схеме превращений:



4.13. Дайте сравнительную характеристику химических свойств бензола и нафталина. Отметьте общие свойства этих соединений как бензоидных ароматических систем. Приведите специфические реакции нафталина, которые отличают его от бензола.

4.14. Напишите структурные формулы соединений, образующихся в результате следующих реакций:

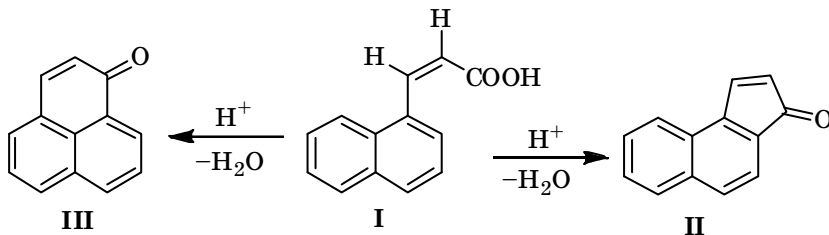
- 1) бензаурин + гидроксид натрия (1 моль);
- 2) трифенилметан + конц. азотная кислота (H_2SO_4);
- 3) нафталин + хлорэтан (хлорид алюминия, 25°C);
- 4) фенантрен + дихромат калия (в серной кислоте);
- 5) антрахинон-2-сульфонат натрия + гидроксид натрия (сплавление с последующим подкислением реакционной смеси).

4.15. Напишите структурные формулы соединений, образующихся в результате следующих реакций:

- 1) 4-аминодифенил + бром (1 моль);
- 2) трифенилметильный радикал + натрий;
- 3) парафуксин + нитрит натрия (3 моля) + 10% -ная соляная кислота (с последующим нагреванием реакционной смеси);
- 4) 2-нафтол + сульфурилхлорид;
- 5) 9,10-фенантренхинон + дихромат калия (в серной кислоте).

5. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

5.1. Можно ожидать, что *цис*- β -(1-нафтил)акриловая кислота будет способна циклизироваться по двум направлениям, показанным ниже.



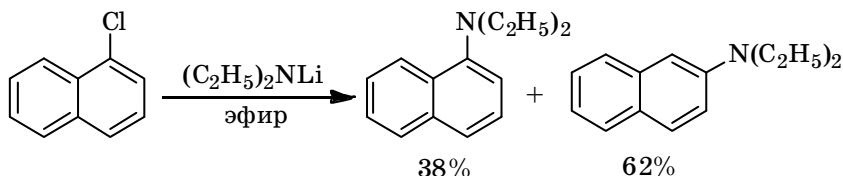
В действительности реализуется только одно направление циклизации. Какое? Рассмотрите механизм циклизации. Приведите свои соображения.

5.2. Какие соединения могут образоваться при взаимодействии 1-нафталдегида с формальдегидом в присутствии концентрированного раствора гидроксида натрия? Рассмотрите механизм реакции и на его основе сделайте свой вывод.

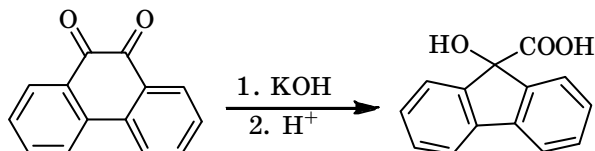
5.3. Важным методом синтеза нафтиламинов является реакция Бухерера, заключающаяся в том, что нафтолы нагревают с водными растворами аммиака и бисульфита (или сульфита) аммония. Рассмотрите механизм реакции Бухерера на примере аминирования 2-нафтол-1-сульфонокислоты. Отметьте роль бисульфита аммония в этой реакции.

5.4. Особенностью антрацена является способность не только легко подвергаться электрофильному замещению по *мезо*-положениям, но и легко давать продукты присоединения за счет *мезо*-положений. Дайте теоретическую интерпретацию двум этим направлениям реакций антрацена.

5.5. Предложите механизм, который объяснял бы результат приведенной ниже реакции нуклеофильного замещения в ядре нафталина.



5.6. При кипячении с водным раствором гидроксида калия 9,10-фенантринон превращается в дифениленгликолевую кислоту:



Приведите механизм этой реакции.

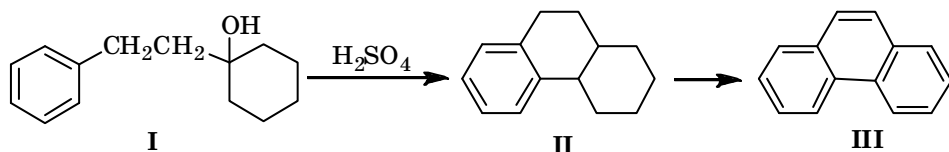
5.7. Двутретичные гликоли (пинаконы) под действием кислот претерпевают пинаколиновую перегруппировку. Рассмотрите механизм перегруппировки и на его основе предскажите структуру продукта, образующегося при пинаколиновой перегруппировке тетрафенилэтиленгликоля (бензпинакона).

5.8. Оксимы кетонов под действием кислот претерпевают перегруппировку Бекмана. Рассмотрите механизм перегруппировки и на его основе предскажите структуру продукта, образующегося под действием серной кислоты из *E*-изомера оксима 2-нафтилбензилкетона.

5.9. Флуорен может быть получен путем разложения 2-бензилфенилдиазонийхлорида в присутствии ацетата натрия. Приведите механизм этой реакции.

5.10. Краситель ализарин (1,2-дигидроксиантрахинон), который известен с глубокой древности, когда-то добывали из корней марены красильной. Во второй половине XIX века был разработан способ синтеза ализарина щелочным плавлением антрахинон-2-сульфоната натрия (в присутствии нитрата калия как окислителя). Приведите возможный механизм синтеза ализарина.

5.11. В синтезе фенантрена по методу Боджерта — Кука в качестве промежуточного продукта выступает 1-фенил-2-(1-гидрокси-1-циклогексил)этан (I), который под действием серной кислоты превращается в октагидрофенантрен (II); последний при дегидрировании селеном дает фенантрен (III). Предложите механизм превращения соединения I в соединение II.



5.12. При диазотировании антраниловой кислоты в апротонном растворителе образуется диазосоединение, которое существует в форме внутренней соли (A),

легко разлагающейся при нагревании или облучении. Рассмотрите взаимодействие соли **A** с антраценом в бензоле при температуре 60°C. Напишите структурную формулу продукта реакции, приведите механизм его образования.

5.13. Рассмотрите механизм перегруппировки Бекмана на примере *E*-изомера 2-антрилфенилкетоксима и укажите структуру продукта перегруппировки.

5.14. Какое соединение образуется при кипячении аллилового эфира 2-нафтола в ксилоле? Приведите механизм реакции.

5.15. При восстановлении 9,10-антрахинона порошкообразным алюминием в серной кислоте образуется в качестве основного продукта реакции 9-антрон. Приведите возможную схему его образования.

6.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

6.1. Углеводород $C_{15}H_{12}$ (**A**) при обработке натрием в этаноле превращается в углеводород $C_{15}H_{14}$ (**B**), а при окислении хромовой смесью дает соединение $C_{14}H_8O_2$ (**C**), которое устойчиво к действию окислителей и малоактивно в реакциях электрофильного замещения. Соединение **C** может быть превращено в исходный углеводород **A** путем следующих реакций:

C + метилмагний иодид (1 моль), затем вода \rightarrow **D** ($C_{15}H_{12}O_2$);

D + восстановление по Клемменсену \rightarrow **E** ($C_{15}H_{14}O$);

E + дегидратация \rightarrow **A**.

Определите строение соединений **A–E**, приведите схемы реакций.

6.2. Установите строение дигидроксиантрахинона (**X**), который может образоваться при конденсации фталевого ангидрида с пирокатехином, если известно, что при нитровании он дает два мононитропроизводных, а в его ИК-спектре наблюдаются две полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям карбонильной группы. Приведите схемы реакций, дайте объяснение данным ИК-спектра.

6.3. Фталевый ангидрид при нагревании в парах при температуре 400°C превращается в соединение $C_{14}H_8O_2$ (**A**), которое устойчиво по отношению к окислителям, малоактивно в реакциях электрофильного замещения, но сравнительно легко восстанавливается, например, триэтилсиланом в трифторуксусной кислоте до углеводорода $C_{14}H_{12}$ (**B**). Этот же углеводород образуется при обработке бензилхлорида безводным хлоридом алюминия. Определите строение соединений **A** и **B**, приведите схемы реакций.

6.4. Соединение $C_{14}H_{10}O_3$ (**A**) реагирует с раствором карбоната натрия с выделением CO_2 и образованием натриевой соли. При нагревании с P_2O_5 соединение **A** превращается в соединение $C_{14}H_8O_2$ (**B**), которое не обладает кислотными свойствами, тогда как обработка соединения **A** амальгамированным цинком и соляной кислотой приводит к веществу $C_{14}H_{12}O_2$ (**C**), обладающему кислотными свойствами.

Если вещество **C** нагревать с полифосфорной кислотой, то оно превращается в вещество $C_{14}H_{10}O$ (**D**), которое проявляет свойства, характерные для кетона. При обработке уксуснокислого раствора вещества **D** хромовым ангидридом

образуется соединение **В**. Установите строение соединений **А–D**, приведите схемы реакций.

6.5. Соединение $C_{16}H_{10}O_8$ (**А**) реагирует с раствором карбоната натрия с выделением CO_2 , при взаимодействии с тионилхлоридом образует тетрахлорпроизводное $C_{16}H_6O_4Cl_4$, а при нагревании теряет две молекулы воды, переходя в соединение $C_{16}H_6O_6$.

Соединение **А** можно получить по следующей схеме:

Фталева кислота + нитрующая смесь \rightarrow **В** ($C_8H_5O_6N$);

В + цинк, уксусная кислота \rightarrow **С** ($C_8H_7O_4N$);

С + $NaNO_2$ (HCl , $0^\circ C$) \rightarrow **Д**;

Д + $KJ \rightarrow N_2 + KCl + E$ ($C_8H_5O_4J$);

$2E + Cu \rightarrow CuI_2 + A$.

Установите строение соединений **А–Е**, приведите схемы реакций.

6.6. Определите строение углеводорода **А** ($C_{14}H_{10}$), который при обработке натрием в этаноле превращается в углеводород **В** ($C_{14}H_{12}$), при окислении триоксидом хрома в уксусной кислоте дает соединение **С** ($C_{14}H_8O_2$), при окислении дихроматом калия в серной кислоте — продукт более глубокого окисления **Д**, имеющий молекулярную формулу $C_{14}H_{10}O_4$. Последний — взаимодействует с раствором карбоната натрия с выделением диоксида углерода. Приведите схемы всех указанных реакций.

6.7. При получении дифенилметана из бензола и бензилхлорида по реакции Фриделя — Крафта побочно образуется углеводород (**А**) $C_{20}H_{18}$, похожий по своим свойствам на дифенилметан: при пиролизе он циклизуется с замыканием 5-членного цикла, при обработке дихроматом натрия в уксусной кислоте окисляется с образованием соединения (**В**) $C_{20}H_{14}O_2$.

Последнее соединение проявляет типичные свойства ароматического кетона, в частности, подвергается расщеплению при нагревании с концентрированным раствором щелочи. Среди продуктов щелочного расщепления обнаруживается (после подкисления реакционной смеси) терефталевая кислота.

Определите строение углеводорода (**А**) и продуктов его превращений, приведите схемы реакций.

6.8. Соединение $C_{17}H_{13}ON$ (**А**), растворимое в водной щелочи, под действием серной кислоты подвергается перегруппировке в соединение **В**, имеющее ту же самую молекулярную формулу, но заметно отличающееся по своим свойствам, в частности, оно не растворимо в водной щелочи. При кислотном гидролизе соединение **В** дает смесь 2-нафтиламина и бензойной кислоты.

Приведите структурные формулы соединений **А** и **В**, напишите схемы реакций.

6.9. Соединение $C_{13}H_{12}NI$ (**А**) растворяется в кислотах и диазотируется нитритом натрия. При обработке полученного диазосоединения (**В**) раствором иодида калия образуется соединение $C_{13}H_{10}I_2$ (**С**), которое при нагревании с порошкообразной медью дает флуорен (**Д**). Определите строение соединений **А–D**, приведите схемы реакций.

6.10. Углеводород $C_{13}H_{14}$ (**А**) при окислении кислородом воздуха легко образует гидропероксид $C_{13}H_{14}O_2$ (**В**), распадающийся под действием неорганических кислот с образованием 2-нафтола и соединения C_3H_6O (**С**). Соединение **С**

дает оксим и фенилгидразон, но не обнаруживает реакции серебряного зеркала. Определите строение соединений А–С, приведите схемы реакций.

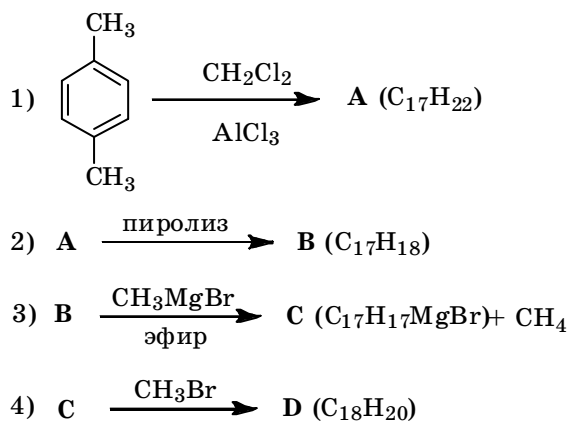
6.11. При хлорировании 1-аминоантрахинона в олеуме получено соединение $C_{14}H_7O_2Cl_2N$ (А), которое при диазотировании и последующей обработке полученного диазосоединения фосфорноватистой кислотой (H_3PO_2) превращается в соединение $C_{14}H_6O_2Cl_2$ (В). Последнее может быть получено конденсацией фталевого ангидрида с *n*-дихлорбензолом по известной методике. Определите строение соединений А и В, приведите схемы реакций.

6.12. Нитрованием 2-метилнафталина было получено моонитросоединение (Х), которое при окислении в жестких условиях превратилось в 3-нитробензол-1,2,4-трикарбовую кислоту. Установите строение соединения Х.

6.13. При нагревании нафталина со смесью формальдегида, хлороводорода, уксусной и фосфорной кислот образуется соединение $C_{11}H_9Cl$ (А). Это соединение легко гидролизуется водной щелочью в соединение $C_{11}H_{10}O$ (В), которое при нагревании с уксусным ангидридом дает соединение $C_{13}H_{12}O_2$ (С), при окислении хромовой смесью превращается во фталевую кислоту, в реакцию азосочетания не вступает. Определите строение соединений А–С, приведите схемы реакций.

6.14. Соединение $C_{10}H_6O_2$ (А) присоединяет 1 моль брома, образуя вещество $C_{10}H_6O_2Br_2$ (В), легко теряющее молекулу HBr с превращением в монобромпроизводное $C_{10}H_5O_2Br$ (С). Соединение А при взаимодействии с циклопентадиеном дает продукт циклоприсоединения формулы $C_{15}H_{12}O_2$ (Д) и реагирует с гидроксиламином (1 моль) с образованием оксима $C_{10}H_7O_2N$ (Е), который может быть также получен нитрозированием 1-нафтола. Определите строение соединений А–Е, приведите схемы реакций.

6.15. Установите строение углеводорода $C_{18}H_{20}$ на основании схемы его синтеза, приведенной ниже. Укажите также структурные формулы промежуточных продуктов синтеза.



ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

1. СТРОЕНИЕ, ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА

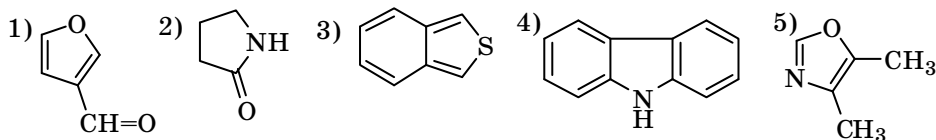
1.1. Напишите структурные формулы приведенных ниже гетероциклических соединений. Укажите, какие из них являются гетероароматическими:

- 1) 3-метилиндол;
- 2) 1,3-оксазолидин;
- 3) 1,3,4-триазол;
- 4) бензо[b]тиофен;
- 5) бензо[c]тиофен.

1.2. Напишите структурные формулы приведенных ниже гетероциклических соединений. Укажите, какие из них являются гетероароматическими:

- 1) имидазол;
- 2) бензо[c]фуран;
- 3) бензо[b]тиофен;
- 4) 3-пирролидон;
- 5) 2-хлор-4-метилселенофен.

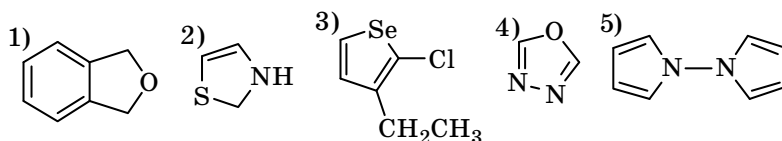
1.3. Назовите приведенные ниже гетероциклические соединения. Укажите, какие из них являются гетероароматическими:



1.4. Напишите структурные формулы всех возможных 5-членных гетероциклических соединений, отвечающих молекулярной формуле C_3H_5ON . Назовите их. Укажите, имеются ли среди них гетероароматические соединения.

1.5. Напишите структурные формулы всех возможных 5-членных гетероциклических соединений, отвечающих молекулярной формуле $C_3H_4N_2$. Назовите их. Укажите, имеются ли среди них гетероароматические соединения.

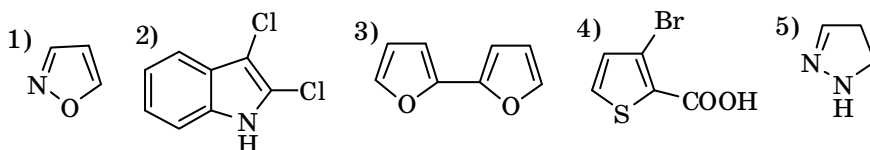
1.6. Назовите приведенные ниже гетероциклические соединения. Укажите, какие из них являются гетероароматическими.



1.7. Напишите структурные формулы приведенных ниже гетероциклических соединений. Укажите, какие из них являются гетероароматическими:

- 1) бензимидазол;
- 2) 1-фенил-2,3-диметил-5-пиразолон (*антипирин*);
- 3) 2,5-диметил-1,3,4-тиадиазол;
- 4) 3-пирролин;
- 5) фурфурол.

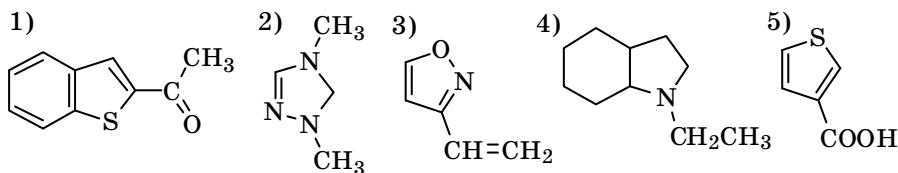
1.8. Назовите приведенные ниже гетероциклические соединения. Укажите, какие из них являются гетероароматическими:



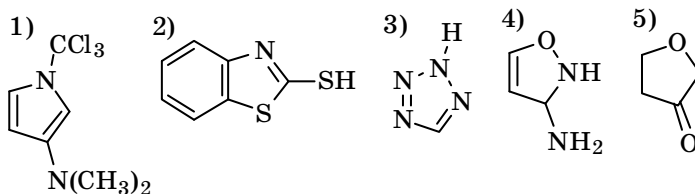
1.9. Напишите структурные формулы указанных ниже соединений и укажите те из них, которые являются гетероароматическими:

- 1) индол;
- 2) изоиндол;
- 3) 5-формил-1,3-оксазол;
- 4) 2,5-диметил-2,5-дигидротиофен;
- 5) N-винил-2-пирролидон.

1.10. Назовите приведенные ниже соединения. Укажите, какие из них являются гетероароматическими:



1.11. Назовите приведенные ниже соединения. Укажите, какие из них являются гетероароматическими:



1.12. Напишите структурные формулы всех возможных 5-членных гетероциклических соединений, отвечающих молекулярной формуле C_3H_5NS .

Назовите их, укажите, какие из них являются гетероароматическими соединениями.

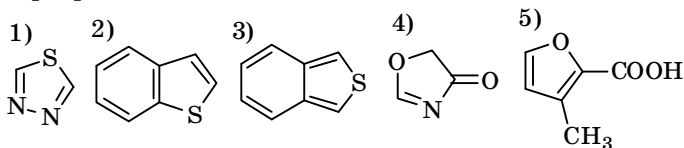
1.13. Напишите структурные формулы указанных ниже гетероциклических соединений. Укажите, какие из них являются гетероароматическими соединениями:

- 1) бензотриазол;
- 2) 1-амино-2,5-диметилпиррол;
- 3) бензо[с]фуран;
- 4) бензо[б]фуран;
- 5) 1,3-оксазолидин.

1.14. Напишите структурные формулы указанных ниже гетероциклических соединений. Укажите, какие из них являются гетероароматическими соединениями:

- 1) индол;
- 2) изоиндол;
- 3) 1,3-диметил-5-пиразолон;
- 4) тетрагидротиофен;
- 5) 2,2,3-триметил-1,3-тиазолин.

1.15. Назовите приведенные ниже соединения. Укажите, какие из них являются гетероароматическими:



2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

2.1. Приведите не менее 4-х способов получения соединений, содержащих фурановый цикл.

2.2. Предложите способы синтеза следующих гетероциклических соединений из ациклических предшественников:

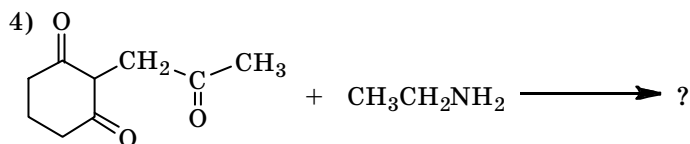
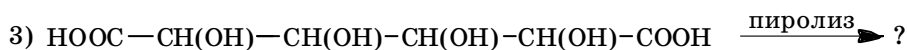
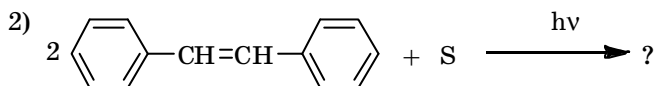
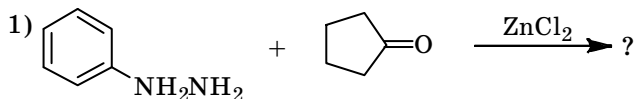
- 1) 3,4-диметилфуран;
- 2) 2,5-диметилиндол;
- 3) бензимидазол;
- 4) N-фенилпиррол.

2.3. Важным методом синтеза фурановых соединений является метод Фейста — Бенари, который включает в себя альдольную конденсацию α -хлоркарбонильного соединения с 1,3-дикарбонильным соединением, последующее внутримолекулярное замещение атома хлора кислородом карбонильной группы и отщепление воды. Рассмотрите все стадии этого синтеза на примере взаимодействия 3-хлор-2-бутанона с ацетоуксусным эфиром.

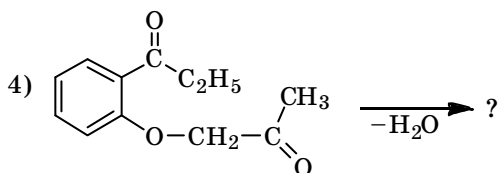
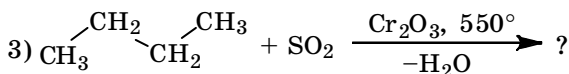
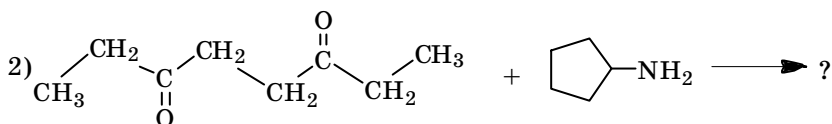
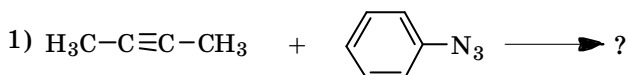
2.4. Предложите способы синтеза следующих гетероциклических соединений из ациклических предшественников:

- 1) 5-этилтетразол;
- 2) N-фенил-1,2,3-триазол;
- 3) 2,5-дигидротиофен-1,1-диоксид;
- 4) 2,3,4,5-тетраметилфуран.

2.5. Приведите структурные формулы гетероциклических соединений, которые образуются в результате следующих реакций:



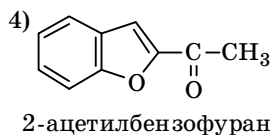
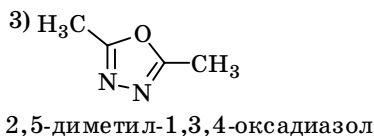
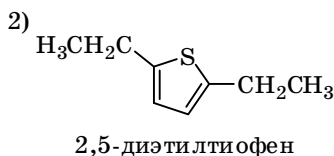
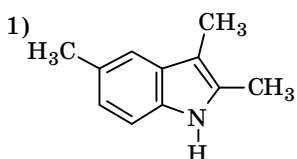
2.6. Приведите структурные формулы гетероциклических соединений, которые образуются в результате следующих реакций:



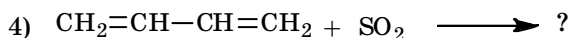
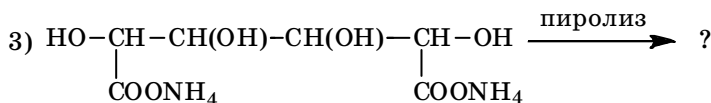
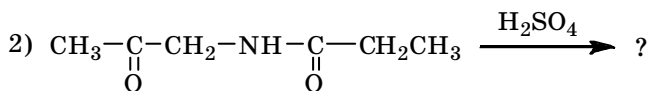
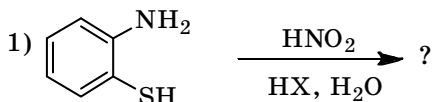
2.7. Приведите не менее 4-х способов получения соединений, содержащих тиофеновый цикл.

2.8. Приведите не менее 4-х способов получения соединений, содержащих пиррольный цикл.

2.9. Предложите способы синтеза следующих гетероциклических соединений из ациклических предшественников:



2.10. Приведите структурные формулы гетероциклических соединений, образующихся в результате следующих реакций:



2.11. Для получения пирролов широко используется синтез Кнорра, заключающийся в конденсации α -аминокетона с карбонильным соединением, имеющим активную метиленовую группу. Какие соединения получатся в синтезе Кнорра при использовании следующих компонентов:

- 1) α -амино-2-бутанон + ацетоуксусный эфир;
- 2) α -аминоацетоуксусный эфир + 2,4-бутандион;
- 3) α -аминоацетоуксусный эфир + ацетоуксусный эфир;
- 4) α -аминоацетофенон + 2,4-бутандион.

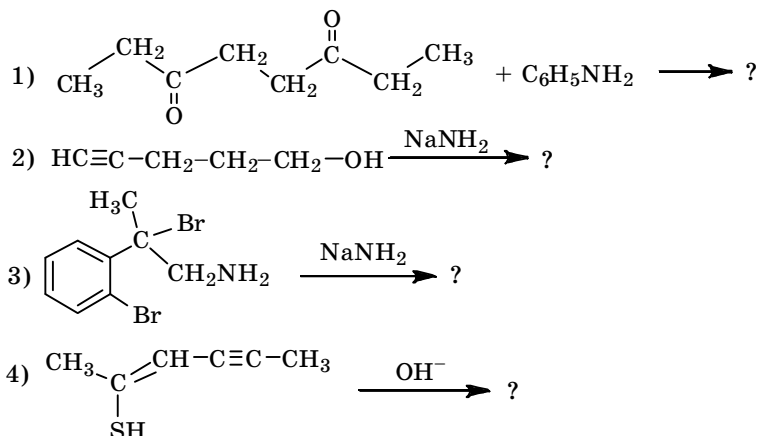
2.12. Предложите схемы синтеза следующих гетероциклических соединений из подходящих ациклических предшественников:

- 1) фуран-2-карбоновая кислота;
- 2) 2,5-диметилиндол;
- 3) 2-меркаптобензотиазол (каптакс);
- 4) 4,5-диметил-3Н-пиразол.

2.13. Предложите схемы синтеза следующих гетероциклических соединений из подходящих ациклических предшественников:

- 1) 2,5-диэтилфуран;
- 2) 1-фенил-2,5-диметилпиррол;
- 3) 3,4-диэтилтиофен;
- 4) 2,3-диметилиндол.

2.14. Приведите структурные формулы гетероциклических соединений, которые образуются в результате следующих реакций:



2.15. Предложите схемы синтеза следующих гетероциклических соединений из подходящих ациклических предшественников:

- 1) изотиазол;
- 2) 1,2,5-оксадиазол;
- 3) селенофен;
- 4) бензо[с]фуран.

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

3.1. Напишите схемы реакций сульфирования тиофена, пиррола, 1,3-тиазола, имидазола. Укажите, какие сульфлирующие реагенты следует использовать в каждом случае. Расположите указанные выше гетероциклические соединения в порядке уменьшения их активности в реакции сульфирования. Ответ аргументируйте.

3.2. Напишите схемы реакций нитрования пиррола, фурана, фурфурола, 3-нитропиррола, 1,3-оксазола. Укажите, какие нитрующие реагенты следует использовать в каждом случае. Расположите указанные выше гетероциклические соединения в порядке уменьшения их активности в реакции нитрования. Ответ аргументируйте.

3.3. Напишите схемы реакций бромирования пиррола, фурана, тиофена и бензола. Укажите, какие условия реакции бромирования (реагент, растворитель, температура, катализатор) следует выбрать в каждом случае. Дайте сравнительную характеристику активности указанных соединений в реакции бромирования.

3.4. Напишите схемы следующих реакций:

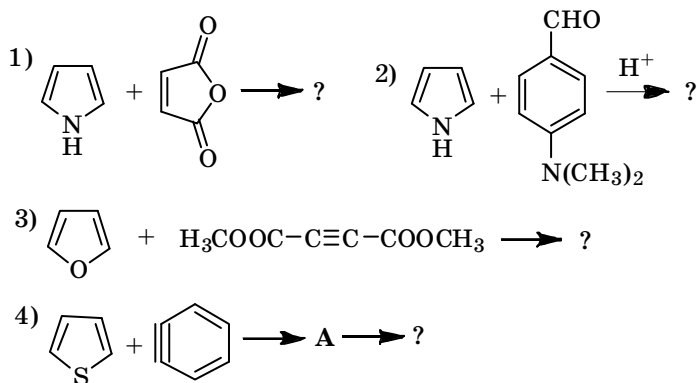
- 1) нитрование пиррола;
- 2) сульфирование фурана;

- 3) ацетилирование тиофена;
- 4) нитрование фурфурола;
- 5) сульфирование 1,3-тиазола.

Укажите, действием каких реагентов и в каких условиях можно осуществить эти реакции. Приведенные выше соединения расположите в порядке уменьшения активности в реакциях электрофильного замещения. Ответ аргументируйте.

3.5. Дайте сравнительную характеристику химических свойств фурана и тиофена. Отметьте сходство и различие в химических свойствах. Иллюстрируйте свои выводы примерами конкретных реакций.

3.6. Напишите структурные формулы продуктов реакций, схемы которых приведены ниже:



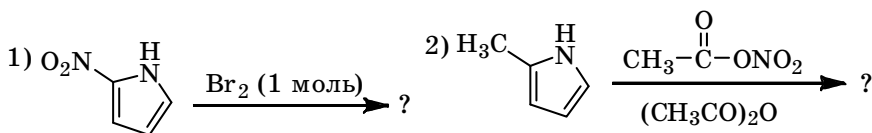
Принимая во внимание тот факт, что приведенные реакции являются реакциями присоединения, дайте сравнительную оценку способности пиррола, фурана и тиофена вступать в реакции присоединения.

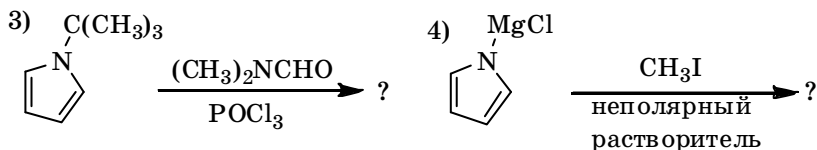
3.7. Напишите схемы следующих реакций:

- 1) превращение фурфурола под действием цианида калия в спиртовом растворе;
- 2) взаимодействие пиррола с ацетоном в присутствии соляной кислоты;
- 3) превращение тиофен-2-альдегида под действием раствора гидроксида натрия;
- 4) взаимодействие индола с формальдегидом в присутствии кислоты.

Дайте оценку влияния гетероциклического кольца (пиррольного, фуранового, тиофенового, индольного) на реакционную способность заместителя, присутствующего в кольце, в частности, сравните реакционную способность альдегидной группы в фурановом и пиррольном циклах.

3.8. Приведите структурные формулы соединений, которые образуются в результате следующих реакций:





Дайте объяснение влиянию природы и положения заместителей на ориентацию электрофильного замещения в пиррольном кольце.

3.9. Напишите схемы следующих реакций:

- 1) нитрование фурана;
- 2) сульфирование пиррола;
- 3) сульфирование тиафена;
- 4) бромирование 1,3-оксазола.

Укажите, действием каких реагентов и в каких условиях можно осуществить эти реакции. Дайте сравнительную оценку активности указанных гетероциклов в реакциях электрофильного замещения.

3.10. Напишите структурные формулы соединений, которые образуются при взаимодействии пиррола и индола со следующими реагентами:

- 1) пиридин-N-сульфотриоксид;
- 2) диметилформамид в присутствии POCl_3 ;
- 3) фенилдиазонийхлорид;
- 4) смесь формальдегида и диметиламина в присутствии HCl ;
- 5) этилмагнийхлорид.

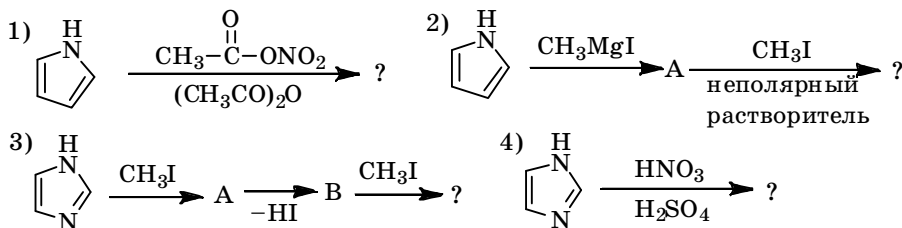
Дайте объяснение различной ориентации электрофильного замещения в пиррольном и индольном циклах.

3.11. Приведите схемы реакций пиррола, пирролидина и имидазола со следующими реагентами:

- 1) гидроксид калия;
- 2) *n*-бутиллитий;
- 3) серная кислота (при комнатной температуре);
- 4) бензилхлорид.

Дайте сравнительную оценку кислотности и основности указанных гетероциклических соединений. Свой ответ аргументируйте.

3.12. Напишите структурные формулы соединений, которые образуются в результате следующих реакций:



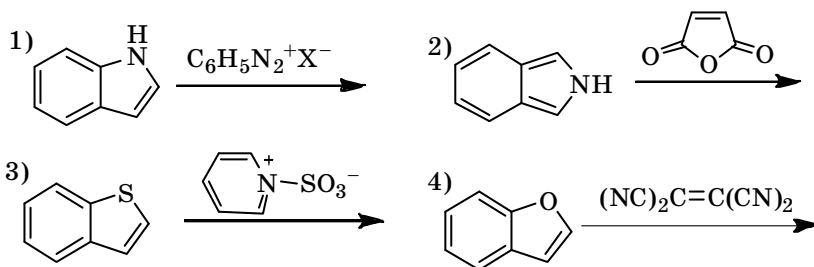
Дайте сравнительную оценку реакционной способности пиррола и имидазола.

3.13. Напишите структурные формулы соединений, которые образуются в результате реакций бромирования молекулярным бромом:

- 1) пиррола (в этаноле);
- 2) фурана (в диоксане и в этаноле);
- 3) тиафена (в бензоле);
- 4) пиразола (в водном растворе ацетата натрия);
- 5) имидазола (в хлороформе).

Дайте оценку активности указанных выше гетероциклических соединений в реакциях галогенирования.

3.14. Приведите структурные формулы соединений, которые образуются в результате следующих реакций:



Дайте оценку реакционной способности индола, изоиндола, бензотиофена и бензофурана применительно к реакциям электрофильного замещения и реакциям присоединения.

3.15. Напишите схемы реакций тиафена и 1,3-тиазола со следующими реагентами:

- 1) концентрированная серная кислота (20°C);
- 2) диметилформамид в присутствии POCl_3 ;
- 3) надуксусная кислота;
- 4) молекулярный бром.

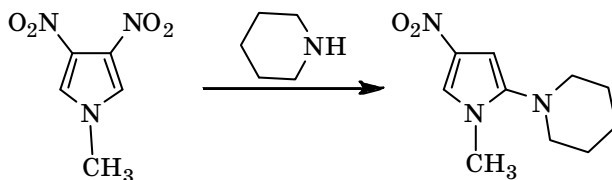
Дайте сравнительную оценку реакционной способности тиафена и 1,3-тиазола по отношению к электрофильным реагентам.

4. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

4.1. Тиафен гладко ацетируется при обработке ацетилхлоридом в присутствии SnCl_4 . Рассмотрите механизм этой реакции.

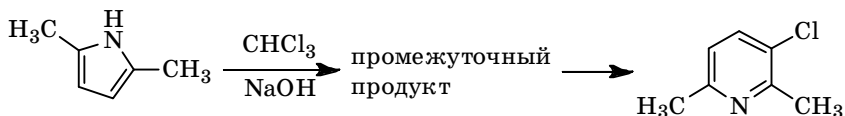
4.2. При взаимодействии тиафена с ацетоном в присутствии 70%-ной серной кислоты образуется 2,2-ди-(α -тиенил)пропан (выход 70%). Приведите механизм этой реакции.

4.3. Предложите механизм, который объяснял бы результат следующей реакции:

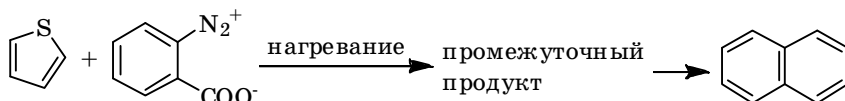


4.4. При попытке формилирования 2,5-диметилпиррола по методу Реймера — Тимана (действием хлороформа и щелочи) вместо ожидаемого формилпиррола получен 3-хлор-2,6-диметилпиридин.

Предложите механизм, который объяснял бы результат данной реакции.



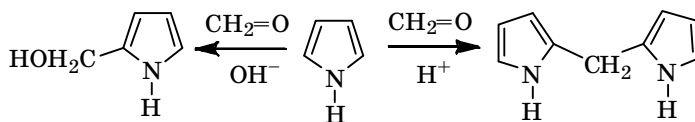
4.5. Предложите механизм, который объяснял бы результат следующей реакции:



4.6. Индол при обработке смесью формальдегида и диметиламина в присутствии кислоты подвергается аминотиметилрованию (реакция Манниха) с образованием 3-диметиламинотиметильного производного, известного как алкалоид под названием грамин.

Рассмотрите механизм образования грамина из индола по реакции Манниха.

4.7. При взаимодействии пиррола с формальдегидом в щелочной среде образуется 2-гидроксиметилпиррол, тогда как в кислой среде продуктом реакции является ди-(2-пиррил)метан.

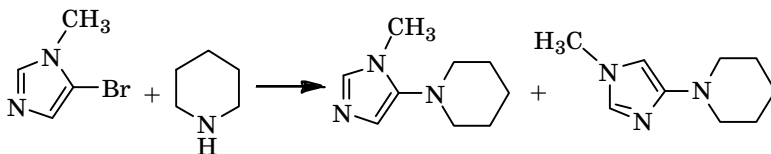


Приведите механизмы реакций пиррола с формальдегидом в щелочной и кислой среде, дайте объяснение роли щелочи и кислоты соответственно.

4.8. Подобно бензальдегиду, фурфурол в спиртовом растворе под действием цианида калия вступает в бензоиновую конденсацию, образуя α-оксикетон, называемый фурином.

Приведите механизм конденсации. Укажите также, способен ли к аналогичной конденсации пиррол-2-альдегид, а если нет, то почему.

4.9. Предложите механизм, который объяснил бы результат следующей реакции:



4.10. Приведите механизм реакции формилирования индола по Реймеру — Тиману (действием хлороформа и щелочи).

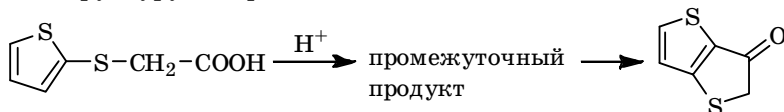
4.11. При взаимодействии с пиперидином скорость реакции нуклеофильного замещения атома брома для 2-бром-5-нитротиофена при 25°C в 150 раз больше,

чем для 4-нитробромбензола. Рассмотрите механизм реакции и дайте объяснение наблюдаемому факту.

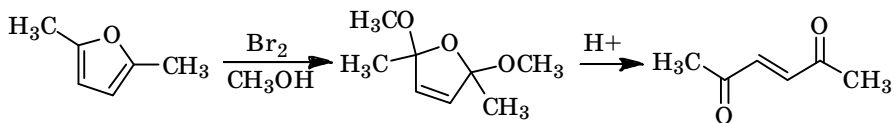
4.12. 2-Метилиндол при нагревании с метилвинилкетонем образует 2-метилкарбазол. Укажите стадии этого превращения.

4.13. Какие соединения образуются при обработке смеси тиофен-2-альдегида и формальдегида водным концентрированным раствором гидроксида натрия? Рассмотрите механизм их образования.

4.14. Электрофильное замещение в тиофеновом кольце иногда проходит по положению 2, уже занятому заместителем. Ниже приведен пример такого процесса, протекающего внутримолекулярно. Рассмотрите его механизм и определите структуру интермедиата.



4.15. Фурановый цикл может быть раскрыт с образованием непредельного 1,4-дикетона по ниже приведенной схеме:



Рассмотрите механизм каждой стадии этого процесса.

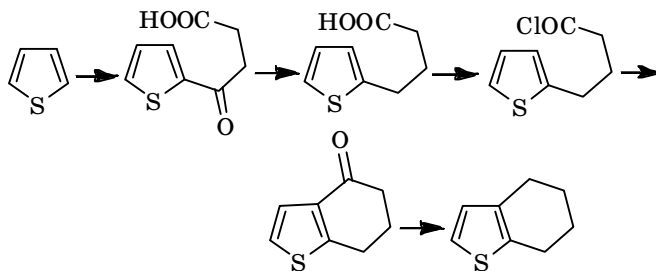
5. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

5.1. 3-Индолилуксусная кислота является гормоном растительного мира, регулирующим рост растений. Предложите схему синтеза этой кислоты, исходя из индола.

5.2. Химия тиофена близка химии бензола. В частности, как и в случае бензола, при введении заместителей в труднодоступные положения тиофенового кольца находит применение временная защита наиболее реакционных положений с помощью легко удаляемых групп. С учетом сказанного выше предложите способ получения 3-нитротиофена, исходя из тиофена.

5.3. Предложите схему синтеза 2,3,4-трихлорпиррола, исходя из пиррола.

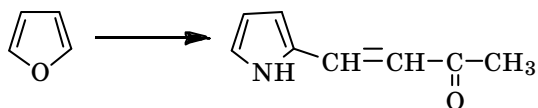
5.4. Укажите реагенты и условия реакций, которые необходимо использовать в синтезе 4,5,6,7-тетрагидробензотиофена, схема которого приведена ниже:



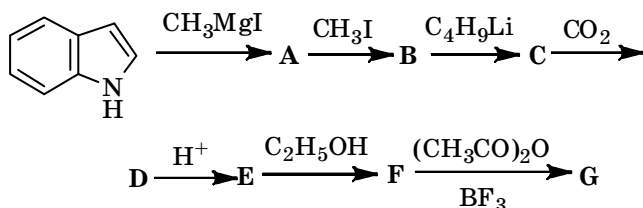
5.5. Из фурана получите β -(2-фурил)акриловую кислоту.

5.6. Из имидазола получите N-ацетилимидазол.

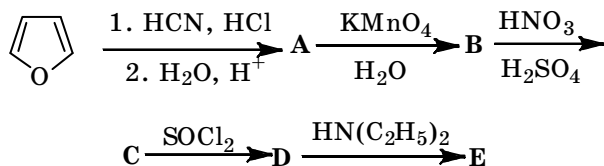
5.7. Предложите путь превращения фурана в 1-(2-пиррил)-1-бутен-3-он:



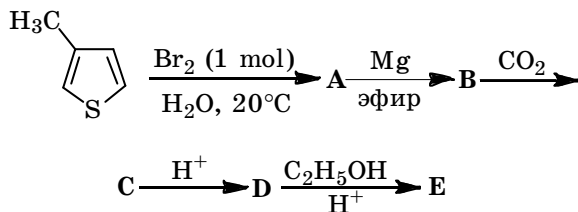
5.8. Напишите структурные формулы промежуточных соединений и конечного продукта следующего синтеза:



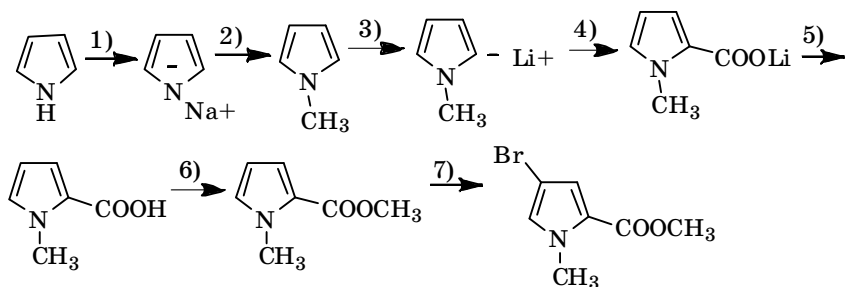
5.9. Напишите структурные формулы промежуточных соединений и конечного продукта следующего синтеза:



5.10. Укажите структуры промежуточных соединений и конечного продукта следующего синтеза:

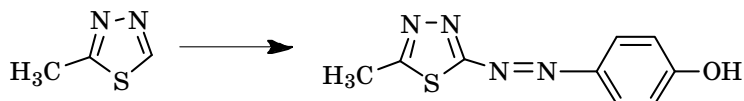


5.11. Укажите реагенты и условия реакций, которые необходимы для осуществления приведенных ниже превращений:

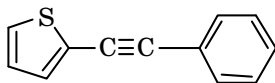


5.12. Предложите путь превращения имидазола в 1-метил-2,4,5-трибромимидазол.

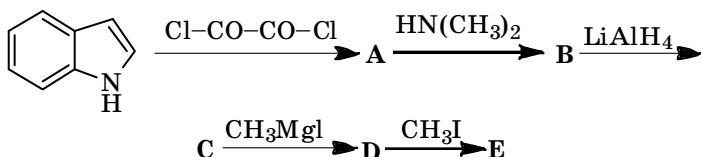
5.13. Пятичленные гетероциклы с тремя гетероатомами обычно не вступают в реакции электрофильного замещения, однако при наличии в кольце электронодонорных заместителей они могут подвергаться в жестких условиях таким реакциям, как нитрование и сульфирование. С учетом сказанного предложите путь получения азокрасителя приведенной ниже структуры из 2-метил-1,3,4-тиадиазола.



5.14. Предложите схему синтеза 2-(фенилэтинил)тиофена, используя в качестве исходных соединений тиофен и ацетилен. Неорганические реактивы можно брать любые.



5.15. Напишите структурные формулы промежуточных соединений и конечного продукта в приведенной ниже схеме синтеза:



6. УСТАНОВЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПО ИХ СВОЙСТВАМ

6.1. Какое строение может иметь соединение (A) $C_6H_6O_3$, образующееся при нагревании фруктозы в присутствии щавелевой кислоты, если известно, что оно дает реакцию серебряного зеркала и образует оксим, а при окислении водным раствором перманганата калия превращается в дикарбоновую кислоту (B) $C_6H_4O_5$, которая может быть получена также циклизацией дикарбоновой кислоты, образующейся при осторожном окислении глюкозы. Приведите схемы реакций.

6.2. Соединение $C_5H_4O_2$ (A) образует оксим, фенилгидразон, дает реакцию серебряного зеркала, при обработке бромом в диоксане образует монобромпроизводное $C_5H_3O_2Br$ (B).

При окислении соединения A получается карбоновая кислота $C_5H_4O_3$ (C), которая при нагревании в запаянной трубке при $260-275^\circ C$ переходит в соединение C_4H_4O (D), не проявляющее реакций, характерных для карбонильной группы. Определите строение соединений A–D, приведите схемы реакций.

6.3. Какое строение может иметь соединение (А) C_6H_7ON , которое образует оксим и фенилгидразон, но не дает реакцию серебряного зеркала, а при обработке гипохлоритом натрия ($NaOCl$) превращается в смесь хлороформа и натриевой соли карбоновой кислоты (В), имеющей формулу $C_5H_6O_2N$?

Особенностью этой карбоновой кислоты является то, что она легко декарбоксилируется при нагревании, а также подвергается реакциям электрофильного замещения (сульфированию, бромированию) с элиминированием карбоксильной группы. Приведите схемы реакций.

6.4. Какое строение может иметь соединение (А) $C_9H_{13}ON$, которое образуется при обработке пиррола сначала уксусным ангидридом при $150-200^\circ C$, затем изопропилхлоридом в присутствии хлорида алюминия?

Известно, что при окислении исследуемого соединения перманганатом калия и последующего декарбоксилирования получившейся карбоновой кислоты образуется алкилпиррол (В), который нельзя получить алкилированием незамещенного пиррола. Приведите схемы реакций.

6.5. При обработке индола формальдегидом и диметиламином при $0^\circ C$ образуется соединение $C_{11}H_{14}N_2$ (А), которое не способно к взаимодействию с такими реагентами, как амид натрия и метилмагниййодид.

При нагревании соединение А перегруппировывается в соединение В, имеющее такую же молекулярную формулу $C_{11}H_{14}N_2$, но реагирующее с амидом натрия и метилмагниййодидом. Определите строение соединений А и В, приведите схемы реакций.

6.6. Соединение C_6H_6OS (А) образует оксим и фенилгидразон, но не дает реакцию серебряного зеркала, при окислении холодным щелочным раствором перманганата калия превращается в соединение $C_5H_4O_2S$ (В), реагирующее с раствором соды с выделением CO_2 . Соединение В может быть получено также путем последовательной обработки тиофена бутиллитием, диоксидом углерода и соляной кислотой. Установите строение соединений А и В, приведите схемы реакций.

6.7. Соединение $C_5H_4O_3$ (А) реагирует с карбонатом натрия с выделением CO_2 , при обработке бромом (1 моль) дает бромпроизводное $C_5H_3O_3Br$ (В), а при нагревании в запаянной трубке ($260-275^\circ C$) превращается в вещество состава C_4H_4O (С). Сосновая лучинка, смоченная соляной кислотой, окрашивается веществом С в интенсивный зеленый цвет.

Какое строение могут иметь соединения А, В и С, если известно также, что соединение А образуется при сухой перегонке слизиевой кислоты? Приведите схемы реакций.

6.8. Соединение $C_5H_3O_2Cl$ (А) под действием реактива Толленса и последующем подкислении превращается в соединение $C_5H_3O_3Cl$ (В), которое, отщепляя при нагревании диоксид углерода, переходит в 2-хлорфуран.

Предложите структурные формулы соединений А и В, принимая во внимание тот факт, что соединения А может быть получено, исходя из альдопентозы. Приведите схемы реакций.

6.9. Какое строение может иметь соединение А ($C_7H_6O_2$), обладающее запахом корицы и применяемое в парфюмерии? Известно, что оно образует оксим и фенилгидразон, дает реакцию «серебряного зеркала».

При каталитическом гидрировании над никелем Ренея соединение **A** поглощает 4 моля водорода, образуя вещество **B** состава $C_7H_{14}O_2$, которое в более жестких условиях гидрирования способно присоединять еще 1 моль водорода с образованием 1,7-гептандиола? Напишите схемы реакций.

6.10. Соединение C_5H_7N (**A**) практически лишено как основных, так и кислотных свойств, например, не реагирует с метилмагниййодидом. При нагревании выше $100^\circ C$ соединение **A** превращается в соединение **B**, имеющее ту же молекулярную формулу C_5H_7N , практически лишенное основных свойств, но проявляющее свойства слабой кислоты: реагирует с метилмагниййодидом. При каталитическом гидрировании соединения **A** и **B** поглощают по 2 моля водорода, переходя в тетрагидропроизводные, которые являются сильными основаниями. Предложите наиболее вероятную структуру соединений **A** и **B**, приведите схемы реакций.

6.11. Соединение $C_5H_5O_2N$ (**A**) реагирует с раствором карбоната натрия с выделением диоксида углерода и образованием соли **B**, а при нагревании в твердом виде до температуры $190^\circ C$ отщепляет диоксид углерода, переходя в соединение C_4H_5N (**C**).

Как соединение **A**, так и соединение **C** способны вступать в реакцию азосочетания с фенилдиазонийхлоридом. При этом из обоих соединений образуется один и тот же азокраситель, имеющий молекулярную формулу $C_{10}H_9N_3$ (**D**). Определите строение соединений **A–D**, приведите схемы реакций.

6.12. Определите строение соединения C_5H_7N (**A**), которое практически лишено основности и является очень слабой кислотой, способной взаимодействовать лишь с таким сильным основанием, как бутиллитий, с которым дает литиевое производное (**B**). Последнее, при обработке диоксидом углерода и последующем подкислении превращается в карбоновую кислоту $C_6H_7O_2N$ (**C**).

Соединение **A** легко подвергается реакциям электрофильного замещения (нитрованию, сульфированию, галогенированию, ацилированию), например, под действием брома в этаноле бромится на холоду с образованием тетрабромпроизводного (**D**). При каталитическом гидрировании соединение **A** дает тетрагидропроизводное $C_5H_{11}N$ (**E**), которое является сильным основанием. Приведите структурные формулы соединений **B**, **C**, **D** и **E**, напишите схемы реакций.

6.13. Определите структуру изомерных карбоновых кислот, которые получают из 3-метилтиофена в следующих условиях:

- 1) обработка бутиллитием, затем CO_2 , затем подкисление;
- 2) обработка бромом (1 моль), затем магнием в эфире, затем CO_2 и, наконец, соляной кислотой.

Приведите свои соображения относительно факторов, определяющих место вхождения карбоксильной группы в каждом случае.

6.14. Предложите структуру для изомерных бромимидазолов (**A** и **B**) на основании следующих данных:

- бромимидазол **A** содержит подвижный атом брома, который легко замещается нуклеофильными реагентами, тогда как атом брома в бромимидазоле **B** замещается с трудом;
- в реакции с пиперидином бромимидазол **A** дает только одно пиперидиновое производное, тогда как бромимидазол **B** дает смесь двух изомерных пиперидиновых производных;

- каждый из бромимидазолов (**A** и **B**) может быть превращен в соответствующую имидазолкарбоновую кислоту путем обработки магнием в эфире, затем диоксидом углерода и наконец, соляной кислотой. Приведите схемы реакций.

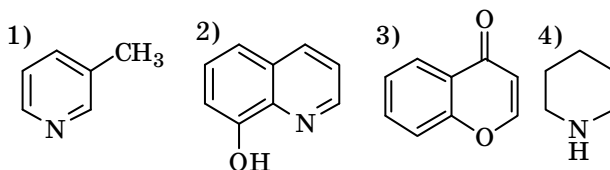
6.15. Предложите структурную формулу для соединения $C_{11}H_{11}N$ (**A**), полученного путем следующего синтеза: пиррол обработали метилмагниийодидом, затем иодметаном, затем бутиллитием и, наконец, бромбензолом в присутствии соли палладия как катализатора.

Как и пиррол, соединение **A** практически лишено основности и относительно легко подвергается электрофильному замещению (сульфируется, нитруется, галогенируется), в частности, под действием брома в этаноле при обычной температуре дает трибромпроизводное. Приведите схемы реакций.

ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

1. СТРОЕНИЕ, ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА

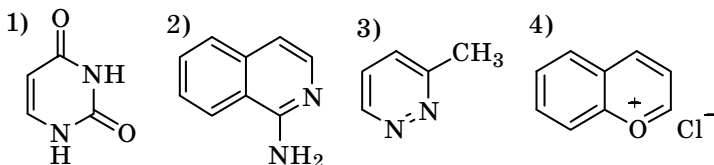
1.1. Приведите названия гетероциклов (систематические и тривиальные, если они имеются), укажите ароматические гетероциклы.



1.2. Напишите структуры гетероциклических соединений, укажите среди них ароматические гетероциклы:

- 1) 2-метилпиридин (α -пиколин);
- 2) 4-бензопирон (хромон);
- 3) 2,3-дигидропиридин (урацил);
- 4) N-метилакридиниййодид.

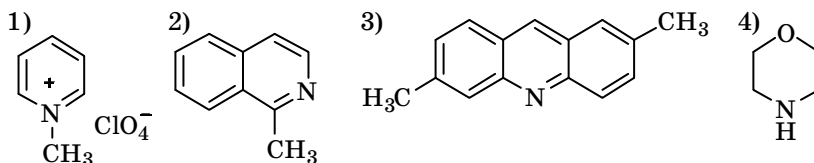
1.3. Приведите названия гетероциклов (систематические и тривиальные, если они имеются), укажите ароматические гетероциклы:



1.4. Напишите структуры гетероциклических соединений, укажите среди них ароматические гетероциклы:

- 1) α -пирон;
- 2) 3,5,7,3',4'-пентагидроксифлавоон (кверцетин);
- 3) 2,4,6-триметилпиридин (коллидин);
- 4) 2,4-дигидрокси-5-метилпиримидин (тимин).

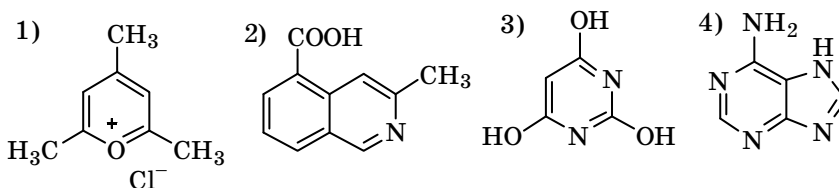
1.5. Приведите названия гетероциклов (систематические и тривиальные, если они имеются), укажите ароматические гетероциклы:



1.6. Напишите структурные формулы приведенных гетероциклических соединений, дайте им названия по систематической номенклатуре:

- 1) пурин;
- 2) морфолин;
- 3) пиперазин;
- 4) никотиновая кислота.

1.7. Приведите названия гетероциклов (систематические и тривиальные, если они имеются), укажите среди них ароматические гетероциклы.



1.8. Напишите структурные формулы приведенных гетероциклических соединений, укажите среди них ароматические гетероциклы:

- 1) γ -пиран;
- 2) 2-винилпиридин;
- 3) бензо-2-пирон (кумарин);
- 4) 2-метилхинолин (хинальдин-2).

1.9. Напишите структурные формулы изомерных шестичленных гетероциклов состава $C_6H_6N_2$, приведите их систематические и тривиальные (если они имеются) названия.

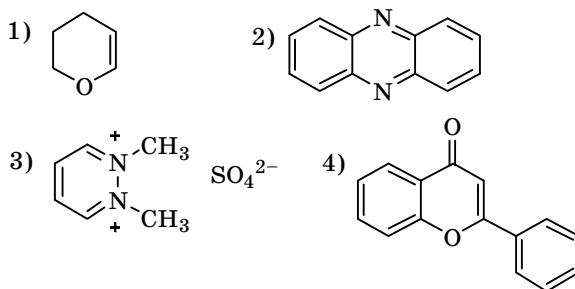
1.10. Напишите структурные формулы приведенных гетероциклических соединений, укажите среди них ароматические гетероциклы:

- 1) 1-аминоизохинолин;
- 2) 1,2-дiazин (пиридазин);
- 3) бензопирон-4 (хромон);
- 4) 2-амино-6-оксипурин (гуанин).

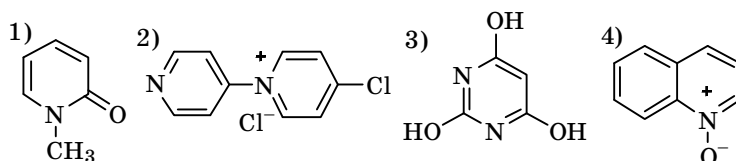
1.11. Напишите структурные формулы приведенных гетероциклических соединений, укажите среди них ароматические гетероциклы:

- 1) пиридиний-гидросульфат;
- 2) дибензо- γ -пиран (ксантен);
- 3) 2,3-пиридиндикарбоновая кислота (хинолиновая кислота);
- 4) N-метилхинолиниййодид.

1.12. Приведите названия гетероциклов (систематические и тривиальные, если они имеются), укажите среди них ароматические гетероциклы.



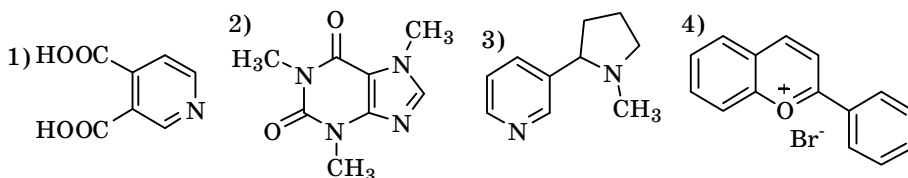
1.13. Приведите названия гетероциклов (систематические и тривиальные, если они имеются), укажите среди них ароматические гетероциклы.



1.14. Напишите структурные формулы приведенных гетероциклических соединений, укажите среди них ароматические гетероциклы:

- 1) 2,4,6-триоксипиримидин (барбитуровая кислота);
- 2) 2,6,8-триоксипурин (мочевая кислота);
- 3) 2-пропилпиперидин (кониин);
- 4) дибензо-γ-пиран (ксантен).

1.15. Приведите названия гетероциклов (систематические и тривиальные, если они имеются), укажите ароматические ГЦ.

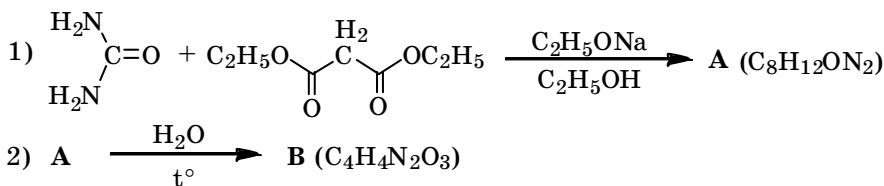


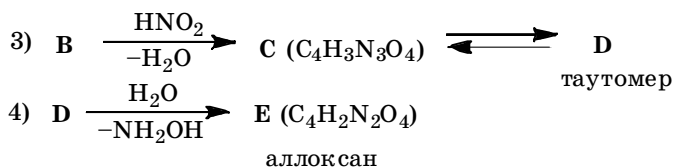
2.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

2.1.

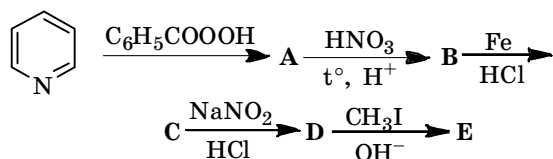
а) Аллоксан — краситель пиримидинового ряда — получают путем следующих превращений:





Аллоксан образует бесцветный гидрат под действием воды. Представьте его структуру.

б) Выполните схему превращений, назовите полученные соединения.

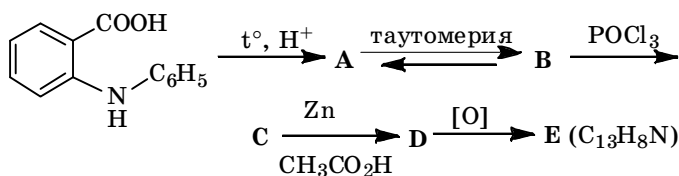


2.2.

а) Проставьте недостающие реагенты и условия реакций в схеме синтеза алкалоида пиридинового ряда — *кониина*.

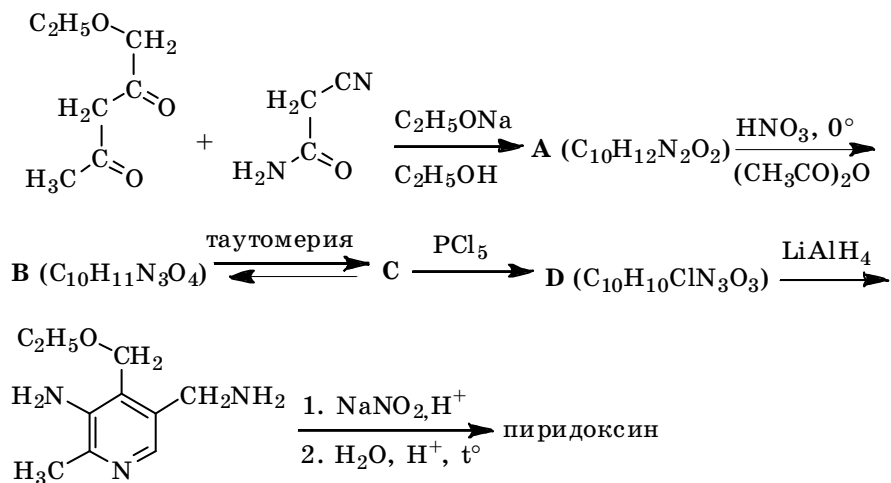
Ацетилен (2 моль) → пиридин → α-пиколин → 1-(α-пиридил)пропен → конин (2-пропилпиперидин).

б) Выполните схему превращений, назовите полученные соединения.

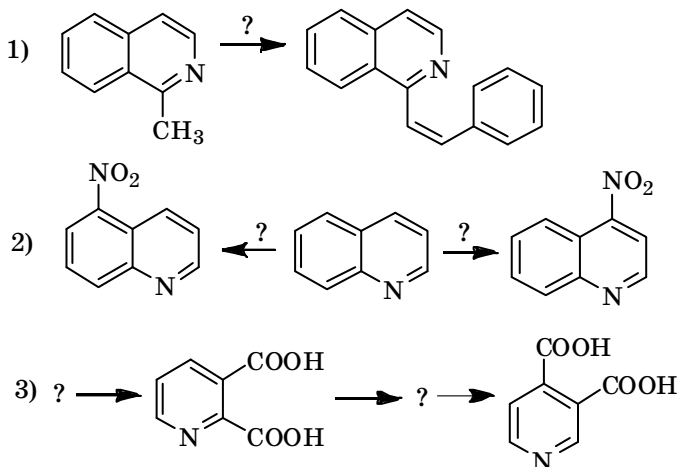


2.3.

а) *Пиридоксин* — производное пиридина, известное в медицине как витамин B₆. Воспроизведите схему синтеза этого соединения.

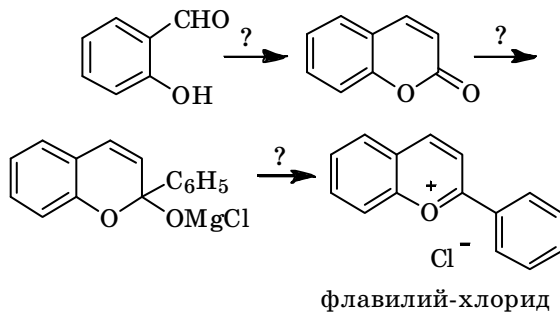


б) Проставьте недостающие реагенты (или субстраты) в следующих схемах реакций:



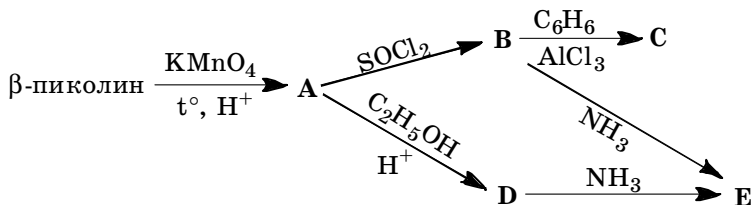
2.4.

а) Красная и синяя окраска многих цветов и фруктов обусловлена наличием в них антоцианинов, гликозидов пирилевых солей. Начальным членом ряда этих солей является хлорид флавилия, который можно синтезировать по схеме приведенной ниже:



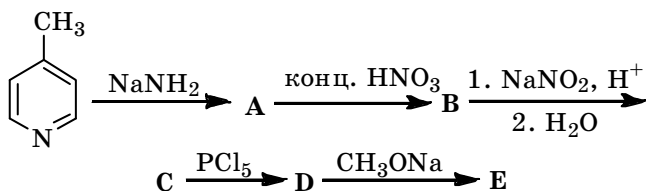
Проставьте недостающие реагенты в схеме превращений, ведущей к образованию соли флавилия. Обладает ли конечный продукт ароматичностью?

б) Выполните схему превращений, назовите полученные соединения.

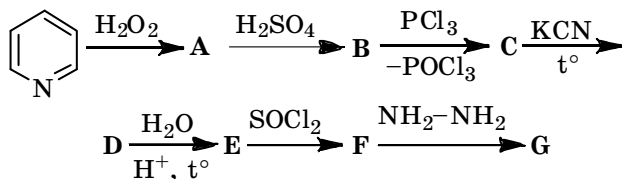


2.5.

а) Выполните схему превращений ведущих к 2-метокси-4-метил-6-нитропирдину — промежуточному соединению для получения *порфобилиногена* — жизненно важного вещества, участвующего в процессе основного метаболизма.

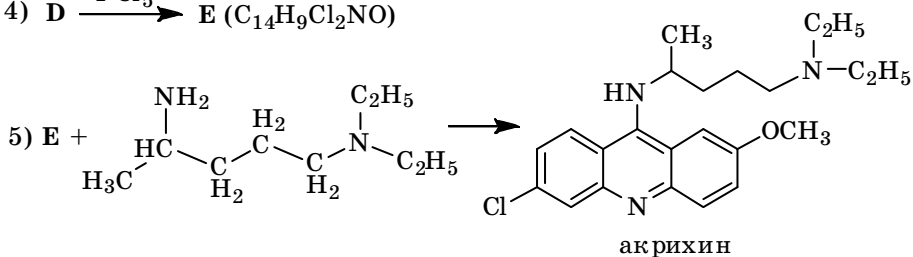
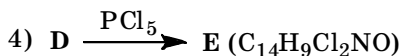
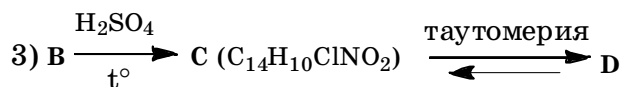
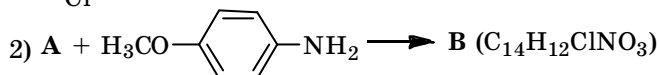
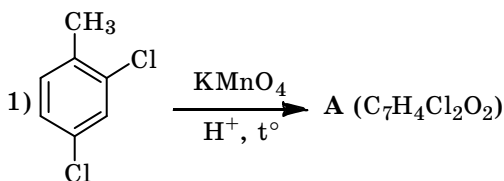


б) Выполните схему превращений, назовите полученные соединения А–Г.

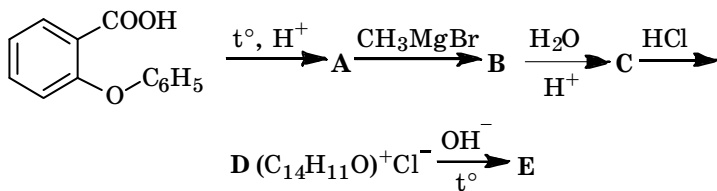


2.6.

а) Выполните схему превращений, позволяющую получить известный антималярийный препарат *акрихин*,

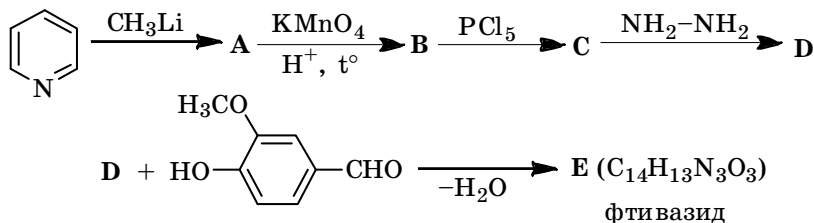


б) Выполните схему превращений, назовите полученные соединения А–Е.

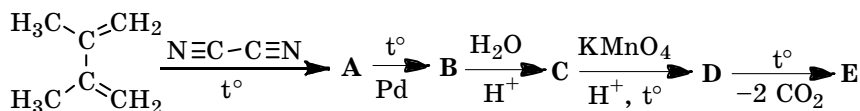


2.7.

а) Выполните схему синтеза противотуберкулезного препарата фтивазида из пиридина.



б) Выполните схему превращений, назовите полученные соединения.

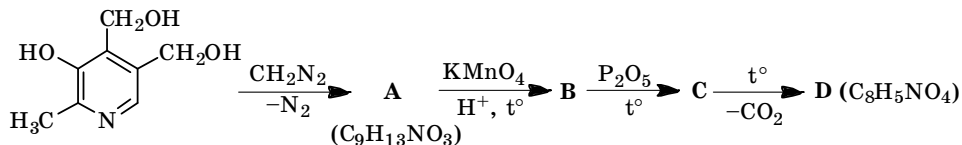


2.8.

а) Проставьте недостающие реагенты в схеме получения известного снотворного препарата — веронала (натриевой соли 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты).

Малоновый эфир → Na-малоновый эфир → этилмалоновый эфир → Na-этилмалоновый эфир → диэтилмалоновый эфир → 5,5-диэтилбарбитуровая кислота → веронал.

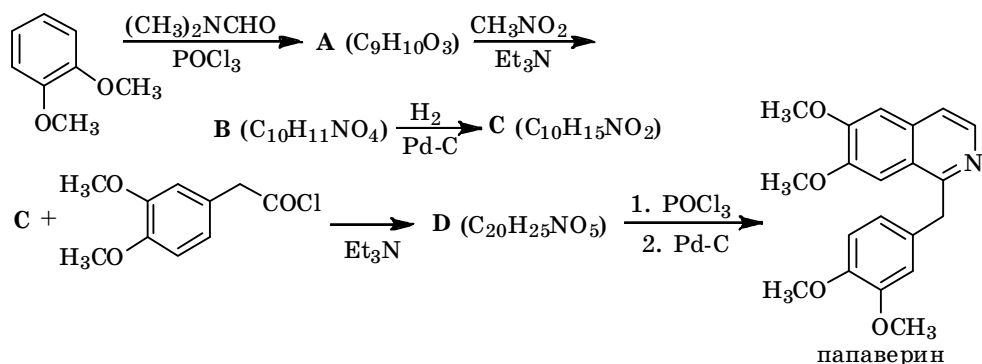
б) При установлении структуры одного из витаминов группы В — *пиридоксина* были проделаны следующие превращения:



Приведите структуры соединений А–D.

2.9.

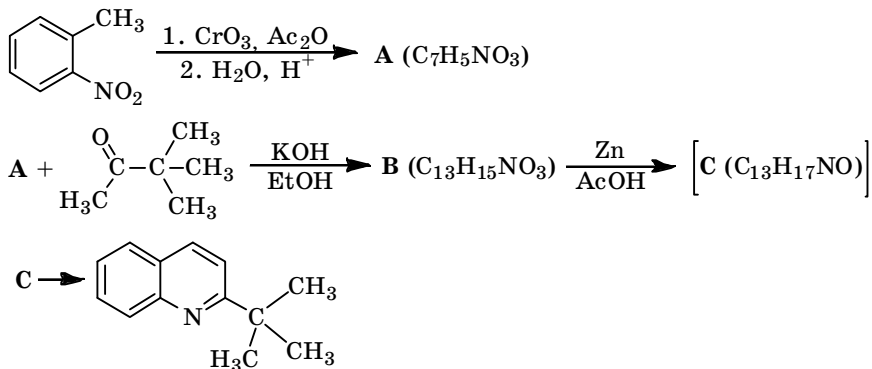
а) Выполните схему превращений, позволяющую получить алкалоид ряда изохинолина *папаверин*,



б) При нагревании анилина со смесью ацетона и формальдегида в присутствии кислоты образуются три продукта. Напишите их структурные формулы и назовите их. Как называется эта реакция?

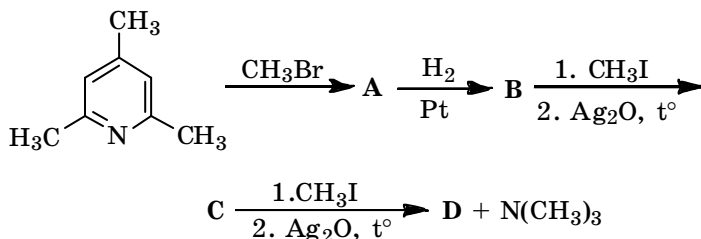
2.10.

а) Выполните схему синтеза замещенного хинолина по предложенной ниже схеме (метод Фридлендера), назовите конечный продукт.



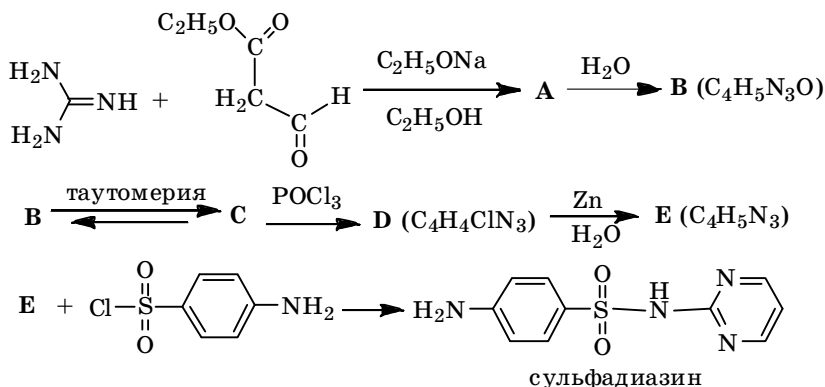
Промежуточный продукт С практически сразу же в условиях реакции подвергается циклизации.

б) Выполните схему превращений, укажите структуры соединений А–D.

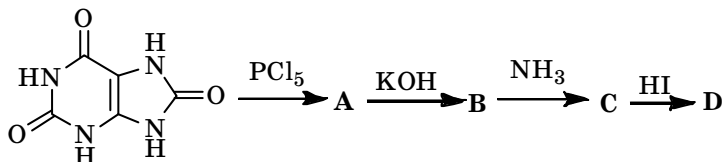


2.11.

а) Выполните схему синтеза 2-аминопиримидина, использующегося для синтеза известного сульфамидного препарата — *сульфадиазина*,

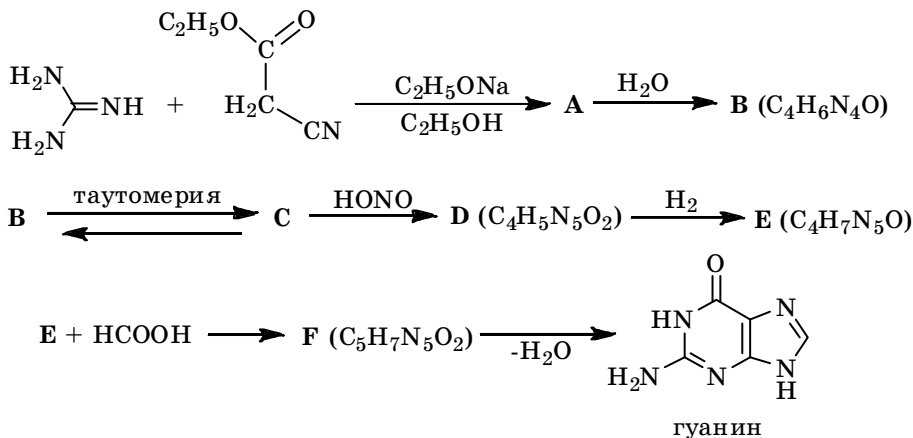


б) Выполните схему превращений, назовите исходное и конечное соединения:

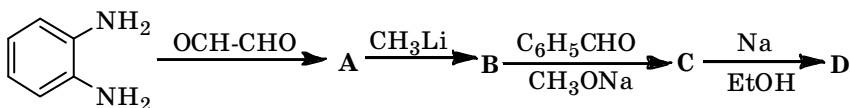


2.12.

а) Выполните схему синтеза важнейшего производного пурина — *гуанина*, входящего в состав нуклеиновых кислот.

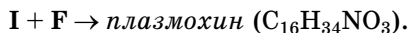
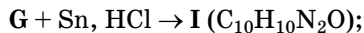
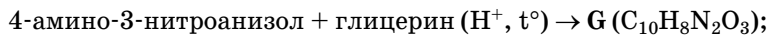
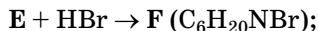
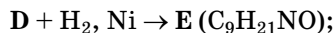
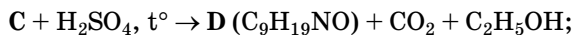
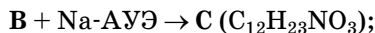
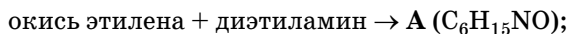


б) Выполните схему превращений, назовите исходное и конечное соединения:

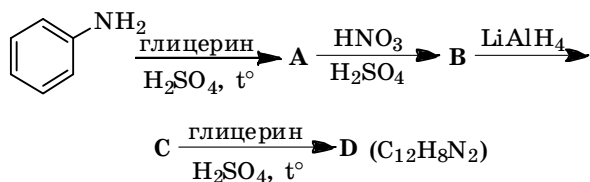


2.13.

а) Выполните схему превращений, позволяющую получить известный антималярийный препарат *плазмохин*,

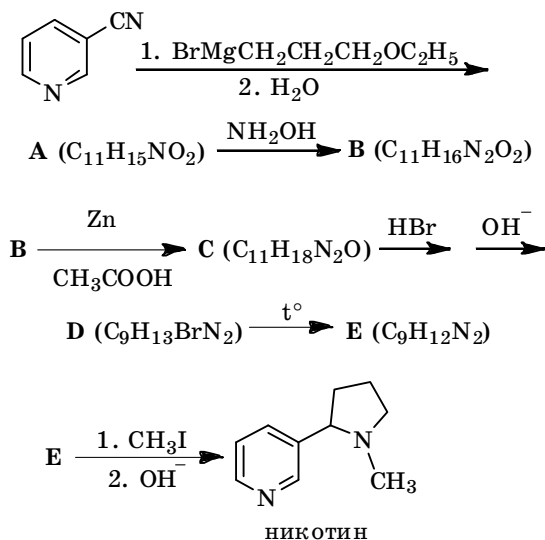


б) Выполните схему превращений, позволяющую получать производные фенантразолина, представьте последовательность всех стадий первой реакции.

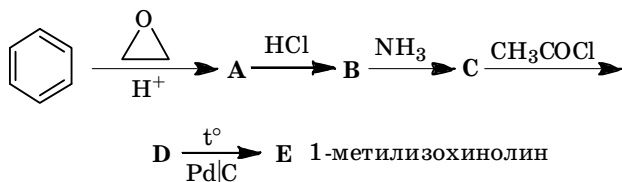


2.14.

а) Выполните схему превращений, позволяющую получить известный алкалоид табака *никотин*,

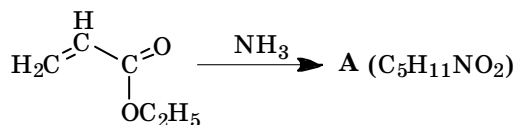


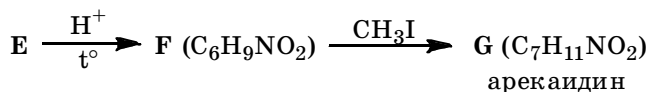
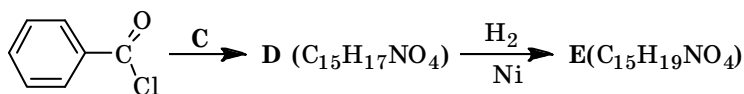
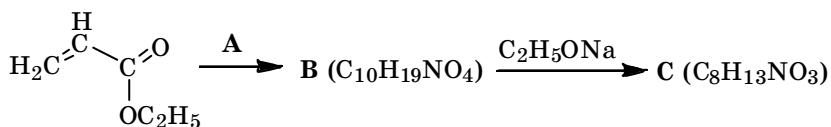
б) Выполните схему превращений, позволяющую получать производные изохинолина.



2.15.

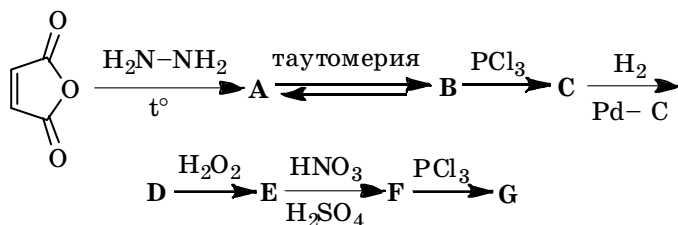
а) *Арекаидин* — алкалоид орехов бетеля, может быть получен по следующей схеме:





Напишите структуры всех промежуточных продуктов, укажите, на каких стадиях реализуется реакция Михаэля.

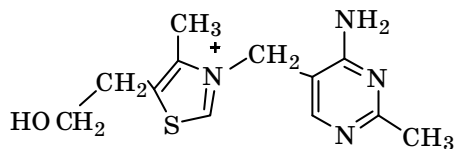
б) Выполните схему превращений, назовите полученные соединения:



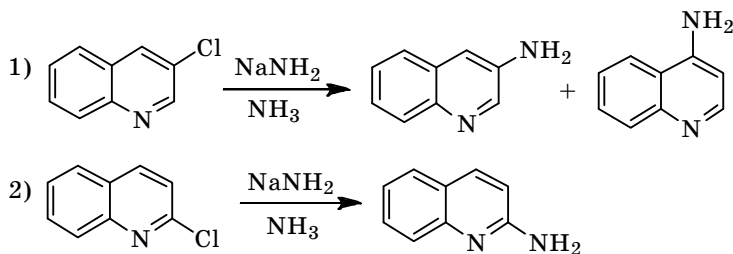
3. СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

3.1.

а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле *тиамина* (витамина В₁), аргументируйте свой ответ.

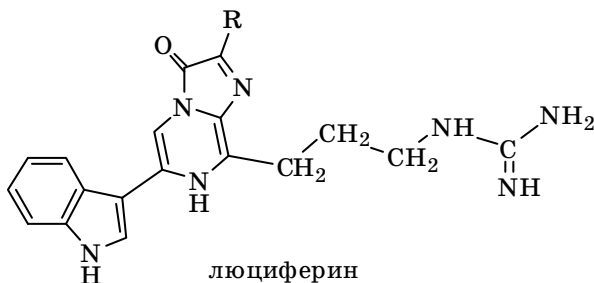


б) Объясните различное поведение соединений в следующих реакциях:

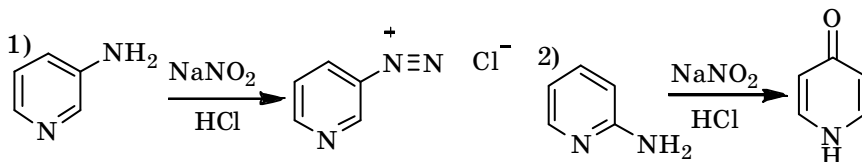


3.2.

а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле *люциферина*, гетероциклического соединения, обладающего хемотропной люминесценцией. Аргументируйте свой ответ.



б) Объясните различное поведение соединений в следующих реакциях:

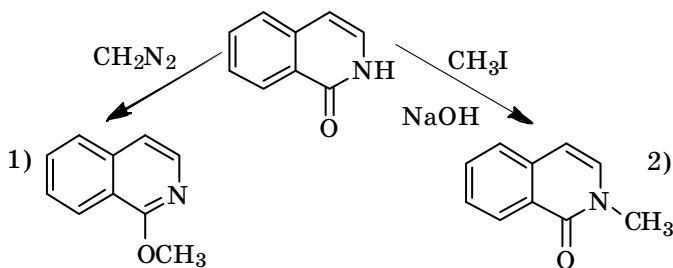


3.3.

а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле *фолиевой кислоты*, аргументируйте свой ответ.

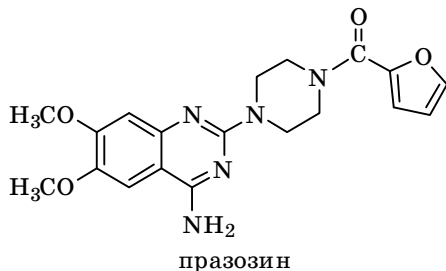


б) Объясните различное поведение соединений в следующих реакциях:

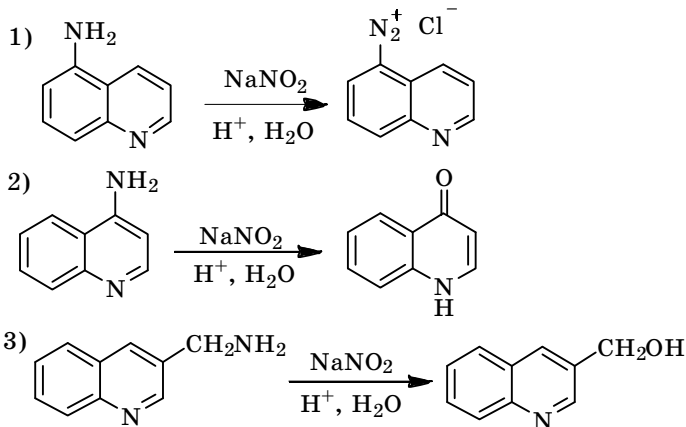


3.4.

а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле антибиотика *празозина*, аргументируйте свой ответ.

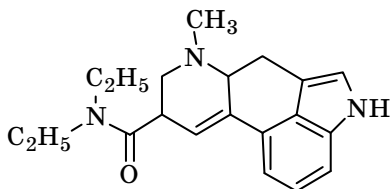


б) Объясните различное поведение соединений в следующих реакциях:



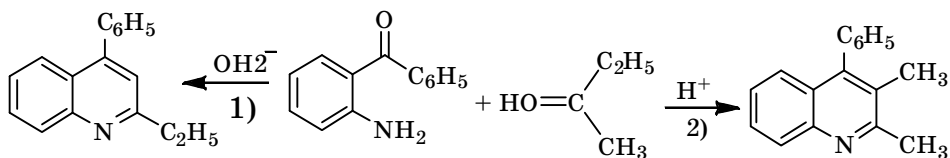
3.5.

а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле замещенного амида *лизергиновой кислоты* (ЛСД), аргументируйте свой ответ.



N,N-диэтиламид лизергиновой кислоты

б) Объясните различное поведение соединений в следующих реакциях:

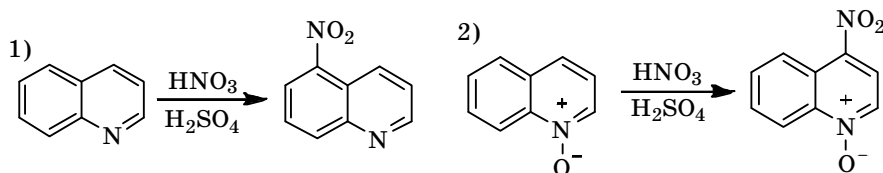


3.6.

а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле *хлоридина* — эффективного антималярийного препарата. Аргументируйте свой ответ.

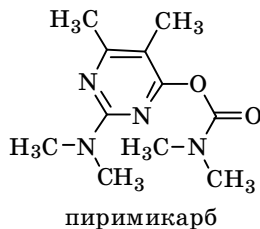


б) Объясните различное поведение соединений в следующих реакциях:

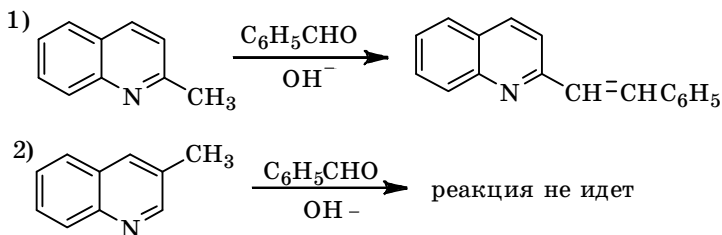


3.7.

а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле *пиримикарба* — эффективного инсектицида. Аргументируйте свой ответ.

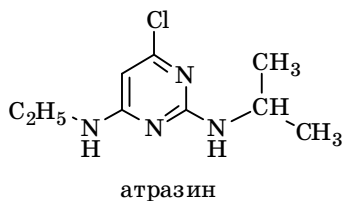


б) Объясните различное поведение соединений в следующих реакциях:



3.8.

а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле *атразина* — эффективного гербицида.



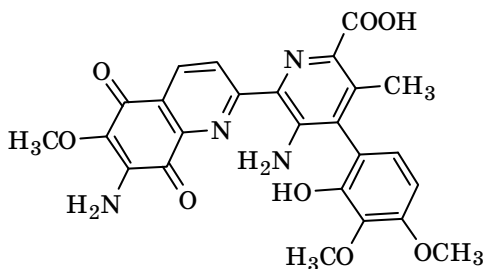
б) Расположите по убыванию реакционной способности в реакциях электрофильного замещения следующие соединения:

- 1) хиолин;
- 2) бензол;
- 3) пиридин;
- 4) пиридазин;
- 5) пиримидин.

Аргументируйте свой ответ.

3.9.

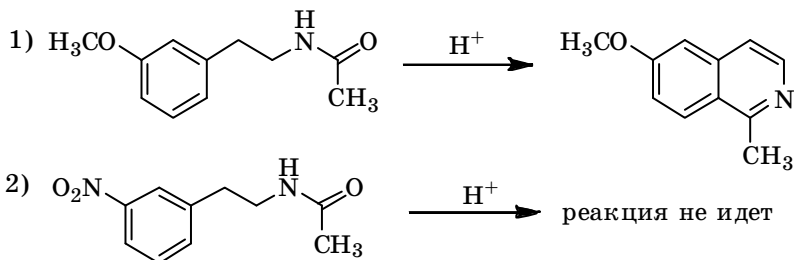
а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле антибиотика — *стрептонигрина*. Аргументируйте свой ответ.



стрептонигрин

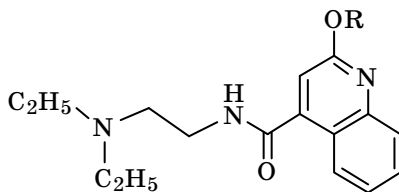
б) Синтез изохинолина по Бишлеру — Напиральскому из β -арилэтиламинов включает в себя ацилирование исходного амина с последующей циклизацией.

Объясните различное поведение ацилированных аминов на последней стадии, используя представления о механизме реакции.



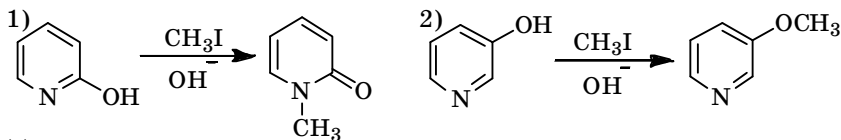
3.10.

а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле анестетика — *совкаина*. Аргументируйте свой ответ.



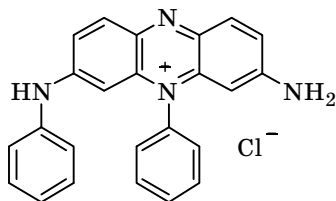
совкаин

б) Объясните различное поведение соединений в следующих реакциях:



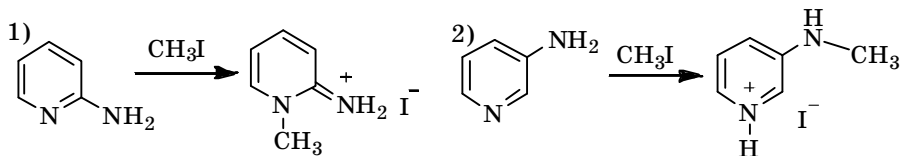
3.11.

а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле красителя — *мовейна*. Аргументируйте свой ответ.



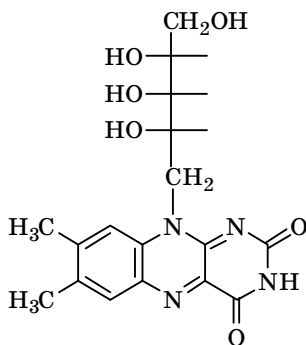
мовейн

б) Объясните различное поведение соединений в следующих реакциях:



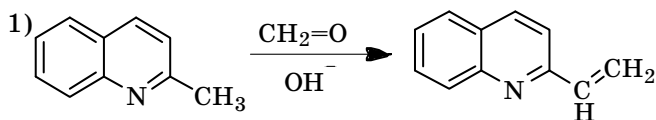
3.12.

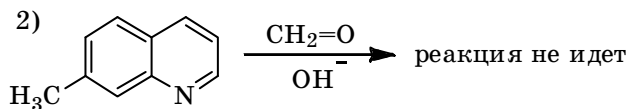
а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле *рибофлавина* — витамина В₂. Аргументируйте свой ответ.



рибофлавин

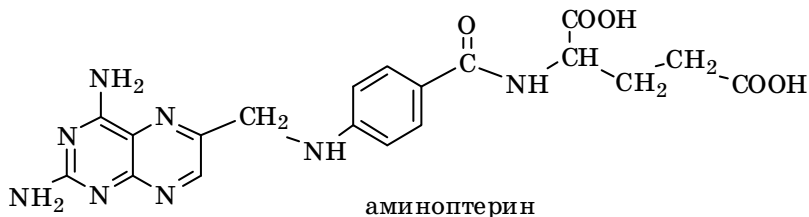
б) Объясните различное поведение соединений в следующих реакциях:





3.13.

а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле *аминоптерина* — антиканцерогенного препарата. Аргументируйте свой ответ.



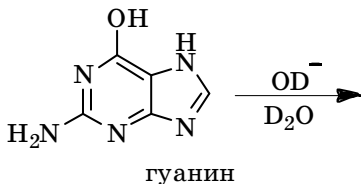
б) Пиридин-N-оксид легко вступает в реакции как электрофильного, так и нуклеофильного замещения по положениям 2,4,6. Объясните этот факт (используйте резонансные структуры).

3.14.

а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле красителя — *акридинового желтого*. Аргументируйте свой ответ.



б) Какие протоны гуанина будут обмениваться при действии $\text{OD}^-/\text{D}_2\text{O}$ на дейтерий?



3.15.

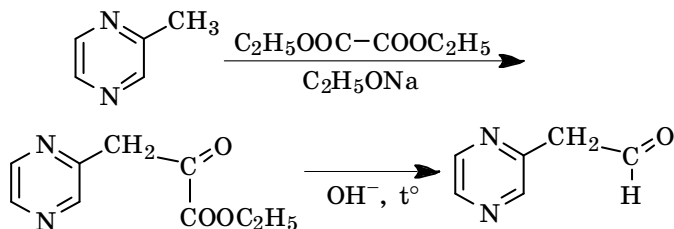
а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле *сульфазина* — антибактериального препарата. Аргументируйте свой ответ.



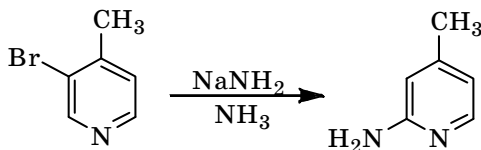
б) Объясните, почему разность между дипольными моментами N-окиси пиридина (4,24 D) и пиридина (2,22 D) меньше, чем разница между дипольными моментами окиси триметиламина (5,02 D) и триметиламина (0,65 D).

4. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

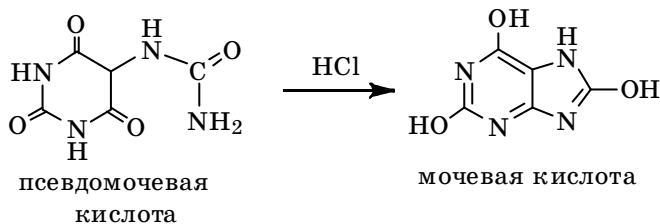
4.1. Предложите механизм, объясняющий следующее превращение:



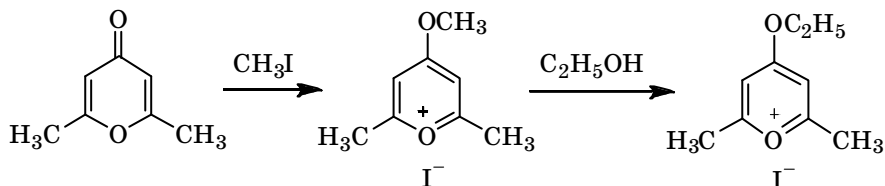
4.2. Предложите механизм, объясняющий следующее превращение:



4.3. Предложите механизм превращения *псевдомочевой кислоты* в *мочевую кислоту* в присутствии HCl.



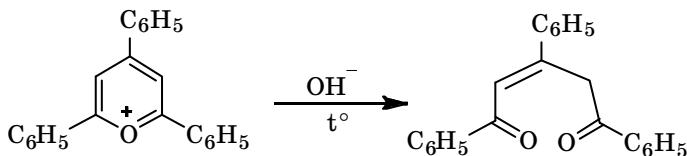
4.4. Предложите объяснение приведенной ниже схеме превращений 2,6-диметил-4-пирона.



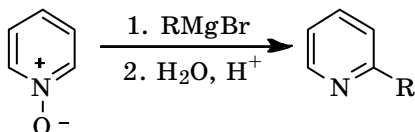
1. Почему γ -пирон легко подвергается *о*-алкилированию в отличие от обычных кетонов?

2. К какому типу реакций относится вторая стадия превращений?

4.5. Пирильные соли чувствительны к действию щелочей, реагируя с раскрытием цикла. Предложите механизм этого превращения:

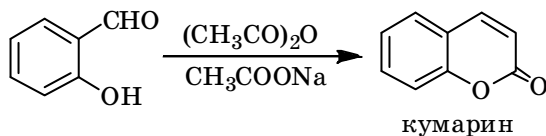


4.6. Взаимодействие N-окиси пиридина с реактивами Гриньяра приводит к образованию 2-алкил- или 2-арилпиридинов. Предложите механизм этих превращений.



4.7. N-метилпиридинийхлорид под действием водного раствора щелочи и мягкого окислителя дает твердое соединение состава $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$, в ИК-спектре которого отсутствует полоса поглощения гидроксигруппы. Какова структура этого соединения? Предложите механизм его образования.

4.8. Ниже приведен синтез кумарина на основе салицилового альдегида. Какая именная реакция используется при этом? Приведите механизм превращения.

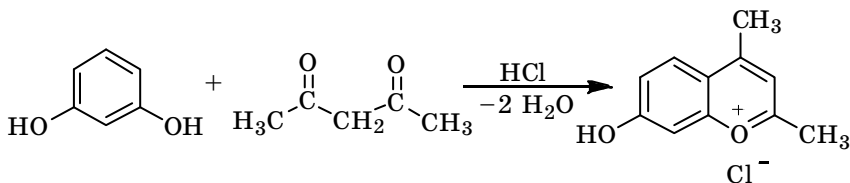


4.9. Представьте механизм образования изохинолинового цикла из β-фенилэтиламина и хлористого ацетила в присутствии кислоты в синтезе по Бишлеру — Напиральскому, если он включает в себя следующие стадии:

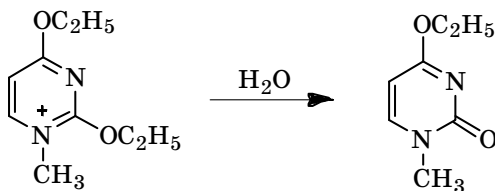
- 1) ацетилирование;
- 2) циклизация;
- 3) ароматизация.

4.10. Представьте механизм образования 2,4-диметилхинолина из анилина и ацетилацетона.

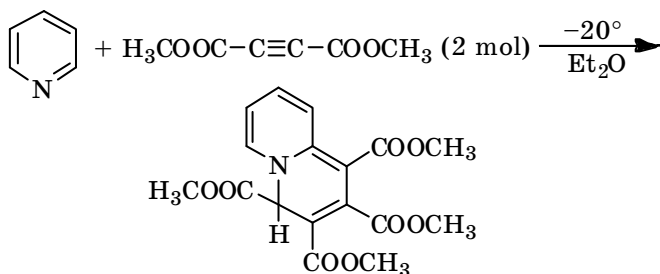
4.11. Предложите механизм следующей реакции:



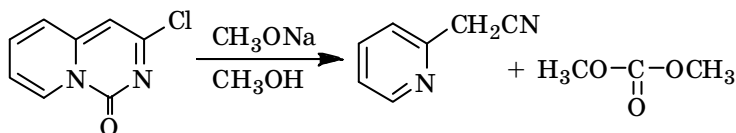
4.12. Предложите механизм следующей реакции:



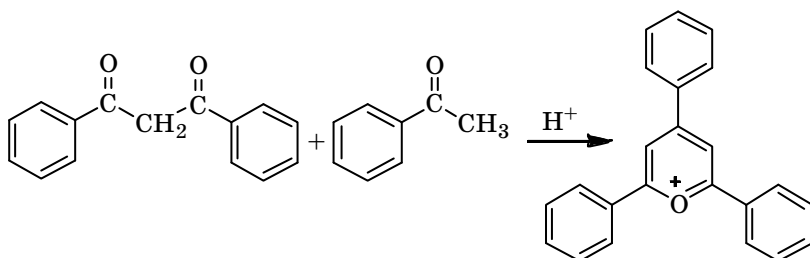
4.13. Представьте механизм следующего превращения, при этом учтите, что все стадии являются, по сути, процессами нуклеофильного присоединения.



4.14. Представьте механизм следующей реакции:



4.15. Напишите механизм следующей реакции:



5. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

5.1. Предложите способ синтеза:

1) препарата *кардиамина*, стимулирующего сердечную деятельность, из соединений алифатического ряда:



2) урацила (2,4-дигидроксипиримидина), азотистого основания, входящего в состав РНК.

5.2. Предложите путь синтеза амида никотиновой кислоты:

- 1) из пиридина;
- 2) из хинолина.

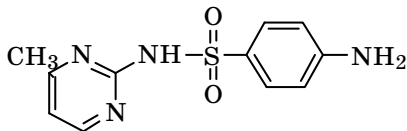
5.3. Получите из пиридина все изомерные аминопиридины, напишите для всех изомеров реакцию с азотистой кислотой, с иодистым метилом.

5.4. Предложите способ синтеза:

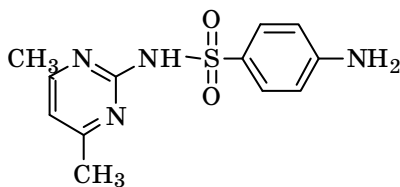
- 1) 2,3-пиридиндикарбоновой кислоты из анилина;
- 2) 2,3,4-пиридинтрикарбоновой кислоты из фенилуксусной кислоты.

5.5. Имея в качестве исходных веществ бензол и пиримидин, предложите путь синтеза известных сульфамидных препаратов:

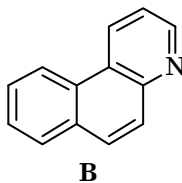
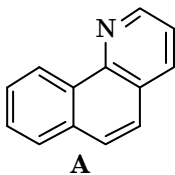
- 1) метилсульфамина:



- 2) сульфодимезина:



5.6. Имея в качестве исходного вещества нафталин, предложите способ синтеза изомерных азафенантронов **A** и **B**:



5.7. Предложите путь синтеза:

- 1) β -гидроксипиридина из β -пиколина;
- 2) α -пропилпиридина из α -пиколина.

5.8. Предложите путь синтеза:

- 1) никотиновой кислоты из β -нитропиридина;
- 2) γ -винилпиридина из γ -пиколина.

5.9. Укажите все стадии в синтезах следующих соединений, используя любые необходимые реагенты:

- 1) *изониазида* (гидразид пиридин-4-карбоновой кислоты, лекарственный препарат) из пиридина;
- 2) *феррона* (7-иод-8-оксихинолин-5-сульфокислота, аналитический реактив) из бензола.

5.10. Предложите пути синтеза всех изомерных метилпиридинов. Сравните их взаимодействие с бензальдегидом в присутствии основания.

5.11. Предложите путь синтеза:

- 1) антисептика *энтеросептола* (5-иод-8-гидроксихинолина) из соединений бензольного ряда;
- 2) α -винилпиридина из этанола.

- 5.12.** Получите из бензола и простейших спиртов:
- 1) дибромоксин (5,7-дибром-8-оксихинолин);
 - 2) хинальдиновую кислоту (α -хинолинкарбоновую кислоту).
- 5.13.** Получите из пиридина все изомерные оксипиридины, напишите для всех изомеров реакцию с иодистым метилом и диазометаном.
- 5.14.** Из бензола и простейших спиртов получите:
- 1) 2-метоксихинолин;
 - 2) N-этилимид 2,3-пиридиндикарбоновой кислоты.
- 5.15.** Получите все изомерные пиридинкарбоновые кислоты. Сравните их склонность к декарбоксилированию. Какая из кислот наиболее значима в биологическом отношении?

6. УСТАНОВЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПО ИХ СВОЙСТВАМ

- 6.1.** Определите структуру соединения **A** ($C_6H_6N_2O$), известного как витамин PP. При кипячении со щелочным раствором соединение **A** выделяет аммиак, образуя продукт **B** ($C_6H_5NO_2$), который растворяется в растворе соды с выделением газа.
- 6.2.** Определите структуру соединения $C_5H_4N_2O_2$, которое при восстановлении и последующем взаимодействии с азотистой кислотой образует 4-пиридон.
- 6.3.** Установите строение соединения $C_{11}H_{11}N$, при окислении которого хромовым ангидридом образуется 8-хинолинкарбоновая кислота.
- 6.4.** При стоянии жидкий 4-хлорпиридин превращается в кристаллический, растворимый в воде продукт $C_{10}H_8Cl_2N_2$. Какое строение можно приписать этому соединению? Предложите механизм его образования.
- 6.5.** Определите структуру соединения состава $C_7H_8O_2$, которое при действии кислоты превращается в соль состава $C_7H_9O_2Cl$, а под действием щелочи образует диацетилацетон.
- 6.6.** Определите структуру соединения состава $C_4H_4N_2O$, растворимого в щелочах и превращающегося в пиримидин при последовательной обработке хлорокисью фосфора и иодистоводородной кислотой.
- 6.7.** Определите структуру соединения состава $C_4H_5N_3$, растворимого в кислотах, а под действием иодистого метила превращающегося в N-метил-2-иминопиримидин.
- 6.8.** Определите структуру соединения состава C_9H_7N , которое при действии «жесткого» окислителя превращается в 2,3-пиридиндикарбоновую кислоту.
- 6.9.** Предложите структуру соединения $C_9H_8N_2$, которое может образовывать соли с кислотами, а при обработке азотистой кислотой превращается в 4-хинолон.
- 6.10.** Предложите структуру производного пиридина C_5H_5NO , которое образует соли с кислотами и щелочами и может существовать в виде биполярного иона.
- 6.11.** Предложите структуру соединения состава $C_{10}H_9N$, которое под действием сильных окислителей превращается в 2,3,4-пиридинтрикарбоновую кислоту.

6.12. Определите структуру соединения C_9H_7NO , которое может существовать в виде биполярного иона и образует хелатные комплексы с ионами тяжелых металлов, а при окислении превращается в 2,3-пиридиндикарбоновую кислоту.

6.13. Определите структуру гетероциклического соединения $C_9H_{11}N$, которое при исчерпывающем метилировании иодистым метилом и последующем нагревании с влажным оксидом серебра образует *o*-аллил-N,N-диметиланилин.

6.14. Предложите структуру соединения $C_4H_4N_2O_2$, которое растворяется в щелочах и является таутомером гидразида малеиновой кислоты.

6.15. Предложите структуру гетероциклического производного ряда пурина состава $C_8H_{10}N_4O_3$, которое может взаимодействовать с кислотами, но не со щелочами и для которого невозможна таутомерия.

ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ

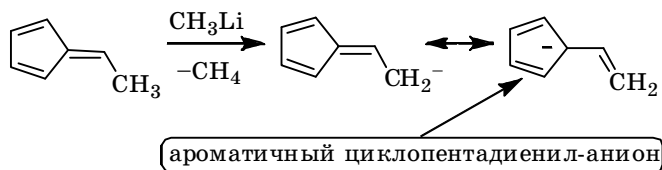
АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

АРОМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ, КРИТЕРИИ АРОМАТИЧНОСТИ

1.1. См. критерий ароматичности по Хюккелю [1], с. 237; [2], т. 1, с. 387, 390, 400.

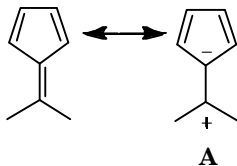
1.2. См. критерий ароматичности по Хюккелю [1], с. 237; [2], т. 1, с. 390, 400.

1.3. 1) См. критерий ароматичности по Хюккелю [1], с. 237; [2], т. 1, с. 390, 400.

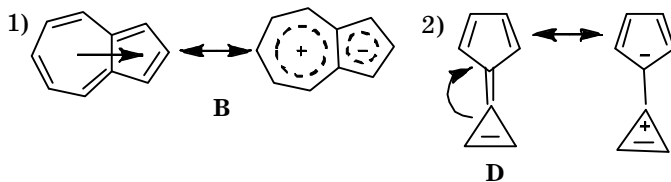


1.4. См. [5], т. 1, с. 70. Марч, т. 1, с. 68.

1.5. Аномально высокий дипольный момент в структуре 1 обусловлен значительным перераспределением электронной плотности (резонансная структура А), при этом пятичленный цикл приобретает частично ароматический характер.



1.6. Рассмотрите смещение электронной плотности, приводящее к ароматичности циклов:



См. критерий ароматичности по Хюккелю [1], с. 237. Реутов.

1.8. См. [1], с. 236; [2], т. 1, с. 383.

1.9. См. критерий ароматичности по Хюккелю [1], с. 237; [2], т. 1, с. 399.

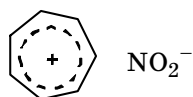


1.10. См. [2], т. 1, с. 387–389; [5], т. 1, с. 85.

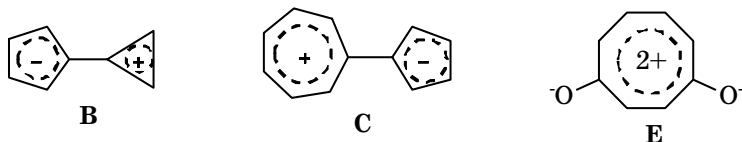
1.11. См. [2], т. 1, с. 387–389; [5], т. 1, с. 85.

1.12. См. [1], с. 236; [2], т. 1, с. 383.

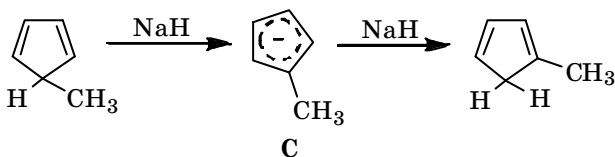
1.13. 3) С: см. [2], т. 1, с. 390.



1.14. Более высокий дипольный момент в структурах — 1) В, 2) С и 3) Е обусловлен значительным перераспределением электронной плотности, в результате чего циклы приобретают ароматический характер, см. резонансные структуры:



1.15. Соединения А и В под действием NaH образуют один и тот же метилциклопентадиенильный ароматический анион С, который при дальнейшем взаимодействии с иодистым метилом образует одинаковую смесь изомерных диметилциклопентадиенов.



ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

2.1. 4).

2.2. 2) Мезитил, 3) *o*-фенилен. См. таблицу П1.

2.4. 2).

2.5. 6) 2-Хлор-3-(*n*-нитрофенил)бутан.

2.7. 4) 1,1-Бис(*n*-нитрофенил)этан.

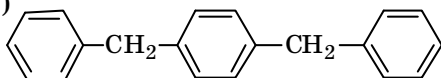
2.8. См. таблицу П2. 2) мезитилен, 5) кумол.

2.9. Восемь изомеров.

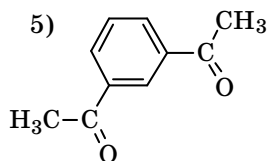
2.10. Ошибка в п.п. 2), 3), 4) и 5).

2.13. Ошибки присутствуют во всех названиях.

2.14. 2)

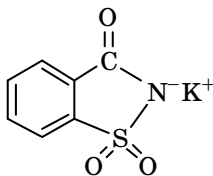


5)



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

3.1. F:

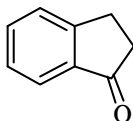


3.2. F: 2-бром-6-нитробензойная кислота.

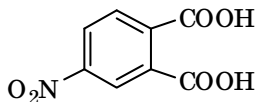
3.3. F: 2,6-дибромбензойная кислота.

3.4. F: 4-амино-2,6,4'-трибромдифенил.

3.5. F:



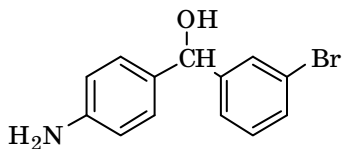
3.6. F:



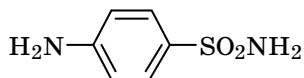
3.7. F: 2-ацетил-6-нитробензальдегид.

3.8. F: бензойная кислота (2 моль).

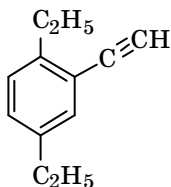
3.9. F:



3.10. F:



3.11. F:



3.12. F: 1,3,5-трифенилбензол.

3.13. F: (2-бром-4-нитрофенил)этандиол. Радикальное замещение в бензильное положение, см. [1], с. 266; [2], т. 1, с. 472.

3.14. F: дифенил. Радикальное замещение в бензильное положение, см. [1], с. 266; [2], т. 1, с. 472.

3.15. E: 4-нитро-1,2,5-бензолтрикарбоновая кислота. См. [2], т. 1, с. 419.

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

4.1. Правила ориентации, см. [1], с. 244; [2], т. 1, с. 435–443; таблицы ПЗ и П4.

4.2. См. правила ориентации в электрофильном ароматическом замещении [1], с. 244; [2], т. 1, с. 435; таблицы ПЗ и П4.

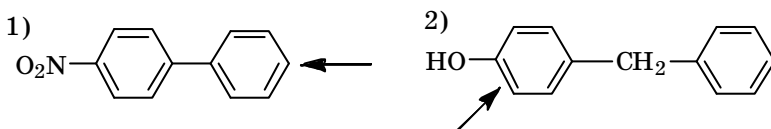
4.3. См. правила ориентации в электрофильном ароматическом замещении [1], с. 244; [2], т. 1, с. 435; таблицы ПЗ и П4.

4.4. См. правила ориентации в электрофильном ароматическом замещении [1], с. 244; [2], т. 1, с. 435; таблицы ПЗ и П4.

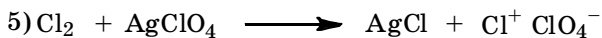
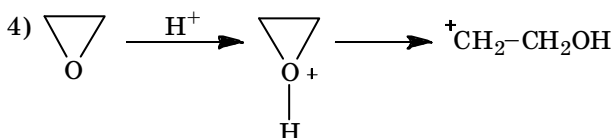
4.5. См. правила ориентации в электрофильном ароматическом замещении: [1], с. 244; [2], т. 1, с. 435; таблицы ПЗ и П4.

4.6. См. согласованная и несогласованная ориентация [2], т. 1, с. 448, а также таблицы ПЗ и П4.

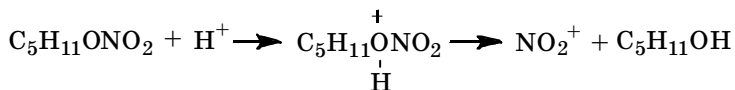
4.8. Наличие электроноакцепторного заместителя в одном из колец дезактивирует это кольцо и последующее электрофильное замещение направляется в другое кольцо. Присутствие электронодонаора оказывает противоположный эффект.



4.9. Генерация электрофильных реагентов, см. [1], с. 241.



4.10. 1)

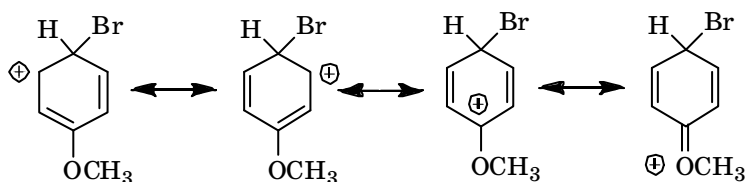


4.11. 4) $\text{HCaCH} + \text{HCl}(\text{ZnCl}_2) \rightarrow +\text{HC}=\text{NH} + \text{ZnCl}_3^-$.

4.12. Десульфирование — реакция электрофильного замещения, где электрофильным реагентом является протон. См. влияние заместителей на $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ [2], т. 1, с. 435.

4.13. См. ответ к задаче 4.12.

4.14. А. 2) О строении σ -комплекса см. [2], т. 1, с. 414, 439.



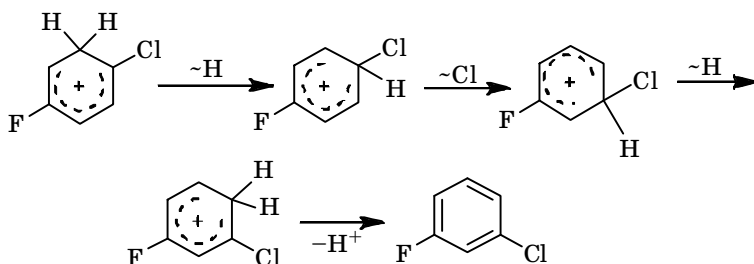
4.15. О строении σ -комплекса см. [2], т. 1, с. 414, 439.

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

5.1.

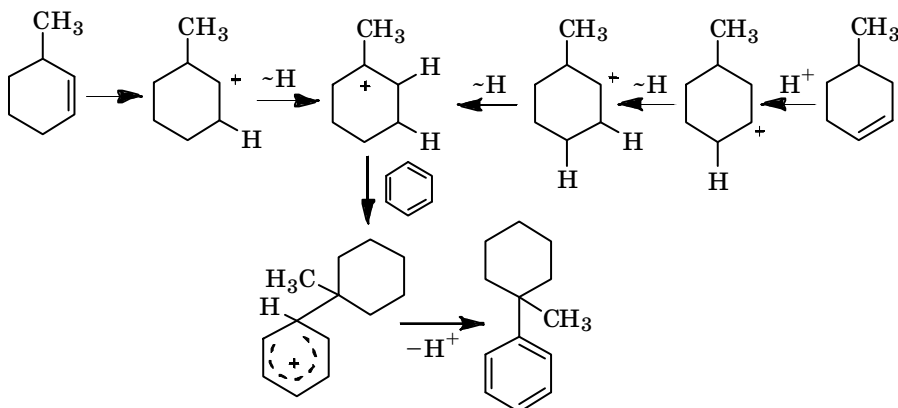
а) См. механизм алкилирования по Фриделю — Крафтсу [2], т. 1, с. 423.

б) Образование смеси продуктов может быть обусловлено изомеризацией σ -комплексов. См. [11], с. 181.



5.2.

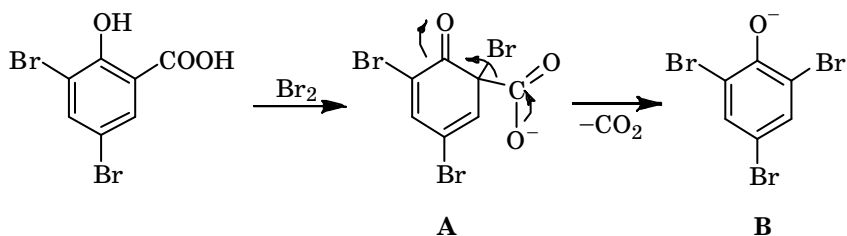
а) Карбокатионы, образующиеся в присутствии H_2SO_4 , изомеризуются в наиболее стабильный третичный катион, который взаимодействует с бензолом, что приводит к одному и тому же продукту алкилирования.



б) См. галогенирование фенола [2], т. 2, с. 73.

5.3.

а) Декарбоксилирование можно объяснить стабильностью кето-интермедиата А и относительной легкостью его превращения в анион В.



б) См. механизм алкилирования по Фриделю — Крафтсу [2], т. 1, с. 426.

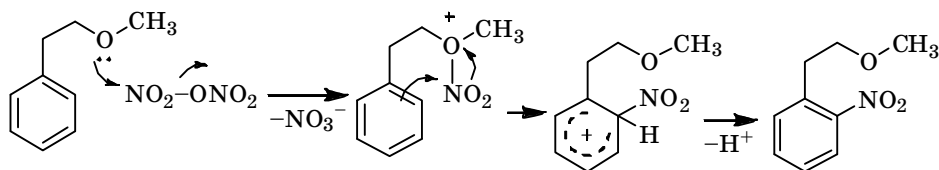
5.4.

а) Перегруппировки в σ -комплексах, см. [11], с. 159, 181.

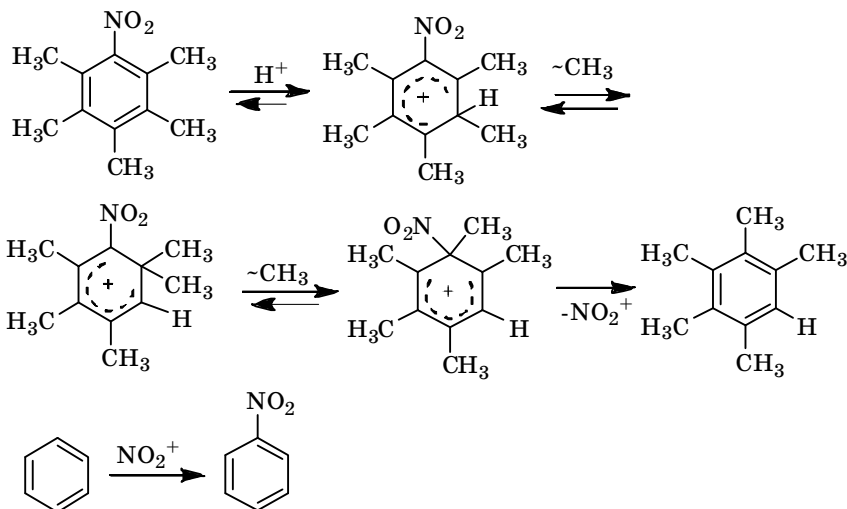
б) См. *ipso*-замещение [4], т. 2, с. 458; [11], с. 179.

5.5.

а) Премущественная атака в *орто*-положение может быть объяснена взаимодействием (по механизму комплексообразования) заместителя, уже находящегося в кольце, и атакующего электрофила, так что последний «направляется» в соседнее *орто*-положение.



б) $\text{HF} + \text{SbF}_5 \rightarrow \text{H}^+[\text{SbF}_6]^-$.



5.6.

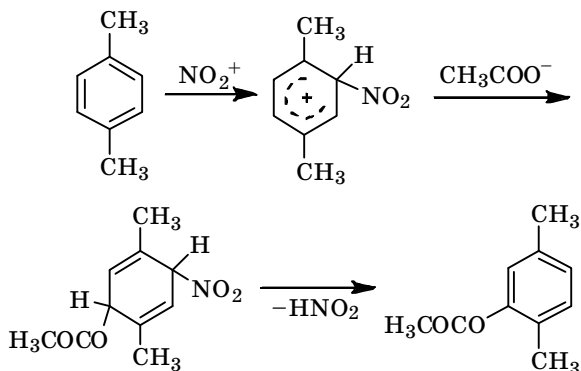
а) См. *ipso*-замещение [4], т. 2, с. 458; [11], с. 179.

б) В отсутствии катализатора происходит реакция S_R -типа в боковой цепи, см. [1], с. 266. В присутствии AlCl_3 реализуется $S_E\text{Ar}$ -реакция в ароматическом кольце.

5.7.

а) См. механизм реакции Гаттермана и Гаттермана — Коха [4], т. 2, с. 480.

б) См. [4], т. 2, с. 460.



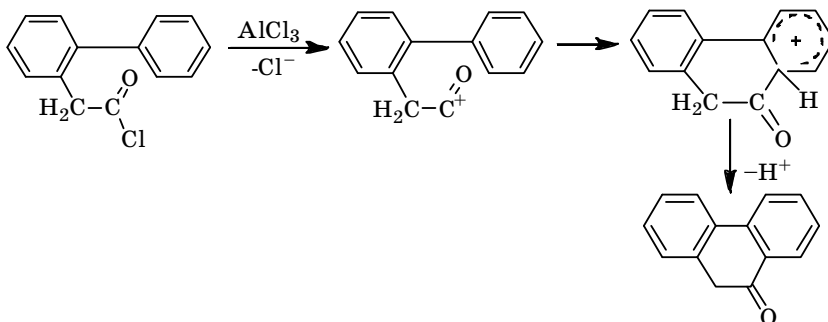
5.8.

а) См. механизм реакции Гаттермана [4], т. 2, с. 480.

б) См. *ipso*-замещение [4], т. 2, с. 458; [11], с. 179.

5.9.

а) Внутримолекулярное ацилирование:



б) Перегруппировки в σ -комплексах, см. [11], с. 159.

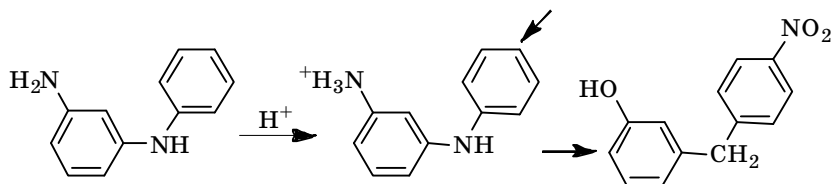
5.10.

а) В 2,6-диметилацетанилиде невозможно проявление + М-эффекта со стороны ациламино-группы из-за стерических затруднений, создаваемых *орто*-метильными группами.

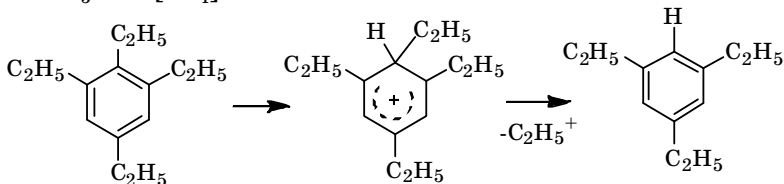
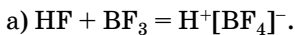
5.11.

а) См. механизм нитрования [2], т. 1, с. 419.

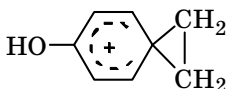
б) Наличие электроноакцепторного заместителя в одном из колец дезактивирует это кольцо и последующее электрофильное замещение направляется в другое кольцо. Присутствие электронодонаора оказывает противоположный эффект.



5.12.

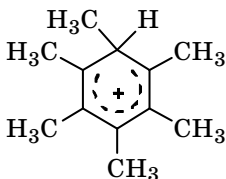


б) Происходит внутримолекулярное *ipso*-алкилирование:



5.14.

a)



5.15.

a) См. *ipso*-замещение [4], т. 2, с. 458; [11], с. 179.

ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

6.1. 1) Бензол → толуол → *n*-толуолсульфокислота → 3-бром-4-метилбензолсульфокислота → *o*-бромтолуол → *o*-бромбензойная кислота.

6.2. 4) Тoluол → *n*-толуолсульфокислота → 4-метил-3,5-динитробензолсульфокислота → 2,6-динитротолуол → 4-бром-2,6-динитротолуол → 4-бром-2,6-динитробензойная кислота.

6.3. 2) Тoluол → 2,4,6-тринитротолуол → 2,4,6-тринитробензойная кислота → 1,3,5-тринитробензол.

6.4. 1) Бензол → этилбензол → *n*-бромэтилбензол → 1-хлор-1-(*n*-бромфенил)этан → *n*-бромстирол → 1,2-дибром-1-(*n*-бромфенил)этан.

6.5. 4) Бензол → бензолсульфокислота → 3,5-динитробензолсульфокислота → 3,5-диаминобензолсульфокислота.

6.6. 3) Бензол → нитробензол → 3-хлорнитробензол → 3-хлоранилин → 4-амино-2-хлорбензолсульфокислота.

6.7. 3) Бензол → нитробензол → 3-нитробензолсульфокислота → 3-нитро-5-хлорбензолсульфокислота → 3-амино-5-хлорбензолсульфокислота.

6.8. 3) Бензол → нитробензол → 3-бромнитробензол → 3-броманилин → 3-бром-4-сульфоанилин.

6.9. 3) Тoluол → *n*-ксилол → 2-бром-1,4-диметилбензол → 2-бром-1,4-диметил-5-нитробензол.

6.10. 4) Тoluол → хлористый бензил → дифенилметан → 4-нитродифенилметан → 4-хлор-4'-нитродифенилметан → 4-хлор-4'-нитродифенилхлорметан.

6.11. 4) Анизол → *n*-нитроанизол → 2-бром-4-нитроанизол → 3-бром-4-метоксианилин.

6.12. 1) Бензол → толуол → *n*-трет-бутилтолуол → 2-нитро-4-трет-бутилтолуол.

6.13. 4) Бензол → этилбензол → *n*-бромэтилбензол → *n*-бромацетофенон → 3,4-дибромацетофенон.

6.14. 1) Нитробензол → *m*-бромнитробензол → *m*-броманилин → 4-амино-2-бромбензолсульфокислота → 4-амино-2,5-дибромбензолсульфокислота → 2,5-диброманилин.

6.15. 1) Толуол → *n*-нитротолуол → *n*-нитробензойная кислота → хлорангидрид *n*-нитробензойной кислоты → *n*-нитробензофенон.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

7.1. Исходное соединение — ацетон.

7.2. А: фенилацетилен; В: бензоциклобутен.

7.3. Кумол.

7.4. А: *n*-ксилол. См. восстановление по Берчу [1], с. 255.

7.5. С: стирол.

7.6. Х: стильбен (1,2-дифенилэтилен).

7.7. А: 9,10-дигидроантрацен; В: 9,10-дигидрофенантрен.

7.8. Х: гексаметилбензол.

7.9. Х: *o*-ксилол.

7.10. А: мезитилен; В: 1,2,4-триметилбензол; С: 1,2,3-триметилбензол.

7.11. Х: дивинилацетилен.

7.12. А: фенилацетилен.

7.13. Х: гексаметилбензол.

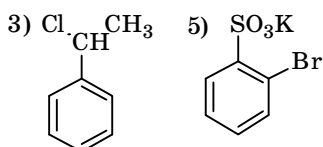
7.14. А: толан (дифенилацетилен).

7.15. 3: *транс*-стильбен; 4: *цис*-стильбен.

ГАЛОГЕНАРЕНЫ И АРЕНСУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

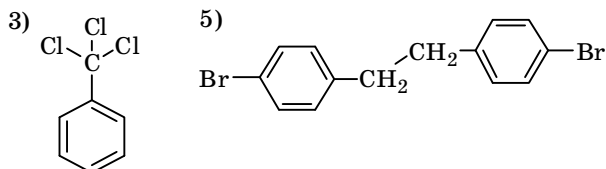
1.1.



1.4. 1) 1-(*m*-Хлорфенил)-2-хлорэтан.

1.5. 2) 2-Хлорметил-3-этилбензолсульфокислота; 3) *m*-фторбензолсульфамид.

1.10.



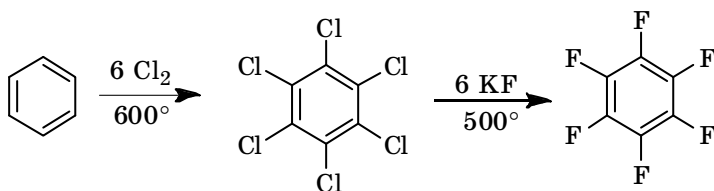
1.13.

3) *o*-Цианобензолсульфохлорид;

5) 4-Фтордифенилметан.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

2.1.



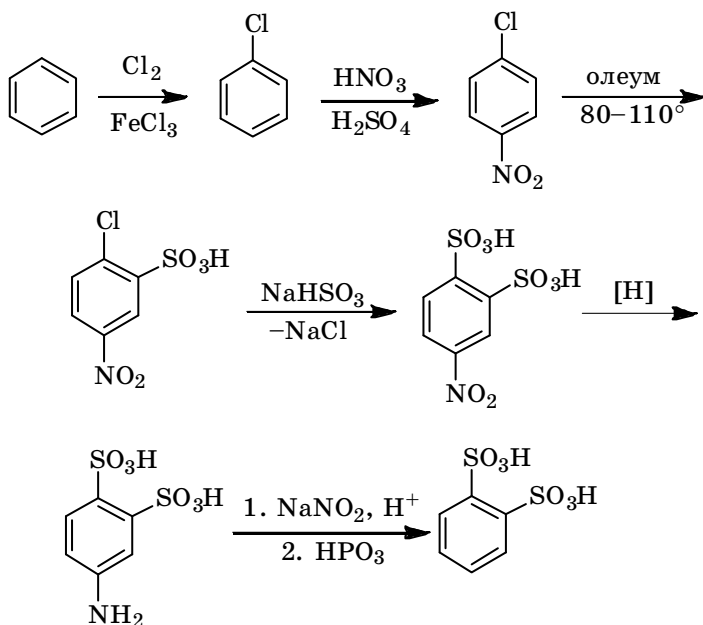
2.4. См. кинетический и термодинамический контроль [1], с. 302.

2.6. $f_i = 6/n_i \cdot k/k_{\text{бензол}}$ (доля i -продукта). См. [1], с. 247; [2], т. 1, с. 447; [4], т. 2, с. 423.

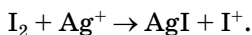
2.10. О влиянии заместителей см. [2], т. 1, с. 443; таблицы ПЗ, П4.

2.12. Кинетический изотопный эффект ($K_H/K_D > 1$) может возникать при наличии пространственных затруднений реакционного центра, что имеет место в случае 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола, в котором все незамещенные положения бензольного кольца экранированы двумя объемными *трет*-бутильными группами.

2.13. Синтез *о*-бензолдисульфокислоты может быть реализован по схеме:

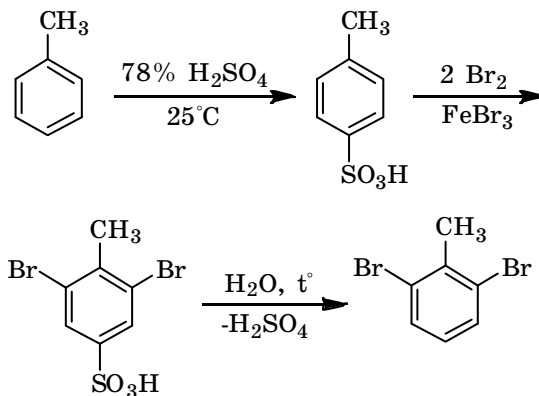


2.14. Электронодефицитная реакционноспособная форма иода, условно обозначаемая как I^+ , может быть генерирована путем отрыва от молекулы иода иодиданиона катионом серебра:

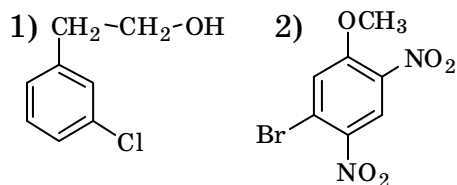


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

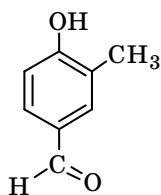
3.2.



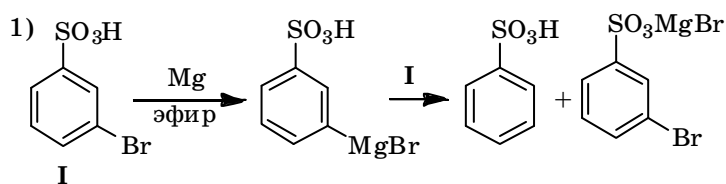
3.3.



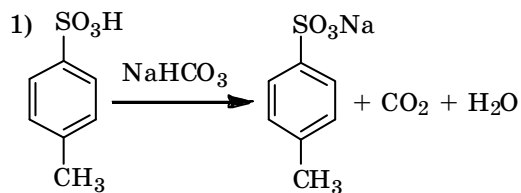
3.4. F:

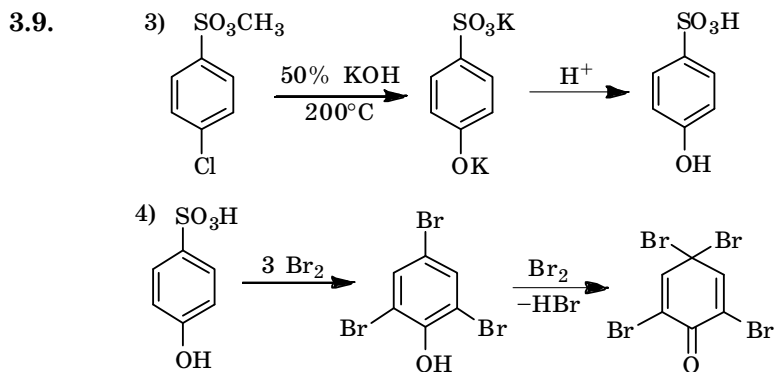


3.6.

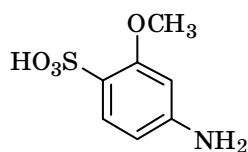


3.8.

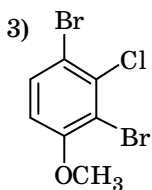




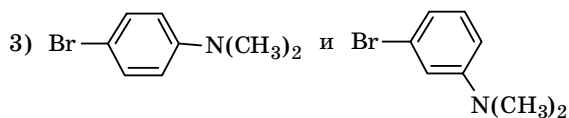
3.10. F:



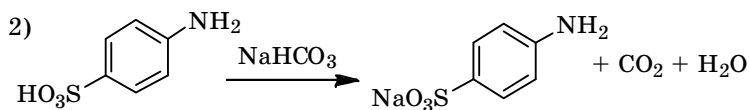
3.11.



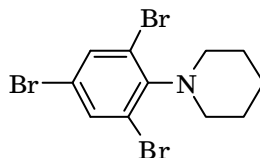
3.13.



3.14.



3.15.



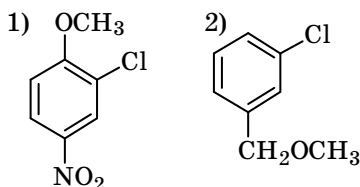
МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

4.1. См. ариновый механизм нуклеофильного замещения [1], с. 284.

4.2. См. [1], с. 278.

4.3. См [1], с. 284, 310; [11], с. 193.

4.4. См. сравнительную подвижность атомов галогенов в реакциях S_N -типа, [1], с. 278, 295; [2], т. 1, с. 641.

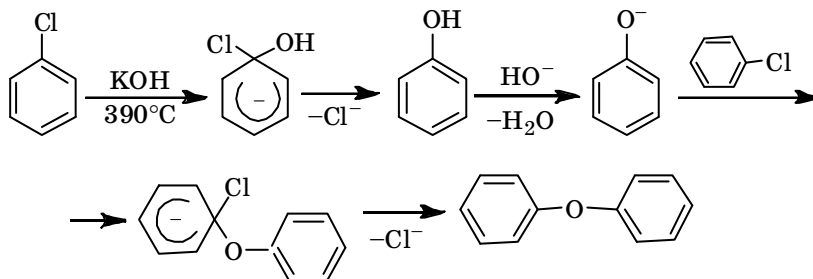


4.5. См. ответ к задаче 4.4.

4.6. См. [1], с. 290–291.

4.7. См. ариновый механизм нуклеофильного замещения [1], с. 284.

4.8.



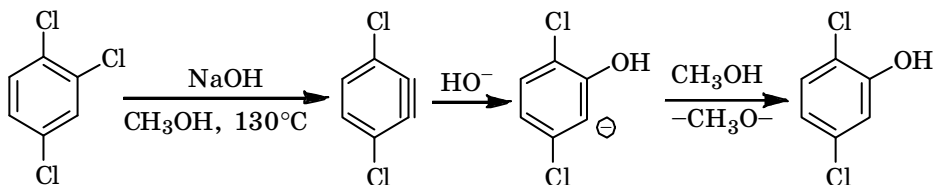
4.9. В ДМФА, апротонном полярном растворителе, для которого характерна неспецифическая (электростатическая) сольватация, скорость реакции больше, чем в метаноле. Это обусловлено тем, что метанол, хорошо сольватируя метоксиданион за счет образования водородных связей (специфическая сольватация), понижает его нуклеофильную реакционную способность.

4.10. Механизм S_NAr , см. [1], с. 278; [2], т. 1, с. 644. Относительная скорость замещения при прочих равных условиях определяется стабильностью σ -комплекса, которая в свою очередь зависит от электроноакцепторных свойств заместителя в p -положении. Электроноакцепторные свойства убывают в ряду: $C_6H_5N_2^+ > NO_2 > CN > H$. В такой же последовательности наблюдается уменьшение скорости реакции.

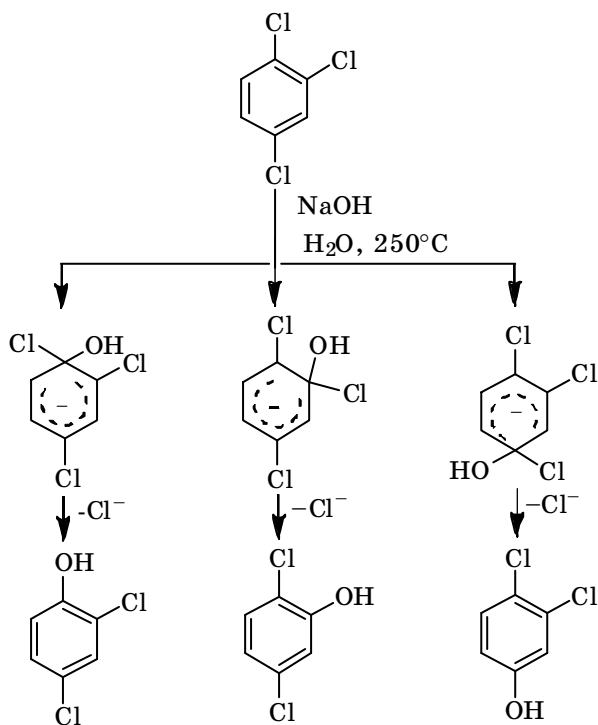
4.11. См. ответ к задаче 4.9.

4.12. См. ариновый механизм нуклеофильного замещения [1], с. 284.

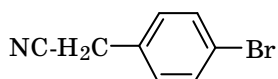
4.13. В различных условиях реализуются различные механизмы реакций S_N : а) ариновый механизм, см. [1], с. 284; [11], с. 193.



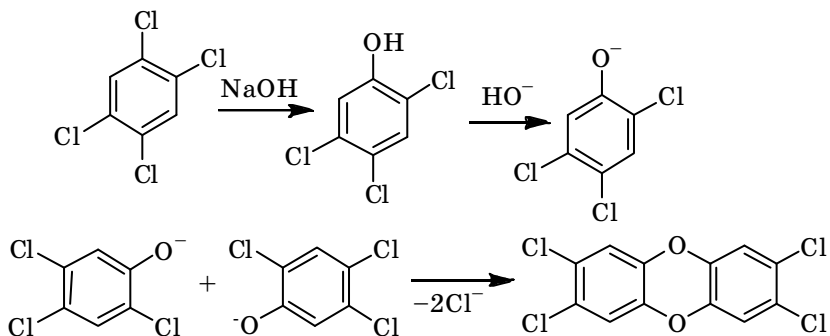
б) механизм S_NAr , см. [1], с. 278.



4.14. 3)

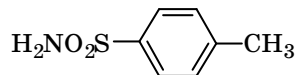


4.15. Вероятнее всего, образование диоксина — следствие конденсации Na-соли 2,4,5-трихлорфенола в условиях реакции нуклеофильного замещения (щелочная среда):



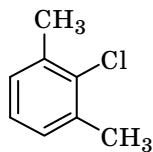
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПО ИХ СВОЙСТВАМ

5.1. А:

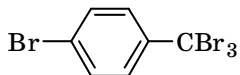


5.2. А: *n*-толил-*n*-толуолсульфонат.

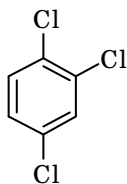
5.3. А:



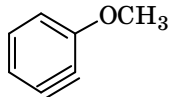
5.5. А:



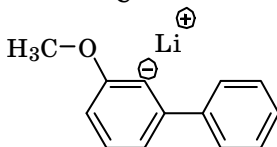
5.6. А:



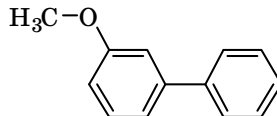
5.7. В



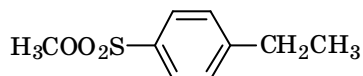
С



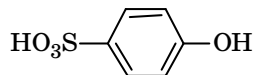
Д



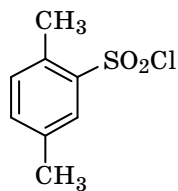
5.9. А:



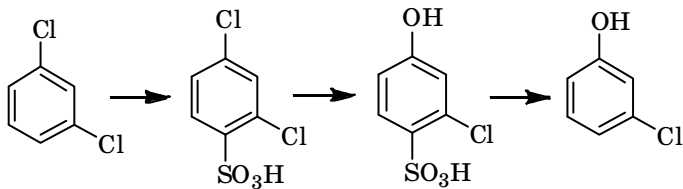
5.10. А:



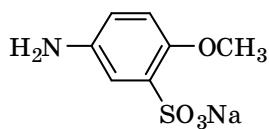
5.11. А:



5.14. А:



5.15. С:



ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

6.2. Бензол → хлорбензол → 2,4-динитрохлорбензол → 1,2,4-тринитробензол.

6.3. Толуол → *n*-толуолсульфокислота → 3,5-дибром-4-метилбензолсульфокислота → 2,6-дибромтолуол.

6.4. Бензол → хлорбензол → *n*-хлорбензолсульфокислота → 1,4-бензолди-
сульфокислота; см. ответ к задаче **2.13**.

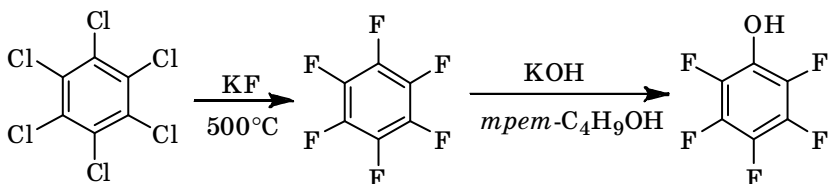
6.7. Анилин → ацетанилид → хлорангидрид *N*-ацетил-*n*-аминобензолсуль-
фокислоты → амид *N*-ацетил-*n*-аминобензолсульфокислоты → *n*-аминобензол-
сульфамид.

6.8. Бензол → кумол → фенол → *n*-гидроксibenзолсульфокислота → 3,5-
дибром-4-гидроксibenзолсульфокислота → 2,6-дибромфенол.

6.9. Толуол → *n*-толуолсульфокислота → *n*-крезолят Na → *n*-крезол;

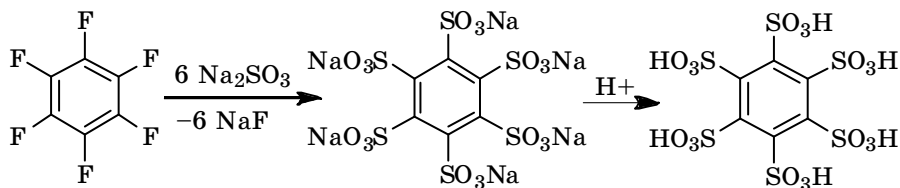
Толуол → *n*-толуолсульфокислота → 4-метил-3-нитробензолсульфокисло-
та → *o*-нитротолуол → *o*-толуидин → *o*-толилдиазонийхлорид → *o*-крезол.

6.10.



6.11. Фенол → 2,4-дихлорфенол (*кине*-замещение) → 2,4-дигидроксихлор-
бензол (*кине*-замещение) → 1,3,5-тригидроксibenзол (флоро-глюцин).

6.13.



6.14. *o*-Бромфторбензол → *o*-фторфениллитий → [дегидробензол] → 1,4-ди-
гидронафталин (диеновый синтез) → фталевая кислота → фталевый ангидрид.

6.15. *o*-Бромфторбензол → *o*-фторфениллитий → [дегидробензол] → *o*-дифе-
ниллитий → Li-соль дифенил-2-карбоновой кислоты → дифенил-2-карбоновая
кислота.

АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРО- И АМИНОСОЕДИНЕНИЯ

ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

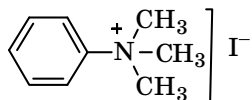
Названия некоторых ароматических аминов см. в таблице П11.

1.1. 5 Изомеров.

1.2. 1) 2,4,6-Тринитрофенол.

1.3. 4 Изомера.

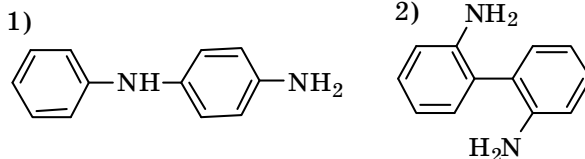
1.4. 3)



1.5. 4) Азобензол.

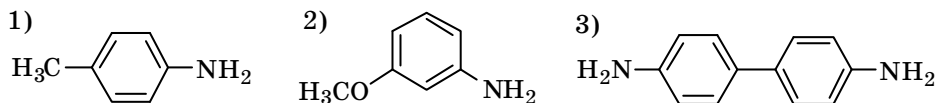
1.6. 4) Азоксibenзол.

1.7.

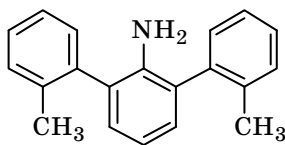


1.8. 4 Изомера.

1.9.



1.10. а)



1.11. 3) *n*-Хлорбензилтриметиламмоний бромид; 4) *N*-нитрозо-*N*-метил-анилин.

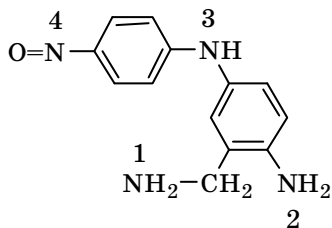
1.12. 2) Фенилгидроксиламин.

1.14. 2) Три(*n*-толил)амин; 3) *m*-фенилендиамин.

1.15. Аминофенолы — три изомера.

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

2.1. 1 > 2 > 3 > 4. См. таблицу П12 и данные о влиянии заместителей на основность ароматических аминов [1], с. 334; [2], т. 2, с. 374.



2.2. *m*-Нитроанилин > *n*-нитроанилин > *o*-нитроанилин. См. таблицу П12 и данные о влиянии заместителей на основность ароматических аминов [1], с. 334; [2], т. 2, с. 374.

2.3. Стерические факторы, создаваемые *орто*-метильными группами частично «выключают» +М-эффект аминогруппы и –М-эффект нитрогруппы, чем объясняется уменьшение дипольного момента в случае тетраметилнитроанилина, по этой же причине основность последнего будет выше, чем у нитроанилина.

2.4. О влиянии заместителей на основность ароматических аминов см. [1], с. 334; [2], т. 2, с. 374, таблица П12.

2.5. См. данные о согласованной и несогласованной ориентации [2], т. 1, с. 448, а также таблицы П3, П4.

2.6. О влиянии заместителей на основность ароматических аминов см. [1], с. 334; [2], т. 2, с. 374.

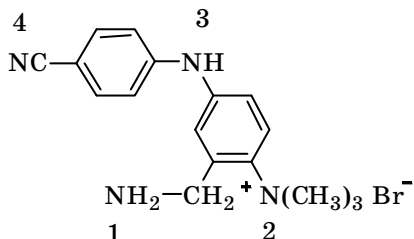
2.7. $2 > 3 > 1 > 4$. См. электрофильное замещение в ароматических аминах [1], с. 341.

2.8. См. *аци-нитро таутомерию* нитросоединений [1], с. 161; [2], т. 2, с. 354.

2.9. См. *аци-нитро таутомерию* и СН-кислотность нитросоединений [1], с. 161; [2], т. 2, с. 354.

2.10. См. *аци-нитро таутомерию* нитросоединений [1], с. 161; [2], т. 2, с. 354.

2.11. $1 > 4 > 3 > 2$. О влиянии заместителей на основность ароматических аминов см. [1], с. 334; [2], т. 2, с. 374.



2.12. Об основности ароматических аминов см. [1], с. 334; [2], т. 2, с. 374.

2.13. Об основности ароматических аминов см. [1], с. 334; [2], т. 2, с. 374, таблица П12.

2.14. Механизм реакции ацилирования, см. [1], с. 338; [2], т. 2, с. 227. «Роль» нуклеофила выполняет ароматический амин.

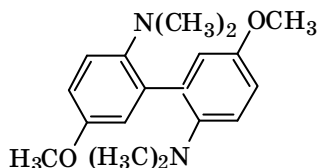
2.15. $2 > 1 > 4 > 3$. Об основности ароматических аминов см. [1], с. 334; [2], т. 2, с. 374.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

3.1.

а) См. бензидиновую перегруппировку [1], с. 327; [4], т. 3, с. 334.

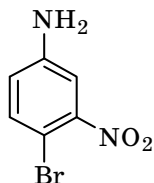
Е:



б) 2. О диазотировании фенилендиаминов см. [1], с. 345.

3.2.

а) В → С. Парциальное восстановление полинитросоединений, см. [1], с. 324;
F:



б) 3. См. основания Шиффа [1], с. 338; 4. См. бензидиновую перегруппировку [1], с. 327; [4], т. 3, с. 334.

3.3.

а) О «защите» аминогруппы см. [1], с. 341.

Е: 2,4-динитроанилин;

б) 2. См. перегруппировку фенолгидроксиламинов [1], с. 325.

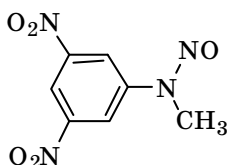
3.4.

б) См. пробу Хинсберга [2], т. 2, с. 381; [3], т. 2, с. 235; [4], т. 3, с. 302.

3.5.

а) См. взаимодействие аминов с азотистой кислотой [1], с. 340; [2], т. 2, с. 393–396.

F:

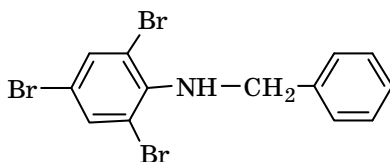


б) 1. См. диазотирование ароматических и алифатических аминов [1], с. 340; [2], т. 2, с. 392–396.

3.6.

а) См. основания Шиффа [1], с. 338.

Е:

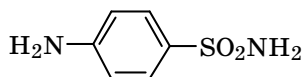


б) 3. См. сульфирование ароматических аминов [2], т. 2, с. 392–396.

3.7.

а) См. ацилирование ароматических аминов [1], с. 341; [2], т. 2, с. 379.

F:



б)

1) См. парциальное восстановление полинитросоединений [1], с. 324;

2) См. бензидиновую перегруппировку [1], с. 327;

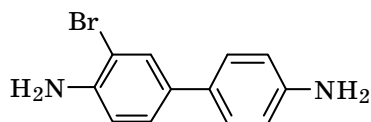
3) См. перегруппировку фенилгидроксиламинов [1], с. 325;

4) См. основания Шиффа [1], с. 338.

3.8.

а) См. бензидиновую перегруппировку [1], с. 327; [4], т. 3, с. 334.

Е:



б) 2. См. реакцию Вильсмайера [1], с. 376; [7], с. 81.

3.9.

а) **D** → **Е**. См. расщепление амидов по Гофману [1], с. 151, 331;

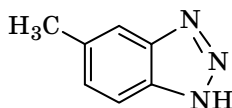
F: бензиловый спирт; **G:** триметиламин.

б) О восстановлении нитросоединений см. [1], с. 326.

3.10.

а) **F** → **Н**. О диазотировании фенилендиаминов см. [1], с. 345.

Н:

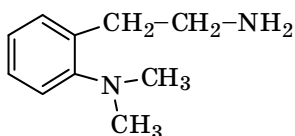


б) 3. О бензидиновой перегруппировке см. [1], с. 327; [4], т. 3, с. 334.

3.11.

а) О расщеплении четвертичных аммониевых оснований по Гофману см. [2], т. 2, с. 377.

F:

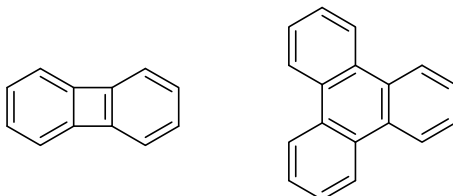


б) О получении и превращениях восстановленных форм нитросоединений см. [4], т. 3, с. 329–334.

3.12.

а) **E** → **F**.

G: димер или тример дегидробензола

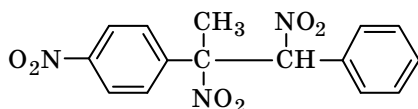


б) 2,4 — см. диазотирование фенилендиаминов [1], с. 345.

3.13.

а) О конденсации нитросоединений с карбонильными соединениями см. [4], т. 3, с. 345.

F:

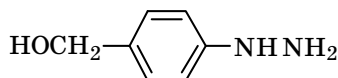


б) 4. N-метил-N,N-дифениламин и этилен.

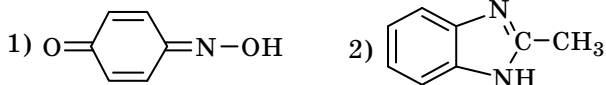
3.14.

а) О восстановлении солей диазония см. [4], т. 3, с. 392.

F:



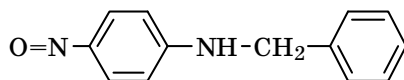
б)



3.15.

а) E → F

F:



б) О восстановлении нитросоединений см. [1], с. 326; [4], т. 3, с. 328–334.

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

4.1. В слабокислой среде диметиламиногруппа является более сильным электронодонором по сравнению с ацетиламиногруппой и определяет ориентацию замещения (*п*-положение по отношению к диметиламиногруппе). В сильно-кислой среде диметиламиногруппа протонируется и теряет свои электронодонорные свойства, ориентацию в этом случае определяет ацетиламиногруппа, как слабый электронодонор и *о*-, *п*-ориентант.

4.2. О перегруппировках фенолгидроксиламинов см. [1], с. 325.

4.3. Обе реакции относятся к реакциям S_NAr-типа. См. [1], с. 278.

4.5. 1) Нуклеофильное замещение нитро-группы в положении 3 протекает через наиболее устойчивый анионный σ-комплекс (участие трех нитро-групп в делокализации заряда). См. [1], с. 278.

4.6. Реакция протекает аналогично альдольно-кетоновой конденсации, в которой роль метиленовой компоненты принадлежит нитросоединению. См. [4], т. 3, с. 345.

4.7. См. *ipso*-замещение [1], с. 278, 304.

4.8. О бензидиновой перегруппировке см. [1], с. 327; [4], т. 3, с. 334.

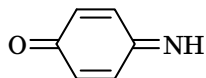
4.9. О димеризации нитрозосоединений см. [3], т. 2, с. 261; [4], т. 3, с. 330.

4.10. О бензидиновой перегруппировке см. [1], с. 327; [4], т. 3, с. 334.

4.11. См. образование оснований Шиффа [1], с. 339.

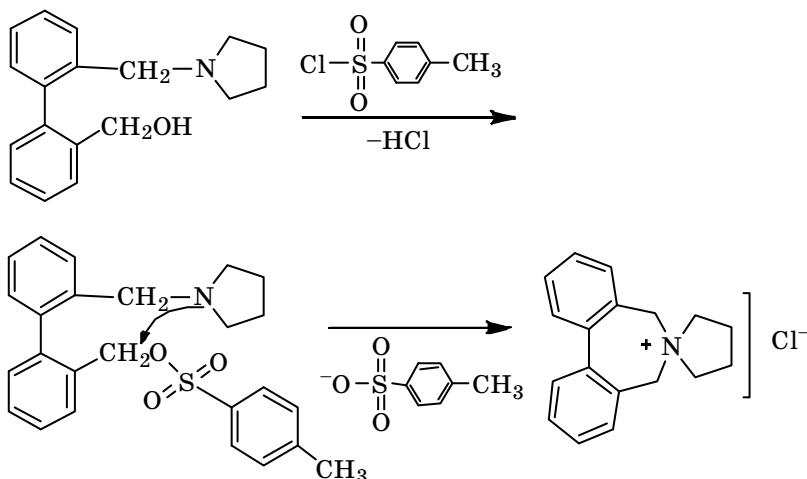
4.12. Реакция аналогична реакции Кневенагеля, в которой роль карбонильной компоненты принадлежит нитрозосоединению. См. [2], т. 2, с. 279.

4.13. X:



4.14. См. реакцию расщепления N-оксидов аминов по Коупу [1], с. 169; [4], т. 3, с. 314.

4.15. Тозилат-анион — хорошо уходящая группа.



ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

5.1. Бензол → бензолсульфокислота → фенол → *n*-нитрофенол → *n*-аминофенол → *парацетамол*.

5.2.

1) Бензол → толуол → хлористый бензил → дифенилметан → дифенилхлорметан (**A**);

2) этилен → этиленхлоргидрин → этаноламин → *N,N*-диметиламиноэтанол → $^+\text{Na}^+\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**B**);

3) **A** + **B** → **C**; **C** + HCl → *димедрол*.

5.3. Пропанол-1 → пропионовая кислота → хлорангидрид пропионовой кислоты (**A**);

бензол → пропилфенилкетон → α -бромпропилфенилкетон (**B**);

этилен → хлористый этил → диэтиламин (**C**);

B + **C** → **D**; **D** + HCl → *фепранон*.

5.4. Пирокатехин → 3,4-дигидроксibenзальдегид → нитрил (3',4'-дигидроксифенил)гидроксиуксусной кислоты → *норадреналин*.

5.5. Бензол → толуол → *n*-нитротолуол → *n*-нитробензойная кислота → *n*-аминобензойная кислота → этиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты → *анестезин*.

5.6. Толуол → *n*-толуиловый альдегид → *n*-толуиловая кислота → *n*-хлорметилбензойная кислота → *амбен*.

5.7. Этанол → уксусная кислота → хлоруксусная кислота → хлорангидрид хлоруксусной кислоты (**A**); $\text{CH}_3\text{I} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2$;

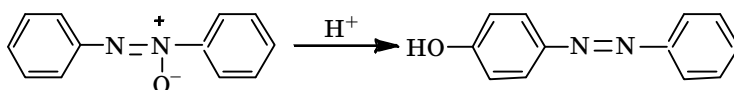
пирокатехин + **A** → **B**; **B** + $\text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{C}$;

C + $\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{адреналин}$.

5.8. Бензол → толуол → бензилхлорид (А);
 этилен → 1,2-дибромэтан → этилендиамин (В);
 А + В → дибензилэтилендиамин.
5.9. Изобутилен → 1-бром-2-метилпропен (А);
 бензол → бромбензол → фенилмагнийбромид (В);
 А + В → изобутиенилбензол → *n*-хлоризобутиенилбензол → 2-бром-1-метил-1-(*n*-хлорфенил)пропан → *дезопимон*.
5.10. Пропилен → аллилбромид (А); $\text{CH}_3\text{I} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2$ (В);
 бензол + А → аллилбензол → 1-хлор-1-фенилпропен-2 → 1-гидрокси-1-фенилпропен-2 → 1-гидрокси-2-бром-1-фенилпропан (С);
 С + В → *эфедрин*.
5.11. Бензол → нитробензол → фенилгидроксиламин → *n*-аминофенол → *n*-N-ацетиламинофенол → *фенацетин*.
5.12. Толуол → *n*-нитротолуол → *n*-нитробензойная кислота → *n*-аминобензойная кислота (А);
 этилен → бромистый этил → диэтиламин (В);
 этилен → этиленоксид; этиленоксид + В → С;
 А + С → *новокаин*.
5.13. Пропилен → бромистый аллил (А);
 бензол → бромбензол → фенилмагнийбромид (В);
 бензальдегид + В → (С) → дифенилметанол → дифенилметилбромид → нитрил дифенилуксусной кислоты (D);
 D + А (OH^-) → E; E + HBr → F; F + $\text{HN}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{G}$;
 G + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}$; H + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{H}^+) \rightarrow$ *метадон*.
5.14. Салициловая кислота → 2-гидрокси-5-хлорбензойная кислота (А);
 нитробензол → анилин → ацетанилид → *n*-нитроацетанилид → 2-хлор-4-нитроацетанилид → 2-хлор-4-нитроанилин (В);
 А + В → *фенасал*.
5.15. Бензол → толуол → тозилхлорид → тозиламид → *n*-сульфамидбензойная кислота → *пантоцид*, см. [1], с. 309.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ

- 6.1. *n*-Нитро-N,N-диметиланилин.
- 6.2. N-нитрозо-N-метиланилин.
- 6.3. Ацетанилид.
- 6.4. 2,4,6-Тринитробензойная кислота.
- 6.5. *o*-Фенилендиамин.
- 6.6. N-бензилиденанилин.
- 6.7. Гидразобензол.
- 6.8. 2,2'-Диметоксiazоксибензол.
- 6.9. *n*-Метилгидразобензол.
- 6.10. Азоксибензол. В кислой среде азоксибензол подвергается перегруппировке Валлаха, см. [8], т. 2, с. 79.

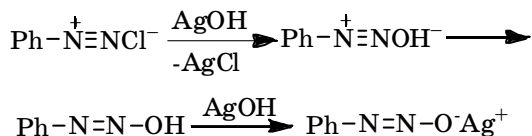


- 6.11. 4,4'-Дибромазоксibenзол.
 6.12. *o*-Фенилендиамин.
 6.13. 4-N-метиламинофенол.
 6.14. *p*-Нитроацетанилид.
 6.15. *m*-Метилбензиламин.

ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРОЕНИЕ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

- 1.1. См. устойчивость диазоалканов [1], с. 170 и реакцию диазотирования ароматических аминов [1], с. 348.
 1.2. См. механизм реакции диазотирования [1], с. 348–349.
 1.3. $3 > 1 > 2 > 4$, см. механизм реакции диазотирования [1], с. 348–349.
 1.4. См. активность нитрозирующих реагентов [1], с. 348; [4], т. 3, с. 351.
 1.5. См. диазотирование слабоосновных ароматических аминов [1], с. 349.
 1.6. См. диазотирование в водных средах [1], с. 348.
 1.7. См. реакцию диазотирования и образование нитрозирующих частиц [1], с. 348; [4], т. 3, с. 351.
 1.8. См. образование и активность нитрозирующих частиц [1], с. 348; [4], т. 3, с. 351.
 1.9. См. взаимодействие аминов с азотистой кислотой [1], с. 340, реакция диазотирования [1], с. 348; [2], т. 2, с. 392–396.
 1.10. А: *син*-дiazотат, В: *анти*-diazотат. См. [1], с. 351; [4], т. 3, с. 353–356.
 1.11. См. [1], с. 351.
 1.12. Сульфаниловая кислота существует в виде внутренней соли, поэтому для получения из нее diaзосоли используют обратный порядок диазотирования, см. [1], с. 349.
 1.13. См. диазотирование фенилендиаминов [1], с. 345.
 1.14. О различных формах diaзосоединений см. [4], т. 3, с. 353.



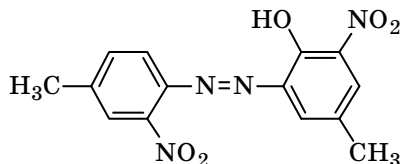
- 1.15. Diazониевая группа является мощным электроноакцептором и способствует нуклеофильному замещению нитрогруппы в *p*-положении на хлор.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

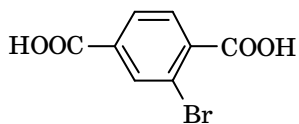
- 2.1. а) Е:



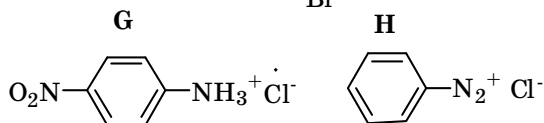
- 2.2. а) F:



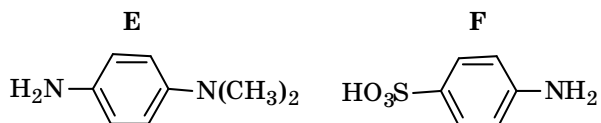
2.3. a) F:



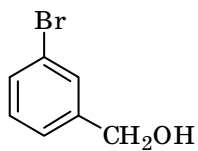
2.4. a)



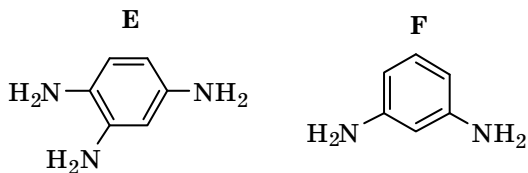
2.5. a)



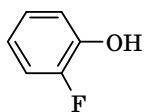
2.6. a) F:



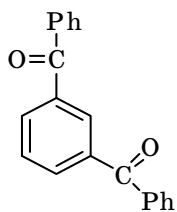
2.7. a)



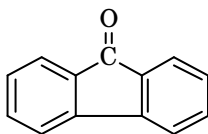
2.8. a) F:



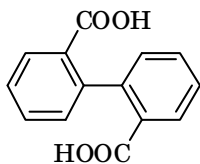
2.9. a) G:



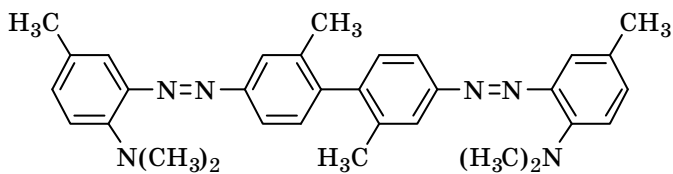
2.10. a) F:



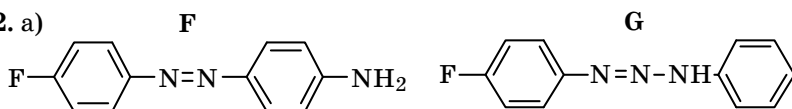
2.11. a) **E**



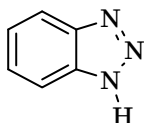
F



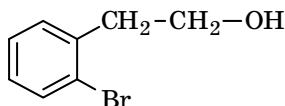
2.12. а)



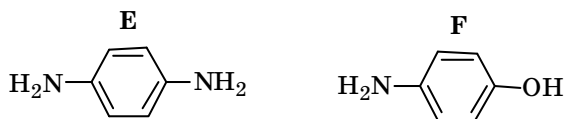
2.13. а) E:



2.14. а) G:



2.15. а)

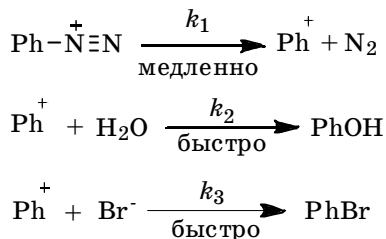


МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

3.1. Образование *n*-гидроксиазобензола происходит в результате реакции азосочетания фенола и гидросульфата фенилдиазония. См. [1], с. 358–360.

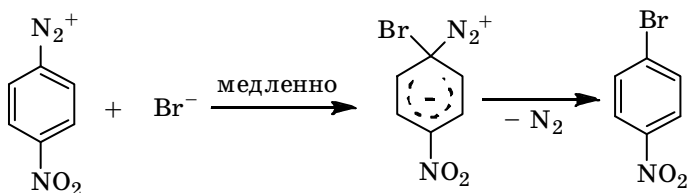
3.2. При нагревании соли фенилдиазония с этанолом в кислой среде происходит замена диазогруппы на алкоксил с промежуточным образованием арильных катионов. Присутствие ацетата натрия приводит к замене диазогруппы на водород с промежуточным образованием арильных радикалов. См. механизмы реакций [1], с. 352–354; [4], т. 3, с. 373.

3.3. Разложение гидросульфата фенилдиазония происходит с образованием арильных катионов, которые далее реагируют с нуклеофилами:



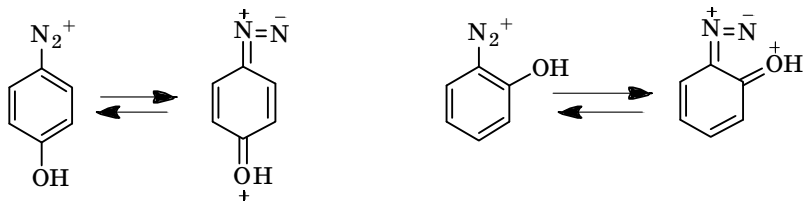
Таким образом, скорость разложения не зависит от концентрации бромид-ионов $v = k_1[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]$. Относительные количества фенола и бромбензола зависят от концентраций нуклеофилов (вода и бромид-ионы) и констант k_2 и k_3 . См. [4], т. 3, с. 373.

Некоторое количество *n*-нитробромбензола может образовываться через арильные катионы, но в основном реакция происходит по иному механизму прямого замещения.

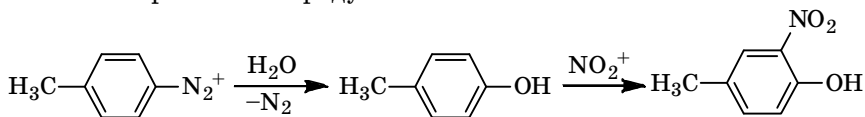


Скорость разложения соли и количество бромбензола, таким образом, определяются вторым слагаемым в кинетическом уравнении $v = k_1[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+] + k_4[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+][\text{Br}^-]$.

3.4. Приведенный порядок влияния заместителей соответствует изменению устойчивости образующихся промежуточных арильных катионов. Введение гидроксильной группы в *орто*- или *пара*-положение к диазониевой группе приводит к делокализации заряда, выражаемой существенным вкладом хиноидной структуры в распределение электронной плотности, что повышает устойчивость соли диазония.



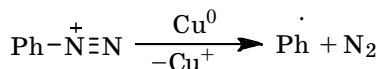
3.5. Схема образования продукта:



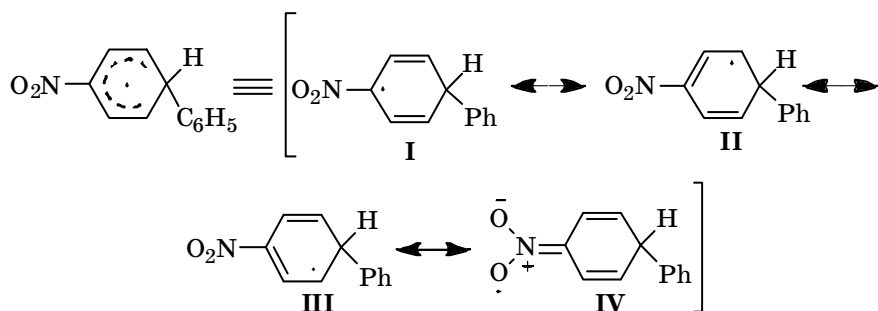
3.6. Диазогруппа является сильным акцептором, при введении ее в *пара*-положение по отношению к галогену, она активирует галоген к нуклеофильной атаке. При диазотировании *n*-хлоранилина нитритом натрия в присутствии бромистоводородной кислоты промежуточно образующаяся диазосоль *n*-хлордиазония вступает в реакцию нуклеофильного замещения с бромид-ионом, образуя диазосоль *n*-бромдиазония, которая далее вступает в реакцию азосочетания.

3.7. Соль диазония, полученная диазотированием антралиновой кислоты, разлагается с образованием высоко реакционноспособного дегидробензола, который легко вступает в дальнейшие превращения, см. [1], с. 287–289.

3.8. В присутствии меди происходит образование арильных радикалов, которые далее арилируют нитробензол, см. [1], с. 256.



Преимущественное образование 2- и 4-нитродифенилов связано с большей устойчивостью предшествующих им радикальных σ -комплексов. Например, образующийся при замещении в положение 4 радикальный σ -комплекс может быть представлен набором резонансных структур:



При замещении в положение 3 отсутствует вклад структуры, аналогичной IV.

3.9. См. реакцию Гомберга — Бахмана — Хейя [1], с. 356; [4], т. 3, с. 377.

3.10. См. реакции диазосоединений с отщеплением азота [1], с. 352–354; [2], т. 2, с. 412.

3.11. См. реакцию азосочетания [1], с. 358–359; [2], т. 2, с. 420.

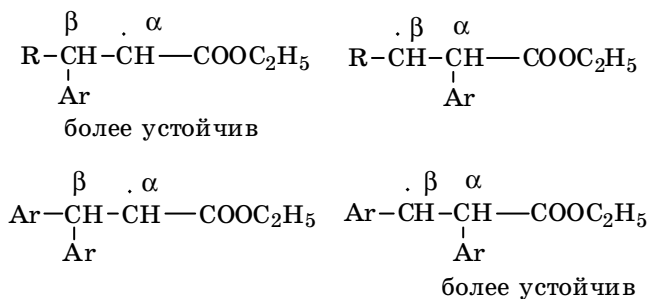
3.12. См. азосочетание с фенолами и аминами [1], с. 359–360; [4], т. 3, с. 385–392.

3.13. См. реакцию азосочетания [1], с. 358–360; [4], т. 3, с. 385–392.

3.14. См. механизмы реакций [1], с. 352–354.

3.15. См. механизм реакции Меервейна [1], с. 356–357; [4], т. 3, с. 384.

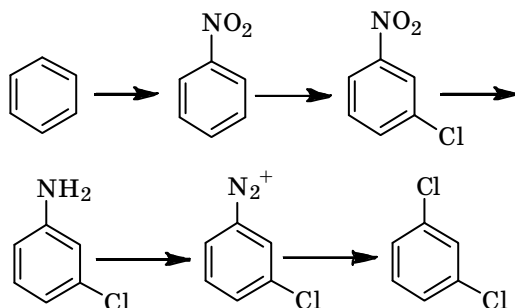
Направление арилирования определяется устойчивостью промежуточно образующихся радикалов.



ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

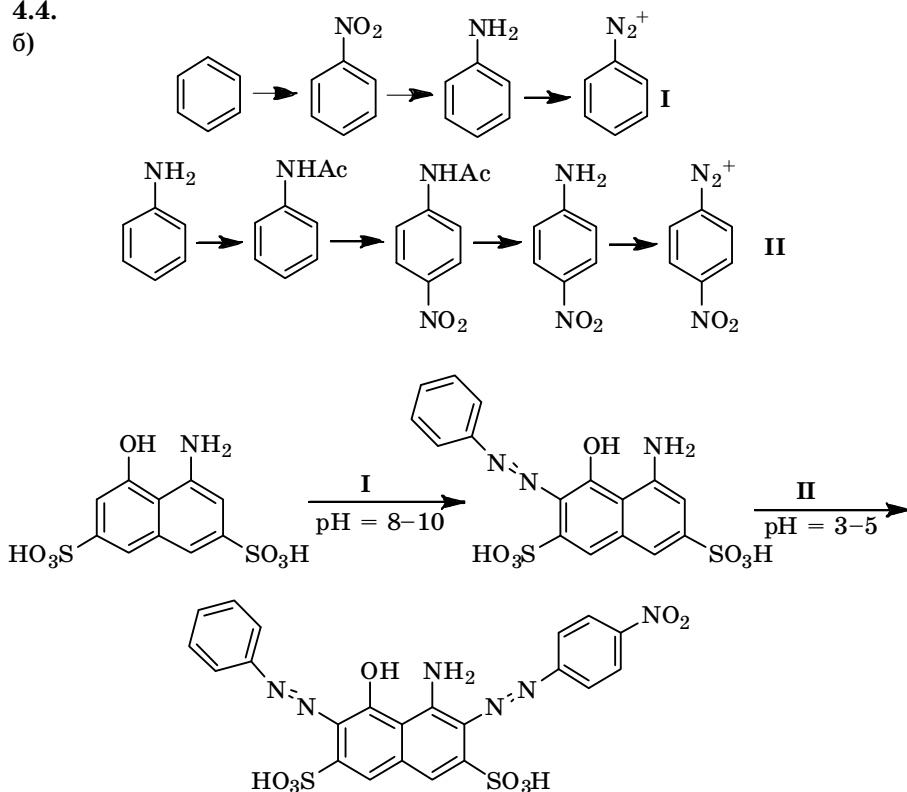
4.1.

а) Возможная схема синтеза:



4.4.

6)

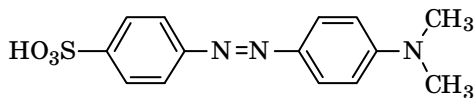


ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

5.1. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}_2$ — бромид *p*-бромфенилдиазония.

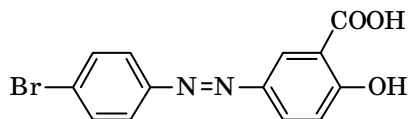
5.2. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$ — *m*-аминобензиламин.

5.3. Азокраситель $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$ имеет строение:

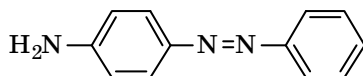


5.4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3$ — 3,5-динитроанилин.

5.5. Азокраситель $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ имеет строение:



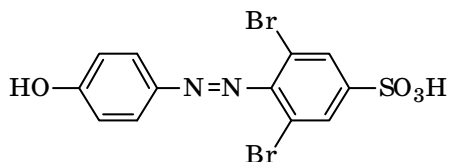
5.6. Азосоединение $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3$ имеет строение:



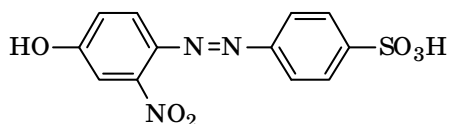
5.7. Соль арилдиазония $\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}_2\text{Cl}$ — хлорид *p*-метоксифенилдиазония.

5.8. $C_6H_3N_2Cl_3$ — хлорид 3,5-дихлорфенилдиазония.

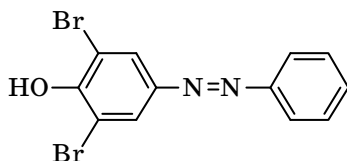
5.9. Азокраситель $C_{12}H_8O_4N_2Br_2S$ имеет строение:



5.10. Азокраситель $C_{12}H_9O_6N_3$ имеет строение:



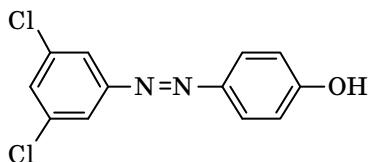
5.11. Азокраситель $C_{12}H_8ON_2Br_2$ имеет строение:



5.12. **А:** бензиламин; **В:** N-метиланилин; **С:** *n*-метиланилин.

5.13. $C_6H_4O_2N_3Cl$ — хлорид *n*-нитрофенилдиазония.

5.14. Азокраситель $C_{12}H_8ON_2Cl_2$ имеет строение:



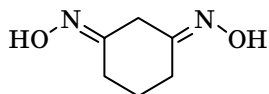
5.15. **А** — хлорид *n*-метоксифенилдиазония.

ФЕНОЛЫ И ХИНОНЫ

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

1.1. См. перегруппировку Фриса [1], с. 379, [2], т. 2, с. 79.

1.2. **Н:**



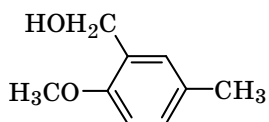
О свойствах резорцина см. [1], с. 391.

1.3. См. [1], с. 396, 405.

1.4. См. [1], с. 371, 372.

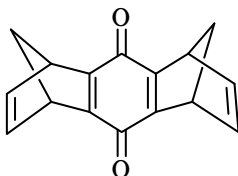
1.5. См. перегруппировку гидроперекиси кумола (реакция Удриса — Сергева) [1], с. 268.

1.6. G:



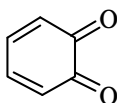
См. реакцию Реймера — Тимана [1], с. 414; [7], с. 290.

1.7. E:



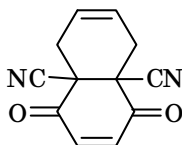
О хинонах в реакции Дильса — Альдера см. [1], с. 407.

1.8. C:



1,2-бензохинон.

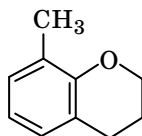
1.9 C:



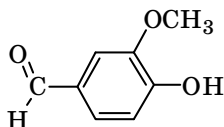
О хинонах в реакции Дильса — Альдера см. [1], с. 407.

1.10. В \rightarrow С. См. перегруппировку Кляйзена, [1], с. 381; [7], с. 162.

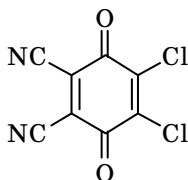
E:



1.11. D: см. реакцию Вильсмайера — Хаака [1], с. 376; [7], с. 81.

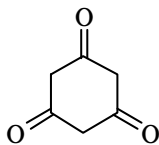


1.12.E:



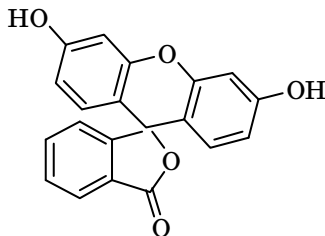
См. свойства хинонов [1], с. 404.

1.13. F:



О свойствах многоатомных фенолов см. [1].

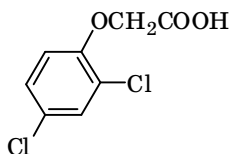
1.14. E:



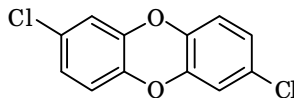
О конденсации фенолов с фталевым ангидридом см. [2], т. 2, с. 77; [4], т. 3, с. 441.

1.15.

D



E



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

2.1. О свойствах спиртовой и фенольной гидроксигрупп см. [1], с. 102, 369.

2.2.

- 1) Взаимодействие с HBr;
- 2) взаимодействие с FeCl₃, NaOH, KMnO₄.

2.3.

- 1) Иодоформное расщепление для *n*-гидроксиацетофенона;
- 2) взаимодействие с Na₂CO₃ для бензойной кислоты;
- 3) взаимодействие с мезитиленом (образование КПЗ).

2.4. О реакциях окисления см. [1], с. 240, 381, 385.

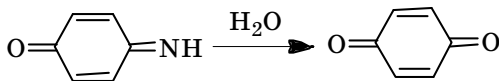
2.5. См. [1], с. 240, 371.

2.6.

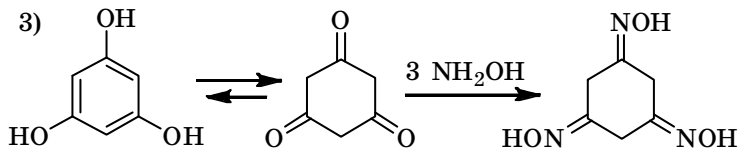
4) *n*-Гидроксиацетанилид;

5) *n*-метоксианилин.

2.7. 1) См. [1], с. 344.

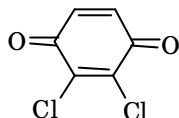


2.8.



2.9.

1)

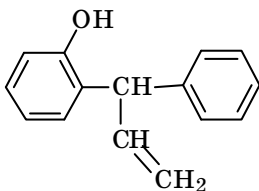


2.10. 1) Фенилбензоат; 2) *m*-аминофенол.

2.11.

1) Резорцин;

2) см. перегруппировку Кляйзена [1], с. 381.

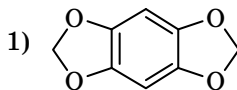


2.13.

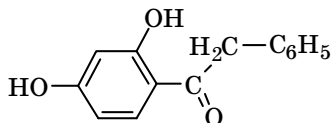
1) См. расщепление эфиров фенолов [2], т. 2, с. 96;

2) см. перегруппировку Кляйзена [1], с. 381.

2.14.

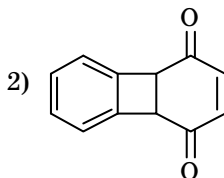


2) см. реакцию Губена — Геша [1], с. 420; [7], с. 116.



2.15.

1) Ориентация нуклеофильного присоединения в хинонах, см. [1], с. 405; [9], т. 2, с. 326, 776.



СИНТЕЗЫ С УЧАСТИЕМ ФЕНОЛОВ И ХИНОНОВ

3.1. О реакциях фенолов см. [1], с. 381.

3.2. 3) Бензол → толуол → *n*-изопропилтолуол → *n*-крезол → *n*-ацетокси-толуол → 3-ацетил-4-гидрокситолуол. См. перегруппировку Фриса [1], с. 379.

3.3. 3) Хлорбензол → фенол → фенолят натрия → салицилат натрия → салициловая кислота. См. синтез Кольбе [1], с. 374.

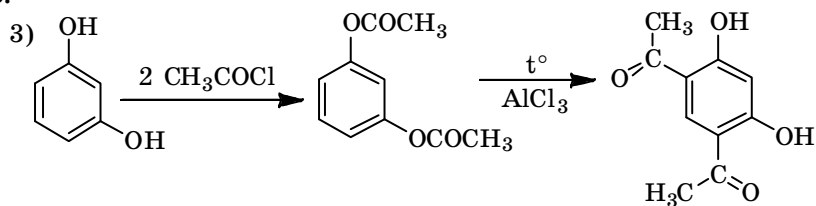
3.4. 2) Фенол → фенилацетат → *n*-ацетилфенол → *n*-ацетиланизол.

3.5.

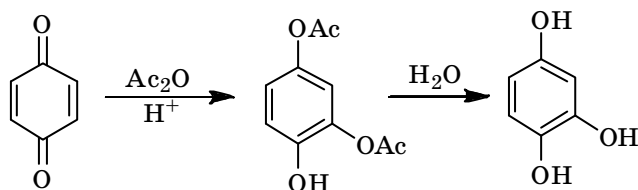
1) Нитробензол → фенилгидроксиламин → *n*-аминофенол;

2) нитробензол → *m*-хлорнитробензол → *m*-нитрофенол → *m*-аминофенол → *n*-аминосалициловая кислота.

3.6.



3.7. 2) См. [8], т. 2, с. 162.

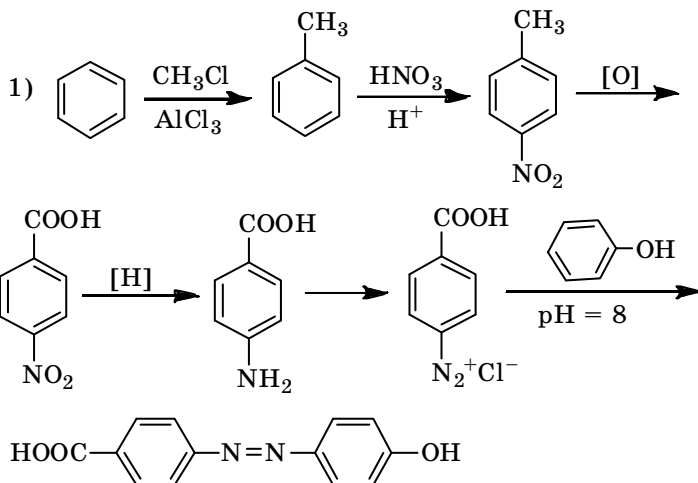


3.8. 1) Кумол → гидроперекись кумола → фенол → 2,4-дисульфофенол → пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол).

3.9. 3) *o*-Крезол → аллиловый эфир *o*-крезола → 2-аллил-6-метилфенол.

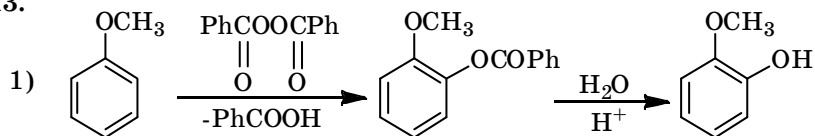
3.10. 2) Фенол → *n*-нитрозофенол → *n*-аминофенол → *n*-гидроксиацетаниlid → *n*-этоксияцетаниlid (фенацетин).

3.11.



3.12. 3) Фенол → 2,4-динитрофенол → 2,4-диаминофенол (амидол).

3.13.



3.14.

3) Нитробензол → анилин → [фенилдиазонийхлорид] → фенол → салициловый альдегид. См. реакцию Реймера — Тимана [1], с. 414.

3.15. 3) Анилин → [фенилдиазонийхлорид] → фенол → фенолфталеин. См. [2], т. 2, с. 77.

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

4.1. См. расщепление эфиров фенола [2], т. 2, с. 96. Легкость расщепления: $1 > 3 > 4 > 2$.

4.2. Кислотность фенолов, см. [1], с. 368.

4.3. Кислотность фенолов, см. [1], с. 368.

4.4. Реакционная способность фенолов как О-нуклеофилов убывает в ряду: $2 > 1 > 4 > 3 > 5$ (учтите стерическое экранирование группы OH), см. [2], т. 2, с. 65.

4.5. Окислительные свойства хинонов, см. [1], с. 402.

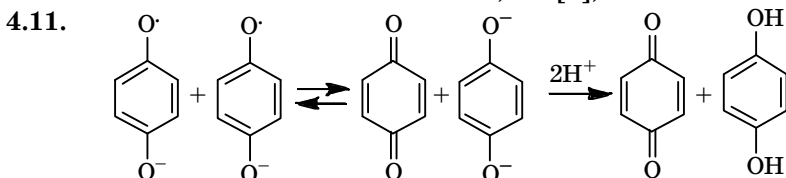
4.6. Окислительные свойства хинонов, см. [1], с. 402.

4.7. $5 > 2 > 3 > 1 > 4$. См. [1], с. 245–247, 371.

4.8. О кислотности фенолов, см. [1], с. 368. $4 > 3 > 2 > 1$.

4.9. О реакционной способности фенолов как О-нуклеофилов см. [2], т. 2, с. 65.

4.10. Окислительные свойства хинонов, см. [1], с. 402.



4.12. Окислительные свойства хинонов, см. [1], с. 402.

4.13. Рассмотрите возможность образования хелатных комплексов с катионом натрия, см. [1], с. 374.

4.14. Летучесть *o*-изомеров обусловлена внутримолекулярной водородной связью (ВВС). В случае *o*-метоксибензальдегида ВВС отсутствует.

4.15. Окислительное сочетание фенолов, см. [1], с. 383.

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ФЕНОЛОВ И ХИНОНОВ

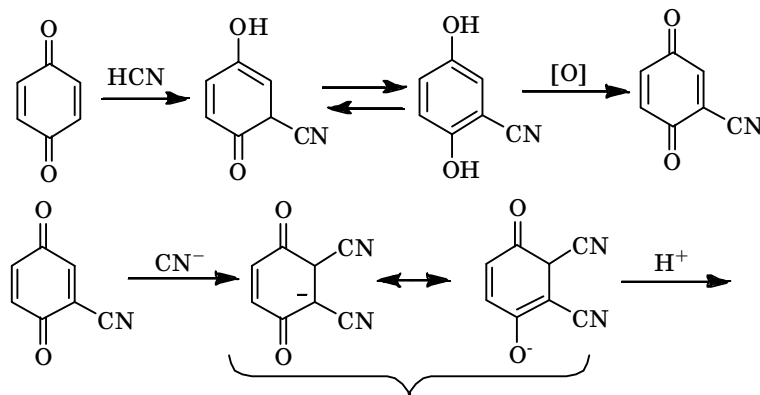
5.1. При несогласованной ориентации электрофильного замещения в случае заместителей одного рода направление замещения определяется ориентирующей силой заместителей, которая падает в ряду: $\text{HO} > \text{OR} > \text{OCOR}$ (см. таблицы ПЗ, П4).

5.2. В полярном протонном растворителе, каким является вода, молекула Br_2 поляризуется с образованием активной катионоидной частицы.

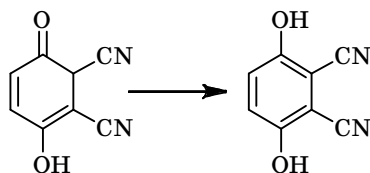
5.3. Влияние температуры на региоселективность сульфирования фенола обусловлено конкуренцией кинетического и термодинамического факторов. При низкой температуре реакция сульфирования необратима (*кинетический контроль*) и сопровождается преимущественным образованием *орто*-изомера. Этому способствует статистический фактор (в молекуле фенола имеется два *орто*- и лишь одно *пара*-положение), при высокой температуре реакция суль-

фирования фенола происходит обратимо с образованием более устойчивого *пара*-изомера (*термодинамический контроль*). См. [1], с. 372.

5.4. См. [9], т. 2, с. 326, 76. Ориентацию нуклеофильного присоединения в хинонах определяет относительная стабильность промежуточного аниона.

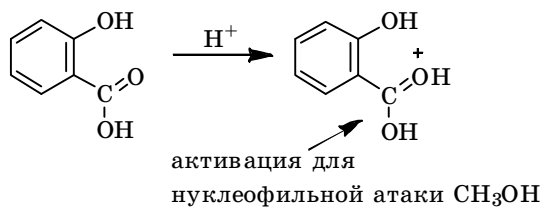


наиболее устойчивый анион из-за
акцепторного влияния CN-группы

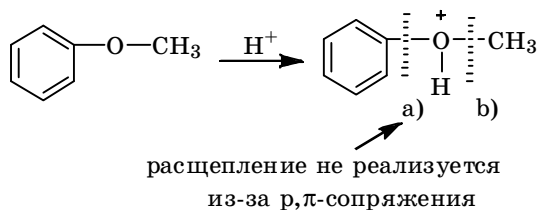


5.5. О возможности образования хелатных комплексов в случае *о*-замещения в феноле см. [1], с. 374.

5.6.

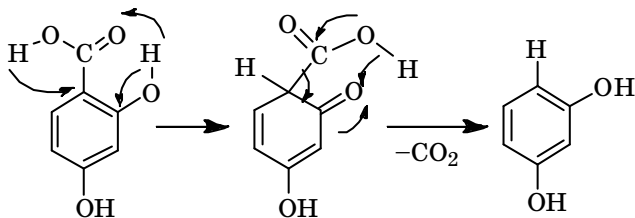


5.7. Имеет место характерное для простых эфиров расщепление под действием галогеноводородных кислот. Направление расщепления определяется относительной устойчивостью образующихся карбокатионов и прочностью связи C–O. См. [2], т. 2, с. 96.

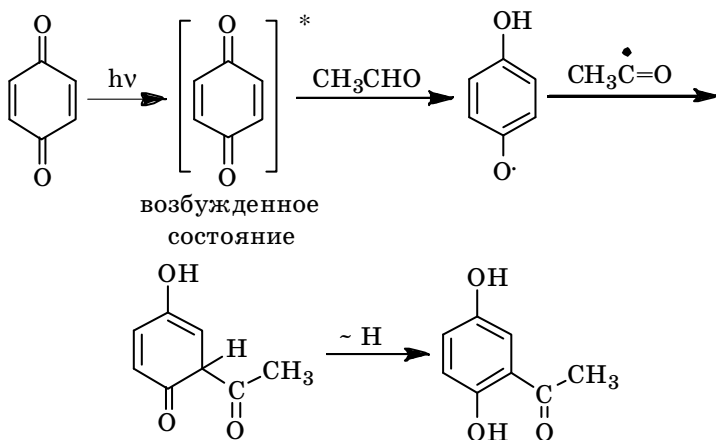


5.8. См. перегруппировку Кляйзена [1], с. 381.

5.9. Легкое декарбоксилирование 2,4-дигидроксibenзойной кислоты обусловлено участием соседней гидроксильной группы. В случае 3,5-дигидроксibenзойной кислоты подобное участие невозможно.

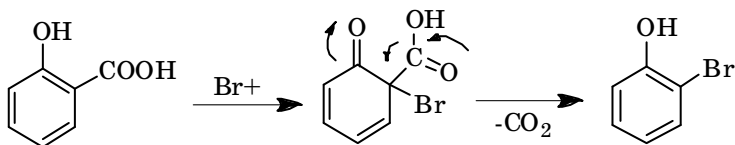


5.10.



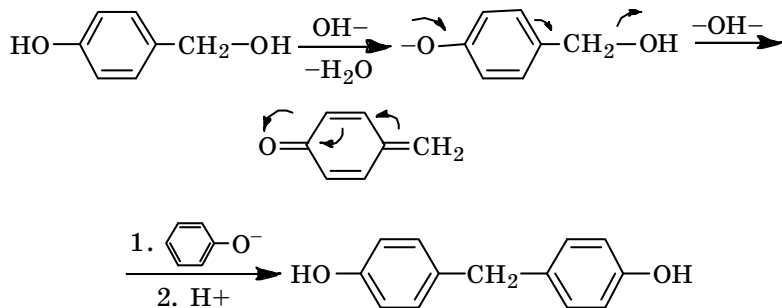
5.11. Механизм разложения гидроперекиси кумола (реакция Удриса — Сергеева), см. [1], с. 268.

5.12. *Ips*o-замещение карбоксильной группы под влиянием *o*-, *p*-ОН-групп.



См. [9], т. 2, с. 779.

5.13. Механизм конденсации может быть представлен следующей схемой:

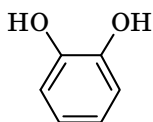


5.14. Механизм конденсации, см. [1], с. 373.

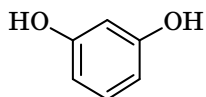
5.15. Механизм поликонденсации, см. [1], с. 377.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ

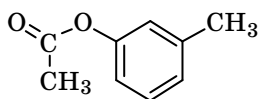
6.1.



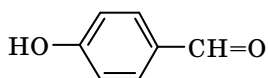
6.2.



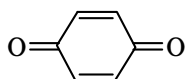
6.3.



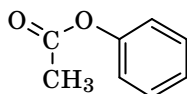
6.4.



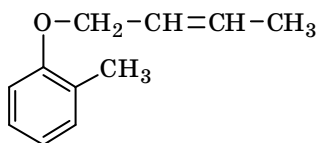
6.5.



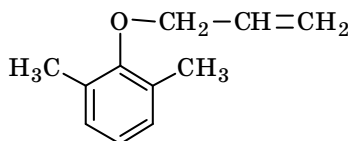
6.6.



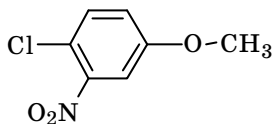
6.7.



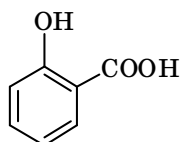
6.8.



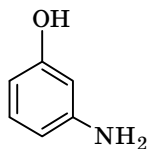
6.9.



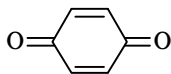
6.10.



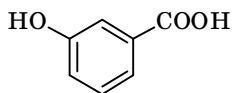
6.11.



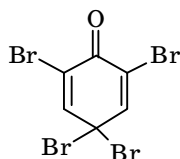
6.12.



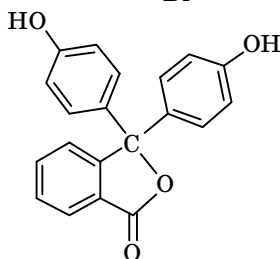
6.13.



6.14.



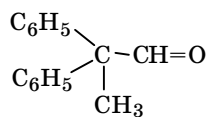
6.15.



АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

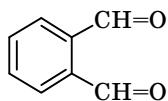
1.1. 3)



1.2. 5 изомеров.

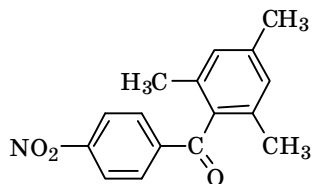
1.3. 4) *m*-Толил-*p*-нитрофенилкетон.

1.4. 2)



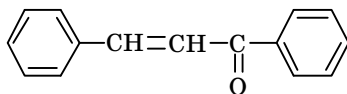
1.5. 1) 3-Метокси-4-гидроксibenзальдегид (*ванилин*).

1.7. 3)

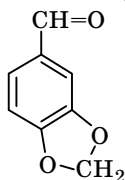


1.8. 1) 2-Гидрокси-3-фенилпропаналь.

1.9. 4)

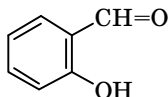


1.10. 4)



1.11. 1) α -Бромацетофенон.

1.12. 3)



1.13. 1) *o*-Ацетилбензальдегид.

1.14. 1) Фенилглиоксаль.

1.15. 5) 2,2-Дифенилэтаналь.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

2.1.

а) См. нуклеофильное присоединение по карбонильной группе [1], с. 415; [2], т. 2, с. 143.

б) 2. Реакция Байера — Виллигера, см. [1], с. 131; [2], т. 2, с. 151; [7], с. 23.

2.2.

а) Реакция Реймера — Тимана, см. [1], с. 414; [7], с. 290.

б) 4. Реакция Кижнера — Вольфа, см. [2], т. 2, с. 153; [7], с. 88.

2.3.

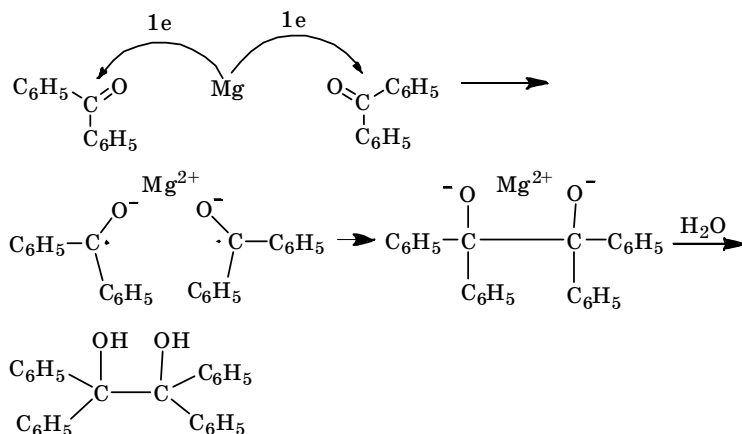
а) См. реакцию Виттига [1], с. 124; [4], т. 3, с. 49.

б) 1. Реакция Меервейна — Понндорфа — Верлея, см. [7], с. 223.

2.4.

а) Реакция Губена — Геша, см. [1], с. 420; [7], с. 116.

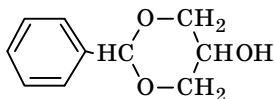
б) 3. Пинаконовое восстановление, см. [1], с. 422.



2.5.

а) Пинаколиновая перегруппировка, см. [1], с. 422.

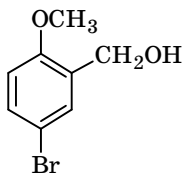
б) 3.



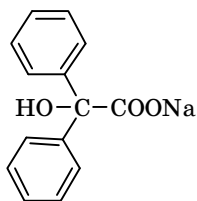
Превращение в ацетали используется для «защиты» карбонильной группы. Защитная группа легко может быть удалена путем кислотного гидролиза.

2.6.

а) F: См. реакцию Канниццаро [1], с. 415; [7], с. 147.



б) 4. См. бензильную перегруппировку [1], с. 423; [7], с. 41.



2.7.

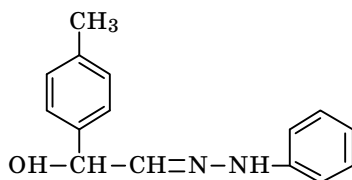
а) См. перегруппировку Бекмана [1], с. 424; [7], с. 40.

б) 1. См. бензоиновую конденсацию [1], с. 416; [7], с. 42.

2.8.

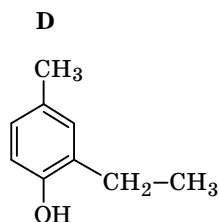
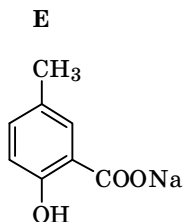
а) Реакция Гаттермана — Коха, см. [1], с. 413; [7], с. 97.

F:



б) 2, 3. Реакции с аммиаком и аминами, см. [1], с. 420.

2.9. а)



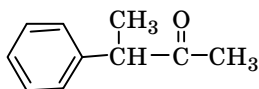
Перегруппировка Фриса, см. [1], с. 420; [7], с. 362.

б) Реакция (3). См. [1], с. 122; [2], т. 2, с. 148.

2.10.

а) Алкилирование происходит на стадии превращения **F** → **G**.

G:

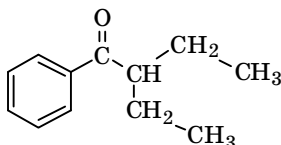


б) См. реакция Перкина [1], с. 418; [7], с. 263.

2.11.

а) См. альдольно-кетоновую конденсацию [2], т. 2, с. 173.

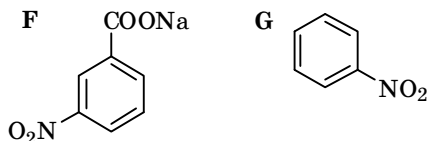
E:



б) 2. Образование оксисульфата, см. [1], с. 415; [2], т. 2, с. 134.

2.12.

а) Расщепление бензофенонов щелочами, см. [1], с. 423.

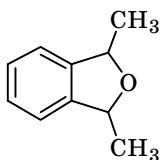


б) Реакция Вильсмайера, см. [1], с. 376; [7], с. 81.

2.13.

а) Реакция Виттига — на стадии превращения **C** → **D**, см. [1], с. 124; [4], т. 3, с. 49.

F:

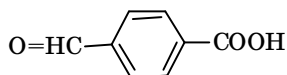


б) Взаимодействие ненасыщенных карбонильных соединений с реактивом Гриньяра, см. [2], т. 2, с. 178; [4], т. 3, с. 63.

2.14.

а) Галоформное расщепление на стадии **D** → **E**. См. [2], т. 2, с. 162.

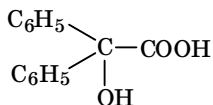
E:



б) Реакция Канниццаро (2,3), см. [1], с. 415; [7], с. 147.

2.15. а) Бензоиновая конденсация (стадия **B** → **C**), см. [1], с. 417; [7], с. 42.

E:



б) Реакция Манниха (3), см. [1], с. 422; [7], с. 215.

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

3.1. Относительная реакционная способность карбонильных соединений в Ad_N -реакциях, см. [2], т. 2, с. 143.

3.2. Относительная реакционная способность карбонильных соединений в Ad_N -реакциях, см. [2], т. 2, с. 143.

3.3. $3 > 5 > 1 > 4 > 2$. См. [2], т. 2, с. 143.

3.4.

1) Бисульфитные производные образуют только метилкетоны;

2) ацилирование по Фриделю — Крафтсу невозможно для дезактивированных субстратов (при наличии в кольце электроно-акцепторного заместителя);

3) см. галоформное расщепление [2], т. 2, с. 162;

4) образование оксимов, см. [2], т. 2, с. 147;

5) см. бензоиновая конденсация [1], с. 416; [7], с. 42.

3.5.

1) Бензальдегид + NaHSO_3 ;

2) *n*-толуиловая кислота + NaHCO_3 ;

3) *n*-гидроксиацетофенон + NaOH ;

4) ацетилсалициловая кислота + NaHCO_3 .

3.6. $5 > 3 > 1 > 2 > 4$. См. [2], т. 2, с. 143.

3.7. *Кето-енольная таутомерия* карбонильных соединений, см. [2], т. 2, с. 157; [4], т. 3, с. 88. Кето-енольная таутомерия невозможна при отсутствии атомов водорода в α -положении к карбонильной группе.

3.8. См. [2], т. 2, с. 143.

3.9. 1) м, к; 2) к; 3) м, к; 4) к; 5) м, к; 6) к. См. перекрестную конденсацию Кляйзена — Шмидта [2], т. 2, с. 173; [7], с. 163.

3.10. О бензоиновой конденсации см. [1], с. 416.

3.11. О реакции Канниццаро см. [2], т. 2, с. 154; [4], т. 3, с. 82.

3.12.

1) Салициловый альдегид + FeCl_3 ;

2) ацетофенон + I_2 (NaOH);

3) бензальдегид + $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$;

4) коричный альдегид + Br_2 ;

5) коричный альдегид + $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$.

3.13. *Кето-енольная таутомерия* карбонильных соединений, см. [2], т. 2, с. 157; [4], т. 3, с. 88.

3.14. *Кето-енольная таутомерия* карбонильных соединений, см. [2], т. 2, с. 157; [4], т. 3, с. 88.

3.15. Рацемизация карбонильных соединений в кислой среде, см. [2], т. 2, с. 159; [4], т. 3, с. 88.

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

4.1. См. альдольно-кетоновую конденсацию [2], т. 2, с. 173. Бензил — карбонильная компонента, дибензилкетон — метиленовая компонента.

4.2. Присоединение реактива Гриньяра к α, β -ненасыщенным карбонильным соединениям, см. [2], т. 2, с. 187; [4], т. 3, с. 62.

4.3. См. реакция Канниццаро [1], с. 415; [7], с. 147.

4.4. См. бензильную перегруппировку, [1], с. 423; [7], с. 41.

4.5. См. перекрестную конденсацию Кляйзена — Шмидта [2], т. 2, с. 173; [7], с. 163.

4.6. См. альдольно-кетоновую конденсацию [2], т. 2, с. 163.

4.7. См. альдольно-кетоновую конденсацию [2], т. 2, с. 163 и реакцию Канниццаро [1], с. 415; [7], с. 147.

4.8. См. альдольно-кетоновую конденсацию [2], т. 2, с. 163. В кетоновом альдегиде метильная группа играет роль *метиленовой* компоненты (*явление винилологии*), коричный альдегид реагирует по карбонильной группе. Необходим 3-х кратный избыток кетонового альдегида.

4.9. См. ответ к задаче 4.8.

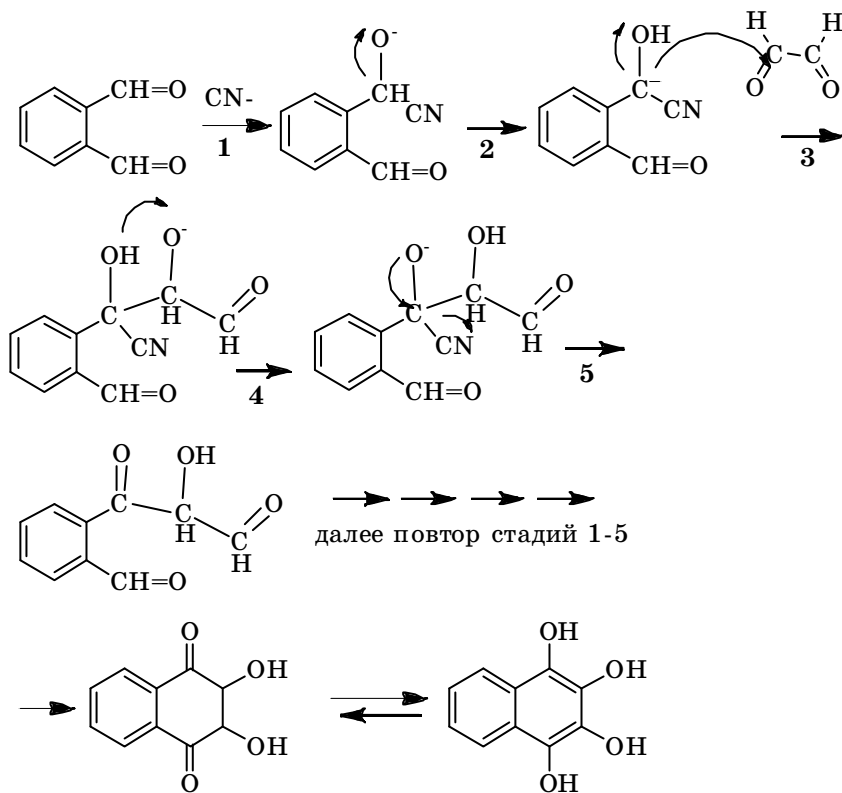
4.10. а) Нитрометан играет роль метиленовой компоненты в реакции конденсации с бензальдегидом (карбонильная компонента); см. ответ к задаче 4.8.

4.11.

а) См. реакцию Михаэля [2], т. 2, с. 179; [7], с. 230;

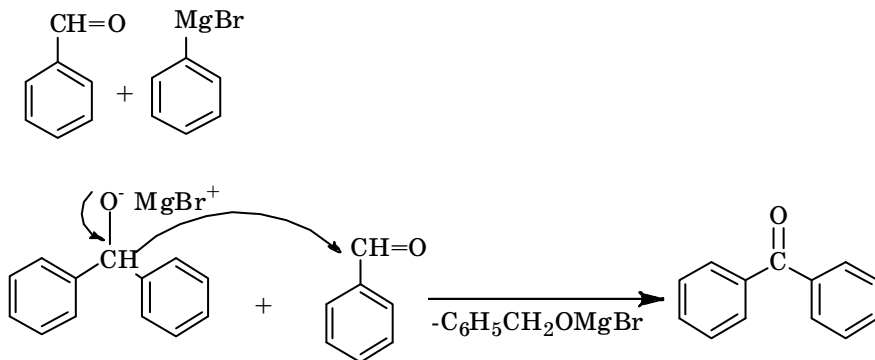
б) нитрил фенилуксусной кислоты играет роль метиленовой компоненты в реакции конденсации с бензальдегидом (карбонильная компонента).

4.12. См. механизм бензоиновой конденсации [1], с. 416; [7], с. 42.



4.13. См. бензоиновую конденсацию [1], с. 417; [7], с. 42.

4.14. В промежуточном алкоголяте может произойти перенос гидридна на карбонильный атом углерод бензальдегида. Для образования бензгидрола необходимо избегать избытка бензальдегида.



4.15. См. альдольно-котоновую конденсацию [2], т. 2, с. 163.

ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

5.1. 2) Фенилуксусный альдегид → 2-фенилэтанол → стирол → 1-фенилэтанол-1 → ацетофенон.

5.2. 4) Халкон (фенилстирилкетон) может быть получен путем перекрестной альдольно-котоновой конденсации: бензальдегид (карбонильная компонента), ацетофенон (метиленовая компонента), см. [2], т. 2, с. 173.

5.3. 3) Бензол → бензальдегид → бензоин → бензил → *м*-бром-бензил. См. бензоиновую конденсацию [1], с. 417; [7], с. 42.

5.4. 4) Бензол → толуол → *п*-толуиловый альдегид → терефталевый альдегид → 4-оксиметилбензойная кислота. См. реакцию Канниццаро [1], с. 415; [7], с. 147.

5.5. 3) Бензол → ацетофенон → *м*-бромацетофенон.

5.6. 3).

1) Перекрестная конденсация: бензальдегид + уксусный альдегид (см. перекрестную конденсацию Кляйзена — Шмидта [2], т. 2, с. 173; [7], с. 147), продукт — коричный альдегид;

2) коричный альдегид + этилмагнийбромид, продукт — 1-фенилпентен-1-ол-3;

3) дегидрирование.

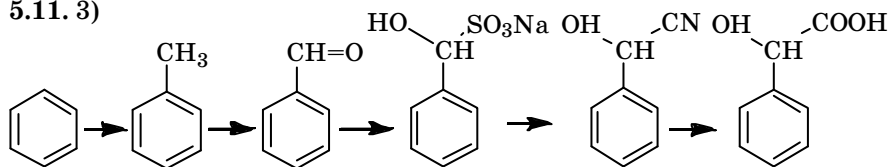
5.7. 4) Бензол → бензальдегид → хлористый бензоил → бензофенон → 1,1,2,2-тетрафенилэтандиол → фенилтрифенилметилкетон. См. пинаконовое восстановление и пинаколиновую перегруппировку [1], с. 422; [7], с. 272.

5.8. 4) Бензол → ацетофенон → 1,3-дифенил-1-оксобутен-2 (последняя стадия — альдольно-котоновая конденсация 2-х молекул ацетофенона). См. альдольно-котоновую конденсацию [2], т. 2, с. 163.

5.9. 3) Тoluол → бензальдегид → бензоин. См. окисление толуола [2], т. 2, с. 121.

5.10. 4) Тoluол → бензальдегид → 1-фенил-2-метилпропанол-1. Последняя реакция — взаимодействие с изопропилмагнийбромидом.

5.11. 3)



5.12. 2) Ацетофенон → *m*-нитроацетофенон → *m*-нитробензойная кислота → хлорангидрид *m*-нитробензойной кислоты (А);

ацетофенон → этилбензол (В); см. восстановление по Клемменсену [2], т. 2, с. 153; [7], с. 147. А + В → 3-нитро-4'-этилбензофенон.

5.13. 4) Бензол → толуол → бензальдегид → *m*-нитробензальдегид → *m*-нитростирол.

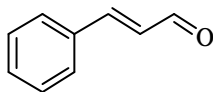
5.14. 2) Бензол → бензальдегид → хлористый бензоил → бензофенон → оксим бензофенона → *N*-фенилбензамид. Последняя стадия — перегруппировка Бекмана, см. [1], с. 424; [7], с. 40.

5.15. 1) Бензальдегид → толуол → хлористый бензил → бензиламин (А);

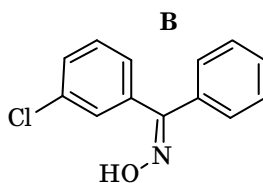
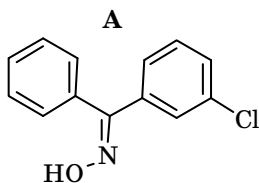
А + бензальдегид → бензальбензиламин (основание Шиффа). См. [2], т. 2, с. 147.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

6.1. Исходное вещество — коричный альдегид.

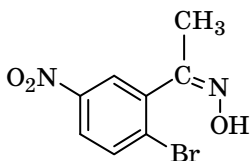


6.2.



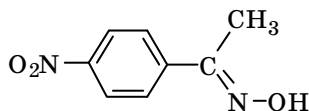
6.3. Метилстирилкетон.

6.4.



6.5. Бензофенон.

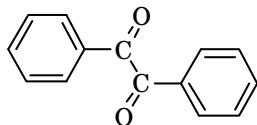
6.6.



6.7. 3-Хлор-4-нитробензальдегид.

6.8. Этилфенилкетон.

6.9.



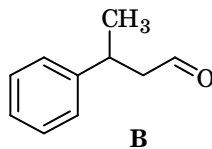
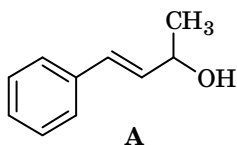
6.10. *n*-Метилацетофенон.

6.11. 2-Гидрокси-5-метилбензальдегид.

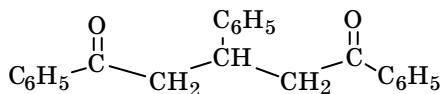
6.12. 1,2-Дифенилэтандиол-1,2.

6.13. 3-Гидрокси-4-ацетилтолуол.

6.14.



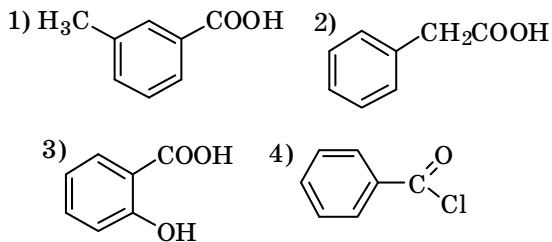
6.15. См. реакцию Михаэля [7], с. 230.



АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

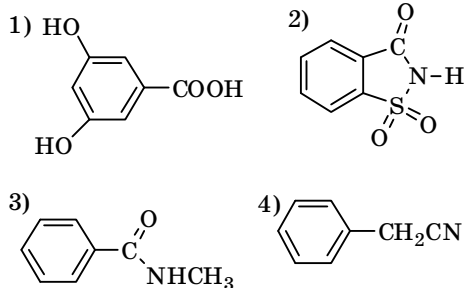
НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

1.1.



1.2. 3) Моноэтилфталат; 5) 2-аминобензоилхлорид.

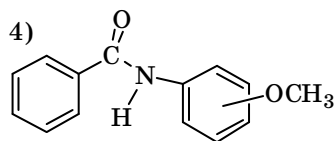
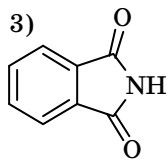
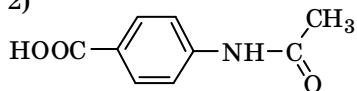
1.3.



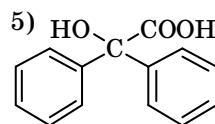
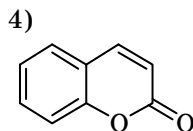
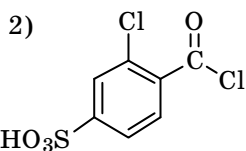
1.4. 1) Монофаламид натрия; 4) 2-оксибензонитрил; 5) *m*-сульфамидбензойная кислота.

1.5.

2)

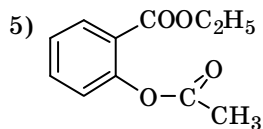
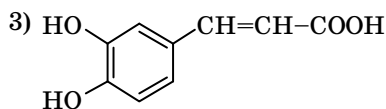
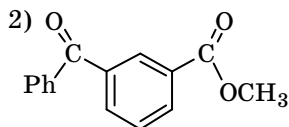


1.6.

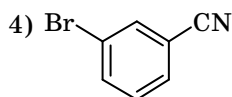
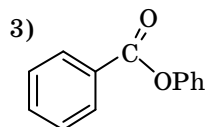
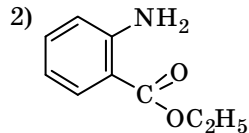
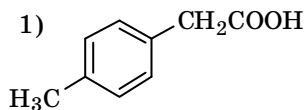


1.7. 1) Фталимид калия; 3) *m*-метоксиацетанилид; 5) моонитрилизофталевая кислота.

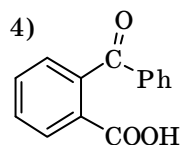
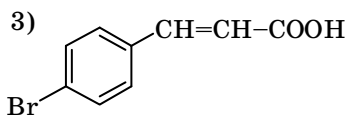
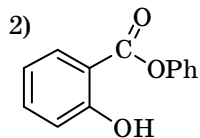
1.8.



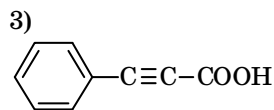
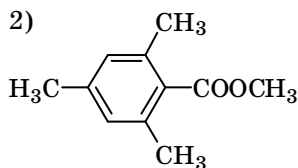
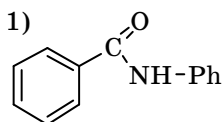
1.9.

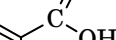


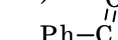
1.10.






1.11.






1) 


4) 

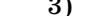
5) 


1)  2) 


3)  4) 


5) 


1) 

3) 

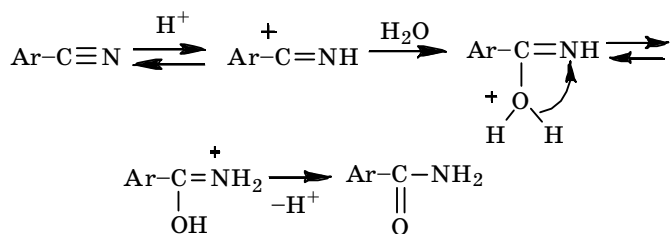
5) 

3) 

4) 

5) 

2.3. Механизм реакции может быть представлен следующей схемой:



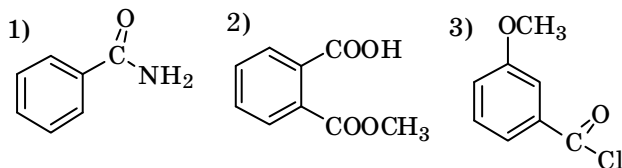
- 2.4. См. механизм реакции этерификации [2], т. 2, с. 221.
 2.5. Бензоилирование по Шоттену — Бауману, см. [1], с. 432.
 2.6. См. гидролиз сложных эфиров [2], т. 2, с. 238–242.
 2.7. См. [1], 437; [2], т. 2, с. 242.
 2.8. См. [1], 437; [2], т. 2, с. 226.
 2.9. См. относительную реакционную способность функциональных производных карбоновых кислот [2], т. 2, с. 226.
 2.10. См. реакцию переэтерификации [2], т. 2, с. 243.
 2.11. О кислотности карбоновых кислот см. [1], с. 429; [2], т. 2, с. 214.
 2.12. О кислотности карбоновых кислот см. [1], с. 429; [2], т. 2, с. 214.
 2.13. О кислотности амидов см. [2], т. 2, с. 246.
 2.14. См. [2], т. 2, с. 246, 375.
 2.15. Выход уменьшается от первичного к третичному галогениду (механизм S_N2 , см. [3], т. 2, с. 211).

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

3.1.

а) **J**: диметилловый эфир изофталевой кислоты.

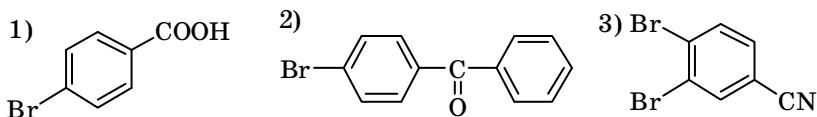
б)



3.2.

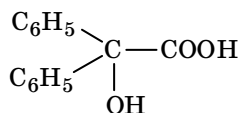
а) **G**: *n*-аминосалициловая кислота.

б)



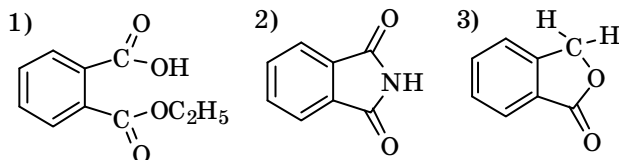
3.3.

а) **J**: бензиловая кислота.



См. бензильную перегруппировку [1], с. 423.

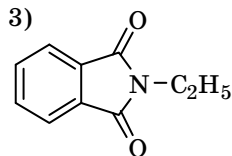
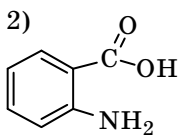
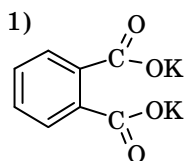
б)



3.4.

а) **D**: *n*-нитроанилин; **E**: бензойная кислота.

б)



3.5.

а) **J**: N-бензиламид фенилуксусной кислоты. См. перегруппировку Бекмана [1], с. 425; [7], 40.

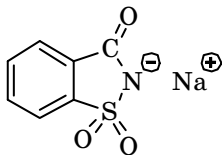
3.6.

а) **G**: N,N-диметиламид *o*-хлорбензойной кислоты;

б) 1) этилфенилкетон; 2) фенил-*p*-толилкетон.

3.7.

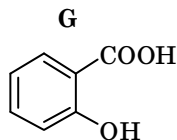
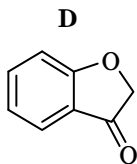
а) **E**:



б) 1) перекись бензоила; 3) лавсан.

3.8.

а)

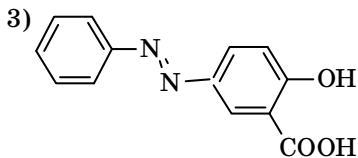


б) 1) бензойная кислота; 2) анилин (см. перегруппировку Гофмана [2], т. 2, с. 249); 3) бензиламин.

3.9.

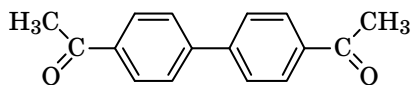
а) См. [1], с. 436.

б)



3.10.

а) **G**:



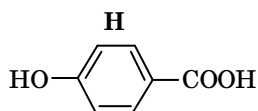
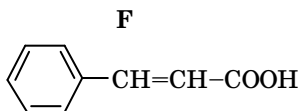
б) См. [1], с. 436.

3.11.

а) **C**: бензальдегид; **F**: муравьиная кислота.

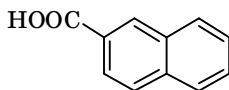
3.12.

а)

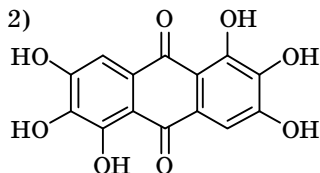


3.13.

а) Н:

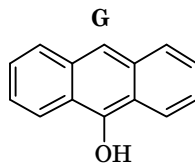
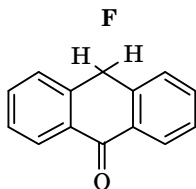


б)



3.14.

а)

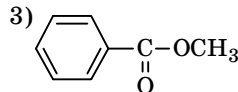
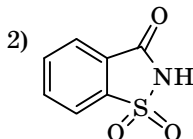
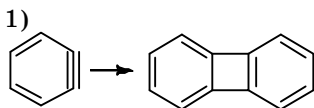


б) 4) бензальдегид и муравьиная кислота.

3.15.

а) J: бензофенон;

б)



УРАВНЕНИЕ ГАММЕТА

См. для всех задач раздела [1], с. 428–429; [2], т. 2. с. 325–331.

4.1. Преобразуем вид уравнения Гаммета: $\lg k_x - \lg k_o = \sigma_x$, тогда $\lg k_x = \lg k_o + \sigma_x$. См. σ_x в таблице П10.

4.2. В *мета*-положении CH_3O -группа проявляет электроноакцепторный индуктивный эффект. В *пара*-положении влияние метокси-группы осуществляется по двум механизмам: также действует электроноакцепторный индуктивный эффект ($-I$), однако, кроме того, действует электронодонорный мезомерный эффект ($+M$), который является преобладающим.

4.4. Преобразуем вид уравнения Гаммета: $\lg k_x - \lg k_o = \rho \sigma_x$ или $\text{p}K_o - K_x = \rho \sigma_x$, тогда $\text{p}K_x = \text{p}K_o - \rho \sigma_x$. Получим для *м*-трифторметилбензойной кислоты $\text{p}K = 4,21 - 0,43 = 3,78$; для *п*-трифторметилбензойной кислоты $\text{p}K = 4,21 - 0,54 = 3,67$.

4.6. Константа реакции ρ определяет чувствительность реакции к электронному эффекту заместителя. Удаление заместителя от реакционного центра и нарушение сопряжения заместителя с реакционным центром снижают абсолютное значение константы ρ .

4.7. Константа реакции ρ определяет чувствительность реакции к электронному эффекту заместителя. Этанол как растворитель обладает меньшей иони-

зирующей способностью, чем вода. Поэтому процесс ионизации в этаноле требует более эффективного участия заместителя, что и находит отражение в более высоком абсолютном значении константы ρ .

4.8. Анализ механизма на основании уравнения Гаммета, см. [2], т. 2, с. 328.

4.11. Вид уравнения Гаммета для данной реакционной серии: $\lg k_x - \lg k_o = 2,43 \sigma_x$, тогда: $\lg k_{n-\text{CH}_3} = \lg k_o + 2,43 \sigma_{n-\text{CH}_3}$ и $\lg k_{n-\text{Cl}} = \lg k_o + 2,43 \sigma_{n-\text{Cl}}$; относительные скорости замещения:

$$\lg k_{n-\text{Cl}} / \lg k_{n-\text{CH}_3} = 2,43 (\sigma_{n-\text{Cl}} - \sigma_{n-\text{CH}_3}).$$

4.13. Анализ механизма на основании уравнения Гаммета, см. [2], т. 2, с. 328.

4.14. Относительные скорости замещения: $\lg k_{M-F} / \lg k_{M-\text{OCH}_3} = 2,54 (\sigma_{M-F} - \sigma_{M-\text{OCH}_3})$, см. ответ к задаче 4.11.

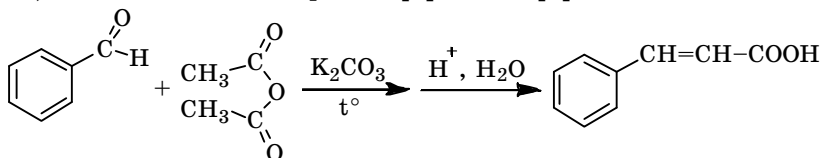
ЦЕЛЕВЫЕ СИНТЕЗЫ

5.1. 1) *o*-Ксилол → фталевый ангидрид → моноамид фталевой кислоты → антралиновая кислота (см. перегруппировку амидов по Гофману, [2], т. 2, с. 24.

5.2. 1) Тoluол → *n*-метилбензальдегид (см. реакцию Гаттермана — Коха [2], т. 1, с. 431) → *n*-толуиловая кислота.

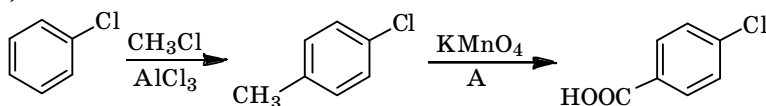
5.3. 1) Бензол → *o*-ксилол → фталевая кислота.

5.4. 1) См. конденсацию Перкина, [1], с. 418; [7], с. 263.



5.5. 1) Тoluол → *n*-нитротолуол → *n*-нитробензойная кислота → *n*-аминобензойная кислота → *n*-оксибензойная кислота → амид *n*-оксибензойной кислоты.

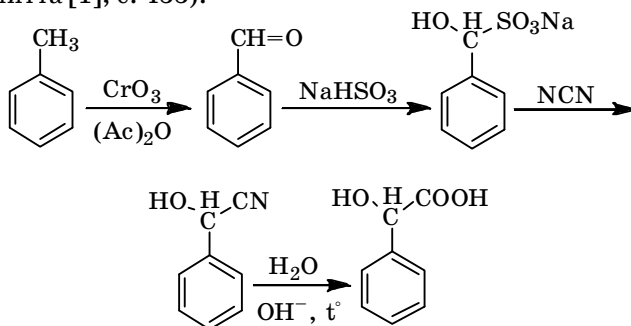
5.6. 1)



5.7. 1) Тoluол → *n*-толуиловый альдегид (см. реакцию Гаттермана — Коха [2], т. 1, с. 431) → *n*-толуиловая кислота → амид *n*-толуиловой кислоты.

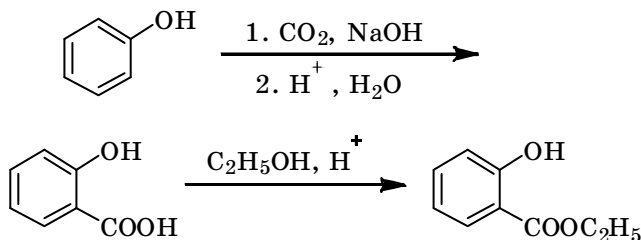
5.8. 1) Нитробензол → анилин → фенол → салициловая кислота (см. реакцию Кольбе — Шмитта [1], с. 433).

5.9. 1)



5.10. 1) *o*-Ксилол → фталевый ангидрид → монометиловый эфир фталевой кислоты → амид монометилового эфира фталевой кислоты → монометиловый эфир антраниловой кислоты → антраниловая кислота → мононитрил фталевой кислоты.

5.11. а) См. реакцию Кольбе — Шмитта [1], с. 433.



5.12. 2) Хлорбензол → фенол → *n*-оксибензойная кислота (см. реакцию Кольбе — Шмитта [1], с. 374) → амид *n*-оксибензойной кислоты → *n*-метоксибензамид.

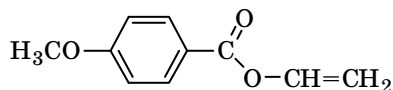
5.13. 1) Бензол → толуол → бензойная кислота → бензоилхлорид (А); бензол → изопропилбензол (кумол) → фенол (В); А + В → фенилбензоат.

5.14. 1) Анилин → хлористый фенилдиазоний → бензонитрил → бензойная кислота → хлористый бензоил → N-метилбензамид.

5.15. 1) Бензол → толуол → бензилхлорид → нитрил фенилуксусной кислоты → фенилуксусная кислота.

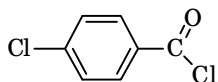
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

6.1. А:



6.2. А: фенилбензоат.

6.3. А:



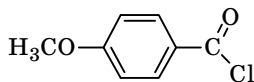
6.4. А: бензамид.

6.5. А: этиловый эфир *n*-толуиловой кислоты.

6.6. А: миндальная кислота.

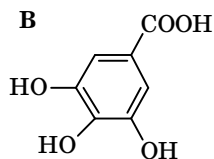
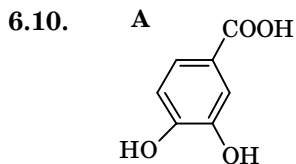
6.7. А: диметилфталат.

6.8. А:

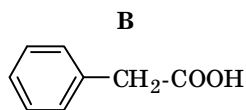
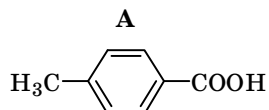


6.9.

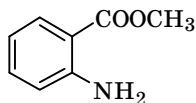




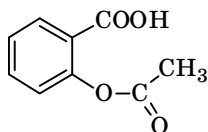
6.11.



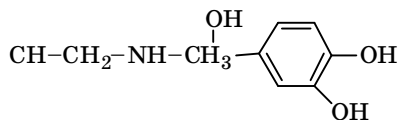
6.12. **A:**



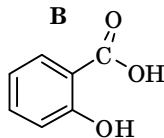
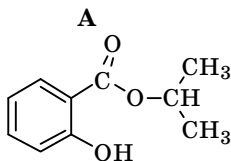
6.13. **A:** аспирин:



6.14. Адреналин:



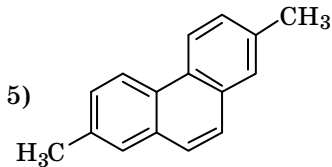
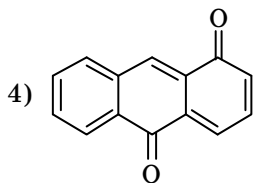
6.15.



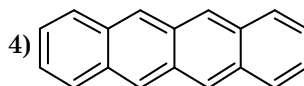
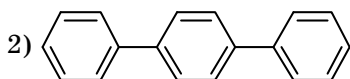
ПОЛИЯДЕРНЫЕ АРЕНЫ

НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

1.1.

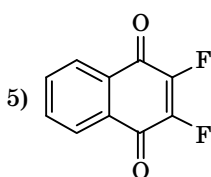
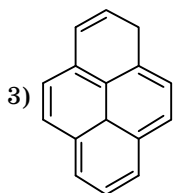


1.2.

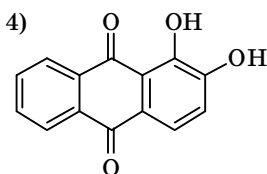
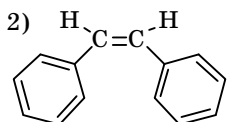


1.3. 3) *Транс*-стильбен; 4) *м*-терфенил; 5) 9,10-дибромфенантрен.

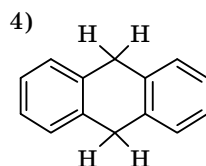
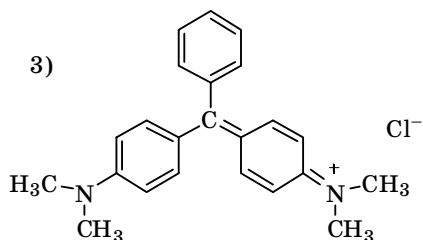
1.5.



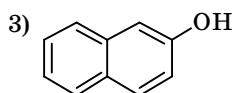
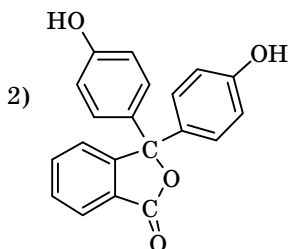
1.7. 2) Ди-β-нафтил; 3) толан (дифенилацетилен); 5) 3,6-диметилфенантрен.
1.9.



1.11.

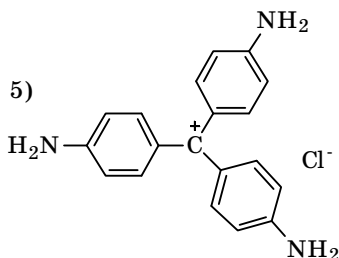
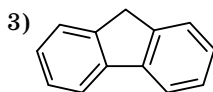
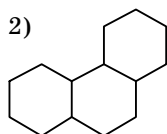


1.12.



1.13. 4) Бензаурин; 5) *n*-терфенил.

1.14.



СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

2.1. $5 > 4 > 2 > 3 > 1$. См. [1], с. 446.

2.2. См. [1], с. 237, 462; [2], т. 1, с. 503.

2.4–2.10. См. [1], с. 458.

2.11. См. [1], с. 456–461.

2.12. См. [1], с. 458.

2.14. См. [1], с. 451. $1 < 3 < 4 < 2$.

2.15. См. [1], с. 450; [3], т. 2, с. 300.

СИНТЕЗ ПОЛИЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. Бензол → нитробензол → анилин → фенилдиазонийхлорид (А); бензол + А → дифенил; дифенил + А → *p*-терфенил. См. реакцию Гомберга — Бахмана — Хея [1], с. 356; [7], с. 102.

3.3. См. [1], с. 444.

3.4. См. синтез нафталина по Хеурсу [1], с. 454.

3.5. См. синтез нафталина по Хеурсу [1], с. 454.

3.6. См. синтез фенантрена по Хеурсу [1], с. 465.

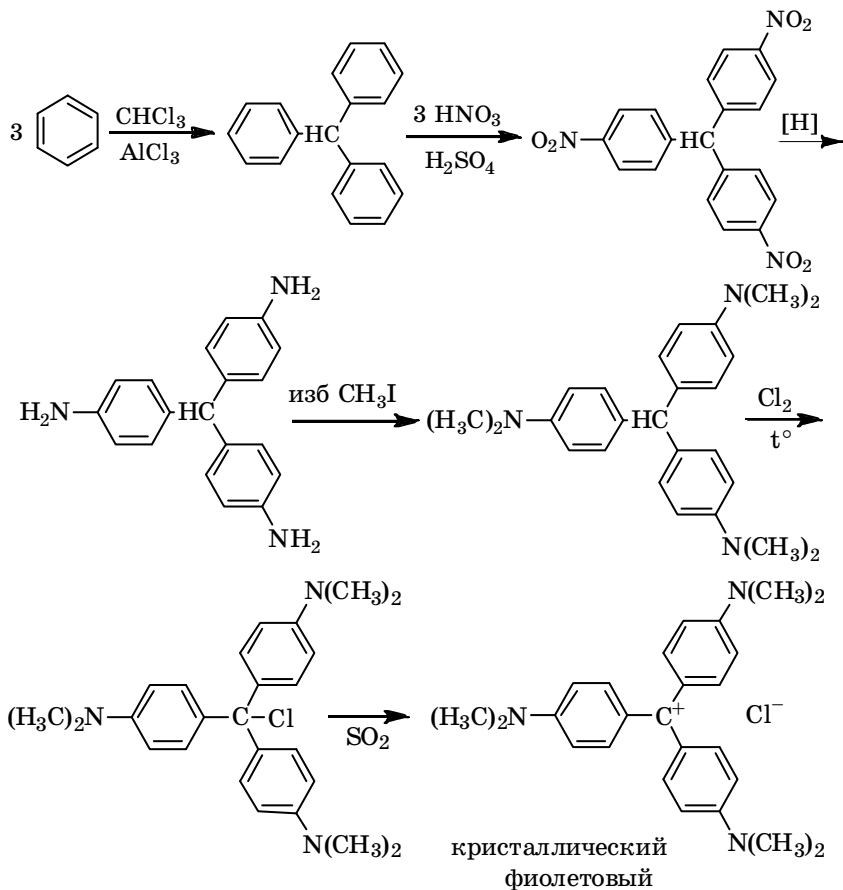
3.7. См. [1], с. 461, 464.

3.8. См. [1], с. 461.

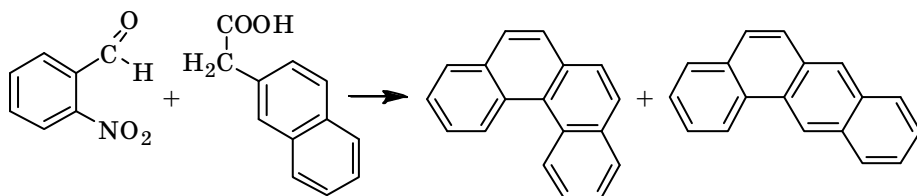
3.9. См. синтез фенантрена по Пшорру [1], с. 465; [7], с. 287.

3.10. См. [1], с. 445. Бензол → дифенилметан → флуорен → флуоренон.

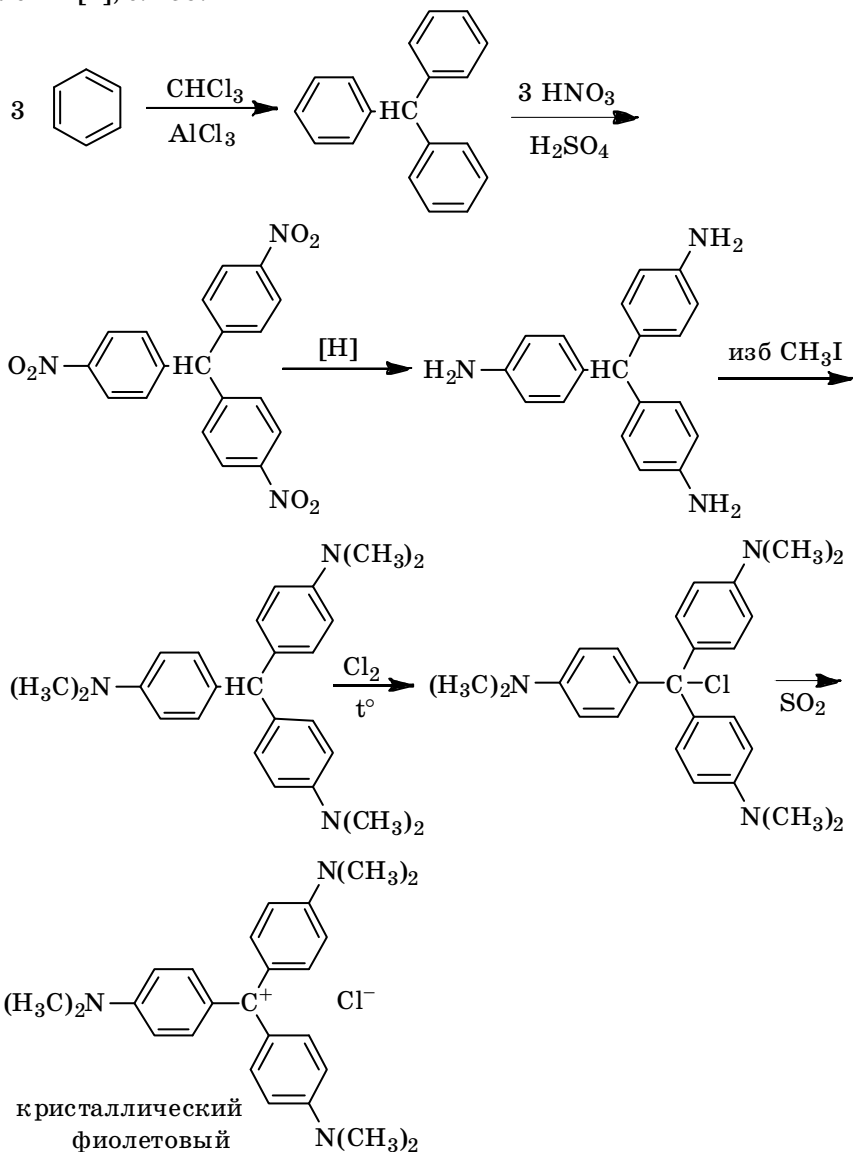
3.11. См. [1], с. 448. $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CHCl}_3$.



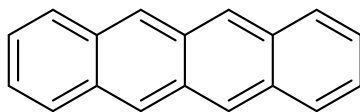
3.12. См. синтез по Пшорру [1], с. 465; [7], с. 287.



3.13. См. реакцию альдольно-кетоновой конденсации [1], с. 128 и явление винилологии [1], с. 135.



3.14. Тетрацен

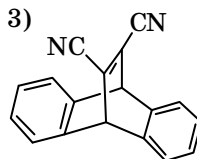
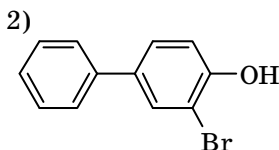
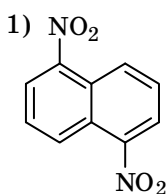


3.15. См. [1], с. 461.

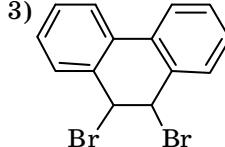
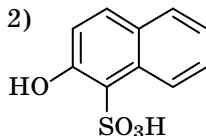
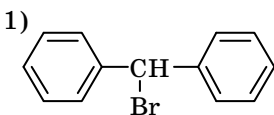
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

4.1. Нафталин → 2-нафталинсульфо кислота → β-нафтол → β-нафтиламин (см. реакцию Бухерера [1], с. 459; [7], с. 64) → β-нафтилдiazонийхлорид → 2-фторнафталин.

4.2.

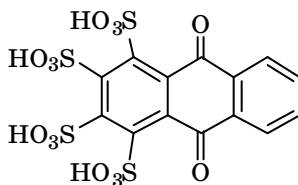


4.3.



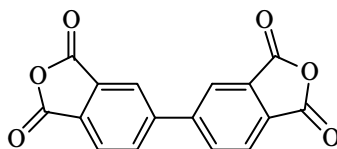
4.4. Антрахинон-9,10 → 1-нитроантрахинон → 1-аминоантрахинон → 1-аминоантрахинон-2-сульфо кислота → 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфо кислота.

4.5. D:

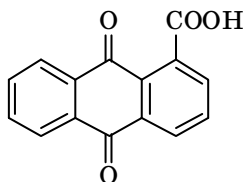


4.6. 1) 2-Бензоилнафталин; 2) *n,n'*-динитробифенил; 3) 9,10-дибром-9,10-дигидроантрацен; 4) 4-бромдифенилметан.

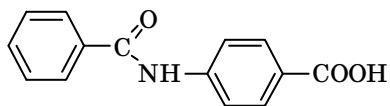
4.7. G:



4.8. E:

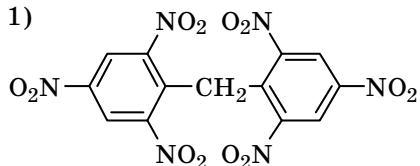


4.9. F:

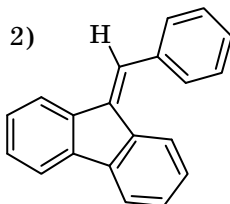


4.10.

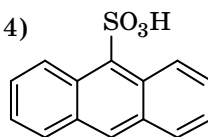
1)



2)



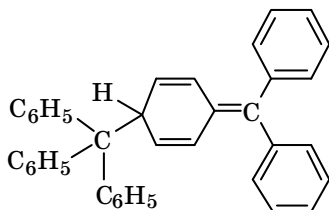
4)



5) См. реакцию Бухерера [1], с. 459; [7], с. 64.

4.11. 2) [1], с. 447; 3) $(n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C-COOZnCl}$; 4) см. [1], с. 464; 5) 9,10-дигидрофенантрен.

4.12. E:



4.13. См. [1], с. 454.

4.14. 1) См. [1], с. 449; 2) *трис-(*n*-нитрофенил)метан*; 3) 2-этилнафталин; 4) 9,10-фенантренхинон; 5) 1,2-дигидроксиантрахинон-9,10; см. ответ к задаче 5.10.

4.15. 1) 3-Бром-4-аминодифенил; 2) трифенилметильный анион; 3) [1], с. 450; 4) 2-хлорнафталин; 5) дифеновая кислота.

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

5.1. Соединение (III). См. электрофильное замещение в нафталине [1], с. 455.

5.2. См. реакцию Канниццаро [1], с. 415; [7], с. 147.

5.3. См. [1], с. 460; [7], с. 64.

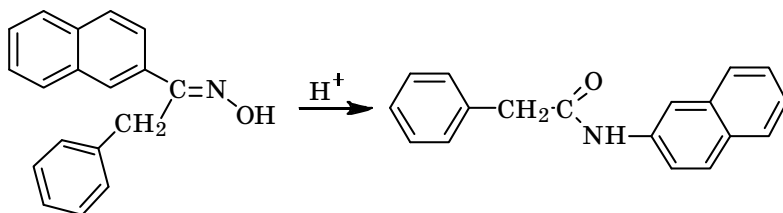
5.4. См. [1], с. 462, 464.

5.5. См. аринный механизм нуклеофильного замещения [1], с. 284.

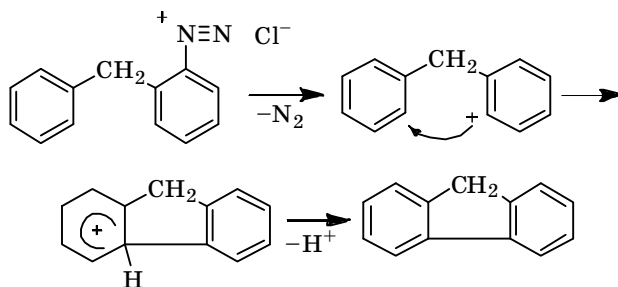
5.6. См. механизм бензильной перегруппировки [1], с. 466.

5.7. См. [1], с. 109, 422.

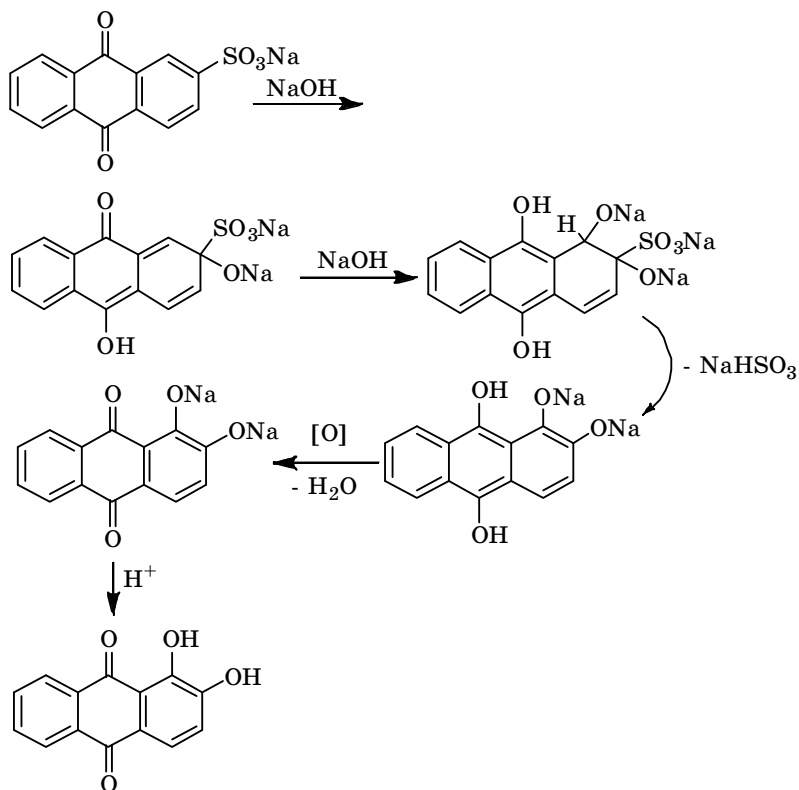
5.8. См. перегруппировку оксимов по Бекману [1], с. 425.



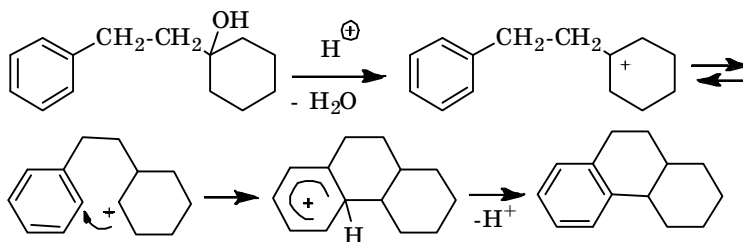
5.9. Механизм может быть представлен следующей схемой:



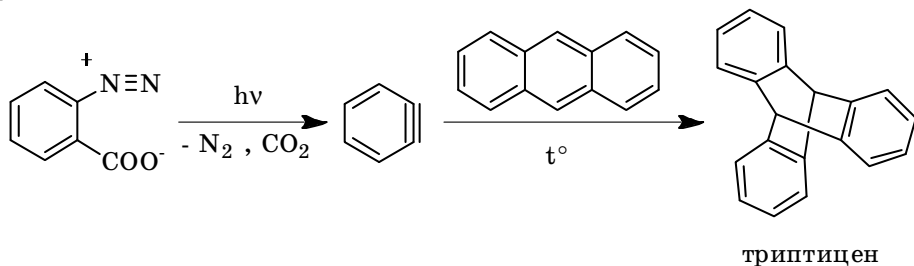
5.10. Механизм может быть представлен следующей схемой:



5.11. Механизм может быть представлен следующей схемой:



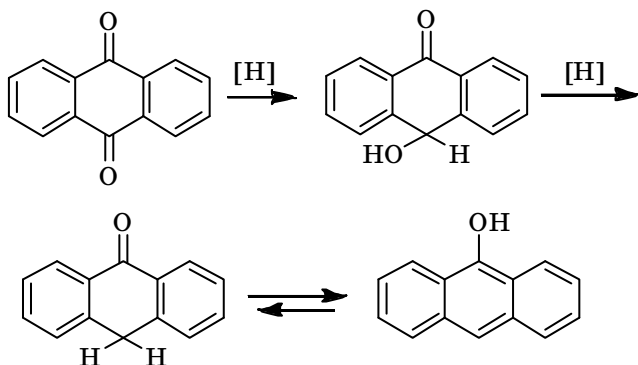
5.12. См. реакции диенового синтеза с участием антрацена в качестве диена [1], с. 464.



5.13. См. перегруппировку оксимов по Бекману [1], с. 425.

5.14. См. перегруппировку Клайзена [1], с. 380.

5.15.



ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ

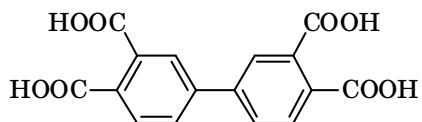
6.1. А: 9-метилантрацен.

6.2. X: 1,2-диоксиантрахинон.

6.3. А: 9,10-антрахинон; В: 9,10-дигидроантрацен.

6.4. А: о-бензоилбензойная кислота.

6.5. А:

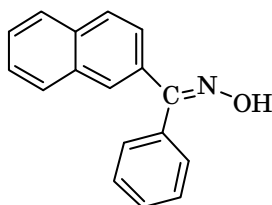


6.6. А: фенантрен.

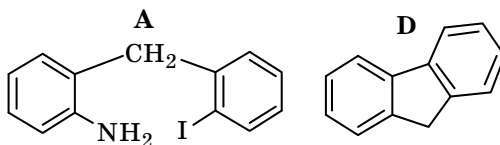
6.7. А: 1,4-дибензилбензол.

6.8. См. перегруппировку оксимов по Бекману [1], с. 425.

А:



6.9.

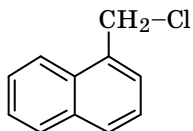


6.10. А: 2-изопропилнафталин. См. перегруппировку Удриса — Сергеева [1], с. 268.

6.11. А: 1-амино-5,8-дихлорантрахинон.

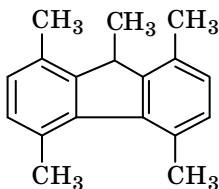
6.12. Х: 1-нитро-2-метилнафталин.

6.13. А:



6.14. А: нафтохинон-1,4.

6.15. D:

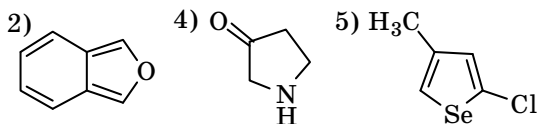


ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

СТРОЕНИЕ, ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА

1.1. См. [1], с. 468; таблица П13.

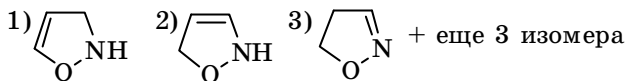
1.2. См. [1], с. 468; таблица П13.



1.3. См. [1], с. 468; таблица П13;

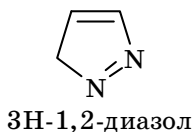
2) 2-пирролидон; 3) бензо[с]тиофен; 4) карбазол.

1.4. См. [1], с. 498; таблица П14.



1) 2,3-дигидро-1,2-оксазол; 2) 2,5-дигидро-1,2-оксазол; 3) 4,5-дигидро-1,2-оксазол.

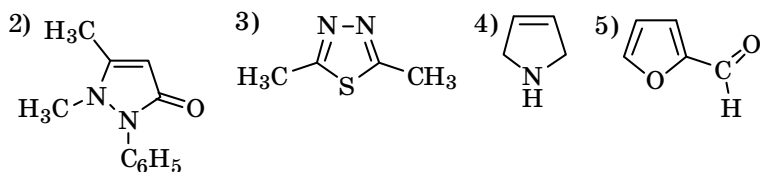
1.5. См. [1], с. 498; таблица П14 (4 изомера).



3H-1,2-дiazол

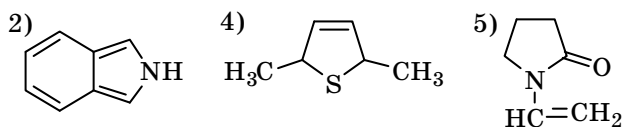
1.6. 3) 2-Хлор-3-этилсенофен; 5) N,N'-бипирролил.

1.7.



1.8. 3) 2,2'-Бифурил; 4) 3-бромтиофен-2-карбоновая кислота; 5) 4,5-дигидро-пиразол.

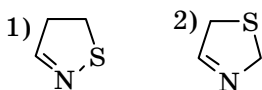
1.9.



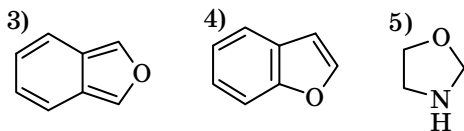
1.10. 1) 2-Ацетилбензо[d]тиофен; 2) 1,4-диметил-1,5-дигидро-1,2,4-триазол.

1.11.1) N-трихлорметил-3-диметиламинопиррол; 2) 2-меркапто-бензо[d]-1,3-тиазол; 5) тетрагидрофуран-3-он.

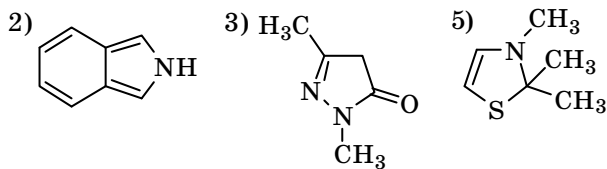
1.12. 1) 4,5-Дигидро-1,2-тиазол; 2) 2,5-дигидро-1,3-тиазол (всего 6 изомеров).



1.13. См. таблицы П13, П14.



1.14. См. таблицы П13, П14.

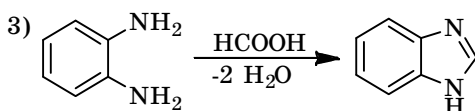


1.15. См. таблицы П13, П14. Ароматическими являются соединения: 1), 2), 3), 5).

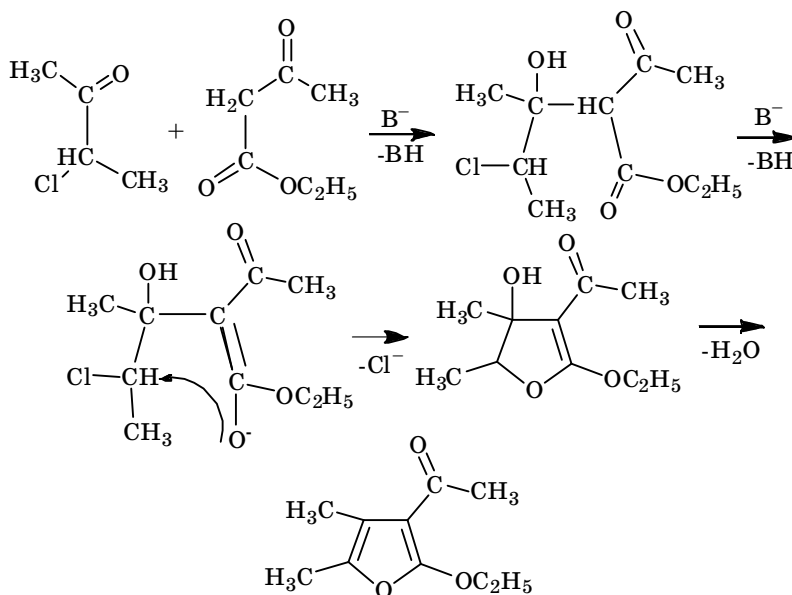
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

2.1. См. способы получения 5-тичленных ГЦ [1], с. 470; [12], с. 247; [13], с. 183; [14], с. 394.

2.2. См. способы получения 5-тичленных ГЦ [1], с. 470, 489; [12], с. 230, 247, 269, 363; [14], с. 332, 394, 448, 525.



2.3. См. синтез фурана по Фейсту — Бенари [9], т. 2, с. 399; [7], с. 350; [14], с. 397.

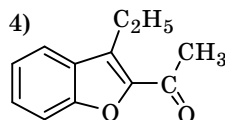
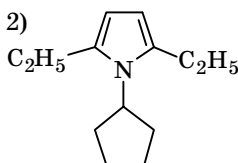
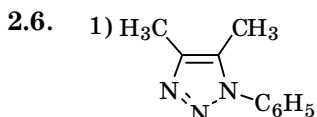
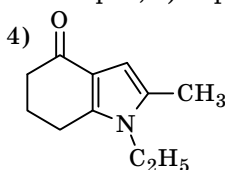


2.4. См. [1], с. 469 и сл., 502 и сл.; 1) [14], с. 632; [13], с. 224; 2) [14], с. 632; [13], с. 201;

3) бутадиен-1,4 + SO₂ → 2,5-дигидротиофен-1,1-диоксид;

4) см. [14], с. 368.

2.5. 1) См. синтез индола по Фишеру [1], с. 489; [7], с. 353; [9], т. 2, с. 400; [12], с. 268; 2) 2,3,4,5-тетрафенилтиофен; 3) пирослизевая кислота.



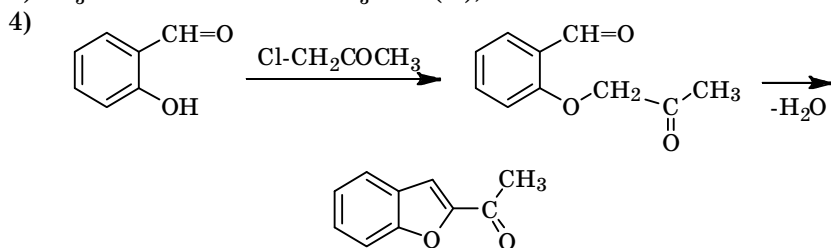
2.7. См. [1], с. 469 и сл.; [12], с. 257.

2.8. См. [1], с. 469 и сл.; [12], с. 230.

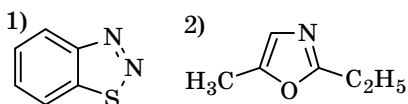
2.9. 1) См. синтез индола по Фишеру [1], с. 489; [7], с. 353; [9], т. 2, с. 400; [12], с. 268;

2) см. синтез ГЦ по Паалю — Кнорру [1], с. 471; [7], с. 256; [9], т. 2, с. 399; [14], с. 332;

3) $\text{CH}_3\text{-CO-NH-NH-CO-CH}_3 + \text{H}^+(\text{t}^\circ)$;



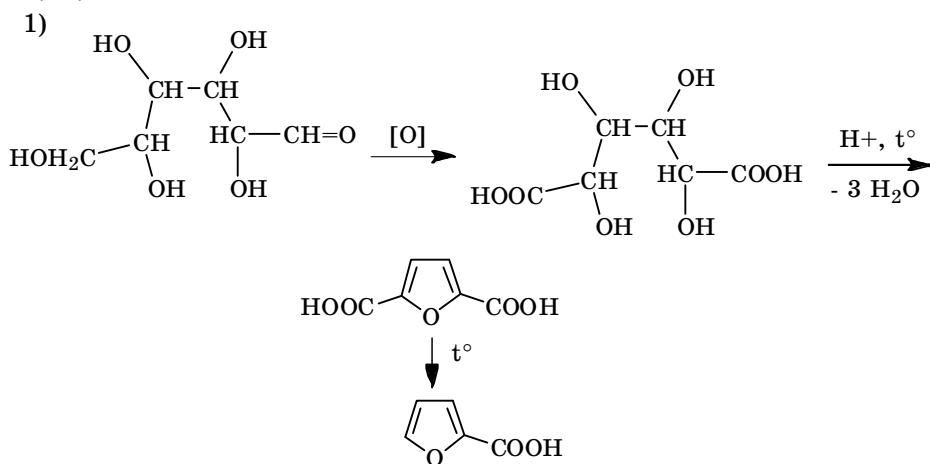
2.10.



3) фуран; 4) 2,5-дигидротиофен-1,1-диоксид.

2.11. См. синтез пирролов по Кнорру [1], с. 471; [7], с. 256; [9], т. 2, с. 399; [14], с. 332.

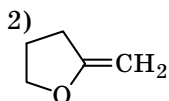
2.12.



2) см. синтез индола по Фишеру [7], с. 353; [9], т. 2, с. 400; [12], с. 268; [14], с. 450; 4) [13], с. 163.

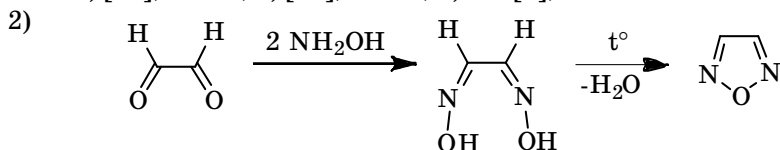
2.13. 1), 2), 3) См. [1], с. 471 и сл., 4) см. [1], с. 488 и сл.; [12], с. 230, 247, 269, 363.

2.14.



3) 3-метилиндол; 4) 2,5-диметилтиофен.

2.15. 1) [13], с. 197; 3) [13], с. 199; 4) см. [1], с. 497 и сл.



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

3.1. См. химические свойства 5-тичленных ГЦ [1], с. 477, 500; [14], с. 37.

3.2. См. химические свойства 5-тичленных ГЦ [1], с. 477, 500; [14], с. 37.

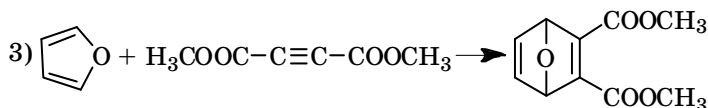
Реакционная способность: фуран > пиррол > фурфурол > нитропиррол > 1,3-оксазол.

3.3. См. [1], с. 479; [9], т. 2, с. 390; [14], с. 37, 304.

3.4. См. [1], с. 477; [9], т. 2, с. 390; [14], с. 37, 304.

3.5. См. [1], с. 476; [9], т. 2, с. 390; [12], с. 37; [14], с. 37, 304.

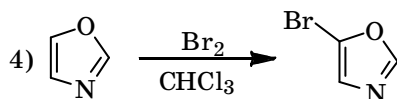
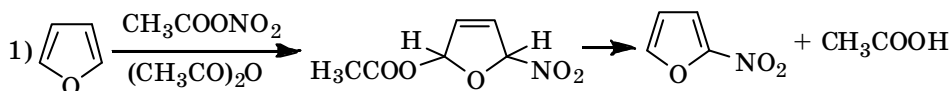
3.6. См. [1], с. 481. Для 1, 3, 4 см. реакции диенового синтеза с участием ГЦ в качестве диенов [12], с. 253; [14], с. 388.



3.7. 1) См. [1], с. 484; 2) см. [1], с. 485; 3) см. реакцию Канниццаро [1], с. 484; 4) см. [1], с. 492.

3.8. 3) См. реакцию Вильсмайера — Хаака [1], с. 478 и сл.

3.9. Реакционная способность в реакциях электрофильного замещения: фуран > тиофен > пиррол > 1,3-оксазол. См. [1], с. 478, 500; [14], с. 388.



3.10. 1), 3) См. [1], с. 479, 492; 2) см. реакцию Вильсмайера [1], с. 480, 492; [12], с. 235, 274; 4) см. реакцию Манниха [1], с. 492; 5) см. [1], с. 481, 491.

3.11. О кислотности и основности пиррола см. [1], с. 476. Под влиянием второго гетероатома имидазол приобретает более высокую основность (электронная пара атома азота при двойной связи не участвует в сопряжении кольца), см. [1], с. 501.

3.12. 1) См. [1], с. 478; 2) см. [1], с. 480; 3) см. [1], с. 501; 4) см. [1], с. 501. Под влиянием второго гетероатома имидазол приобретает более высокую основность (электронная пара атома азота при двойной связи не участвует в сопряжении кольца) и пониженную активность в реакциях электрофильного замещения.

3.13. 1) [1], с. 479; [9], т. 2, с. 390; 2) [1], с. 479; 3) [1], с. 479; 4) [1], с. 500; 5) [1], с. 502; [14], с. 305. Ряд реакционной способности: 1 > 2 > 3 > 5 > 4.

3.14. 1), 3) См. [1], с. 492; 2), 4) см. [1], с. 497, 498.

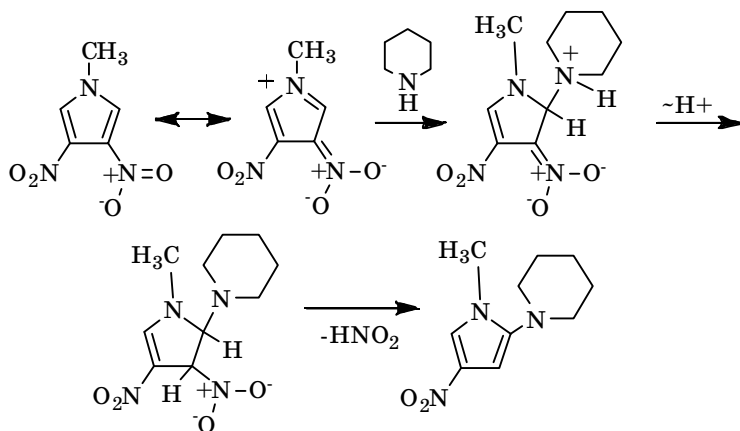
3.15. Свойства тиофена, см. [1], с. 478, 483, 479; [9], т. 2, с. 392. Под влиянием второго гетероатома 1,3-тиазол приобретает более высокую основность (электронная пара атома азота при двойной связи не участвует в сопряжении кольца) и пониженную активность в реакциях электрофильного замещения. По этой причине 1,3-тиазол не вступает в реакции 2) и 4). В реакции 1) и 3) тиазол вступает по атому азота. Свойства тиазола см. [13], с. 193; [14], с. 506.

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

4.1. См. реакции электрофильного замещения в 5-тичленных ГЦ [1], с. 477; [9], т. 2, с. 390; [14], с. 352.

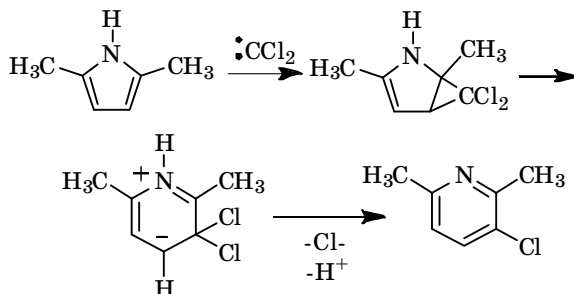
4.2. Тиофен взаимодействует с ацетоном в присутствии кислоты аналогично пирролу, см. [1], с. 485; [14], с. 357.

4.3. Механизм может быть представлен следующей схемой:

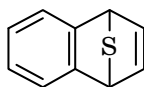


4.4. $\text{HCCl}_3 + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CCl}_3^-$

$\text{CCl}_3^- \rightarrow \text{Cl}^- + :\text{CCl}_2$.



4.5. См. реакцию диенового синтеза с ГЦ [1], с. 482. Промежуточный продукт:

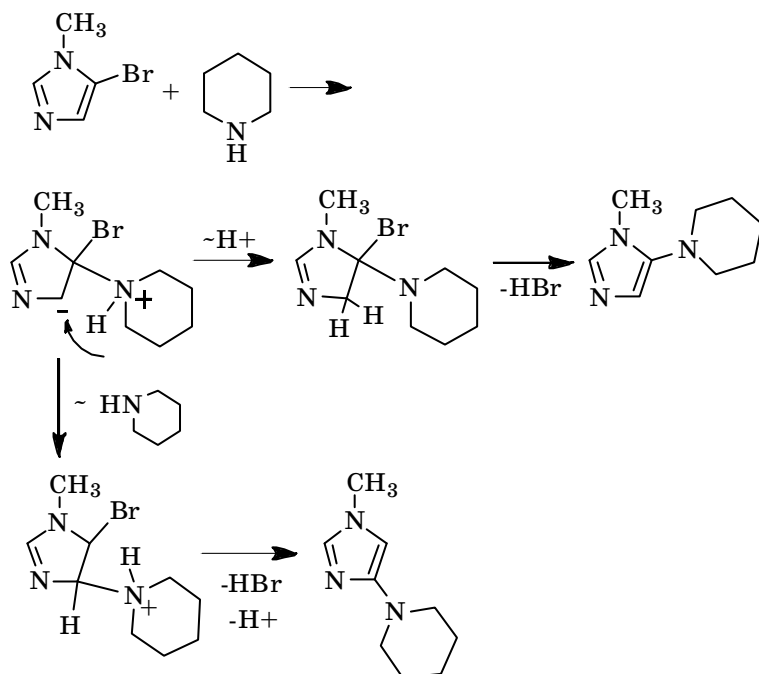


4.6. Механизм реакции Манниха, см. [1], с. 422; [7], с. 215; ориентацию электрофильного замещения в индоле, см. [1], с. 491.

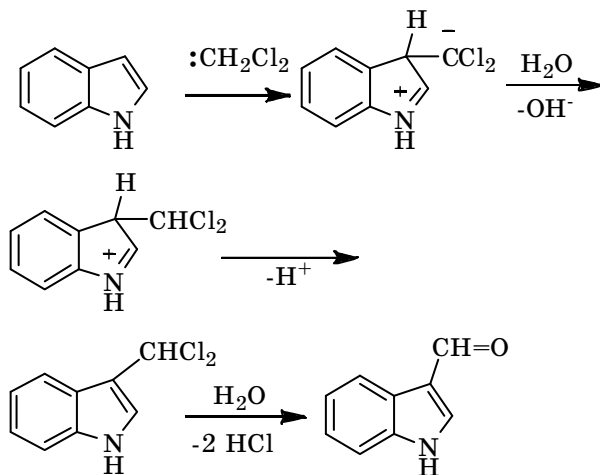
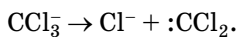
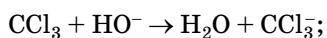
4.7. Взаимодействие пиррола с альдегидами, см. [1], с. 492.

4.8. Механизм бензоиновой конденсации, см. [1], с. 416, 484.

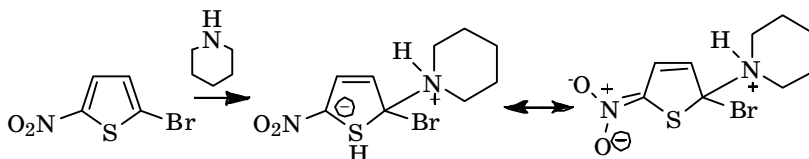
4.9. Механизм может быть представлен следующей схемой:



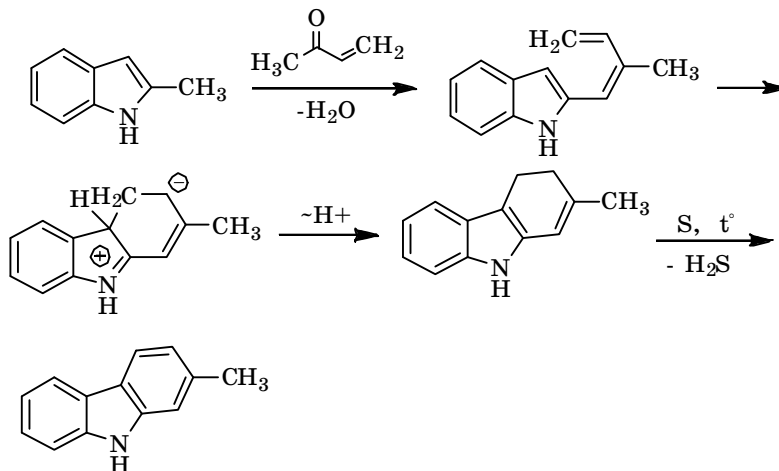
4.10. См. реакцию Реймера — Тимана [1], с. 414.



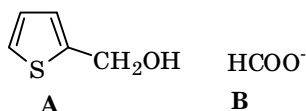
4.11. Для нитрогруппы в положении 5 есть возможность участия в делокализации отрицательного заряда σ -комплекса.



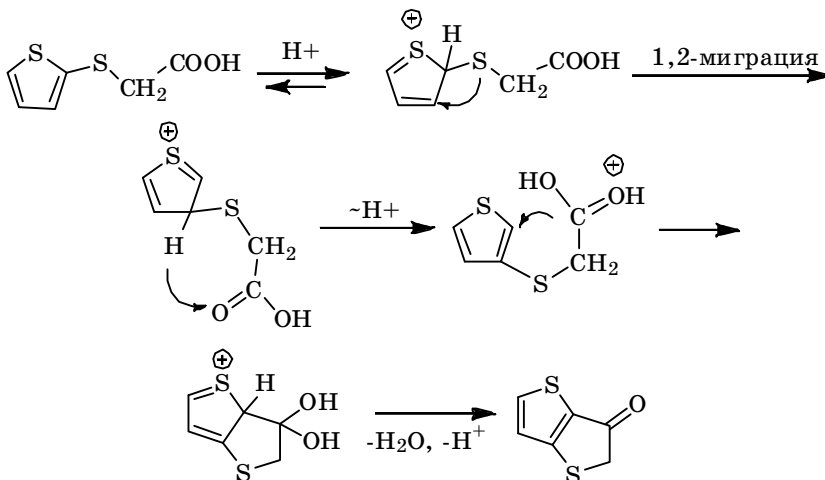
4.12. Механизм может быть представлен следующей схемой:



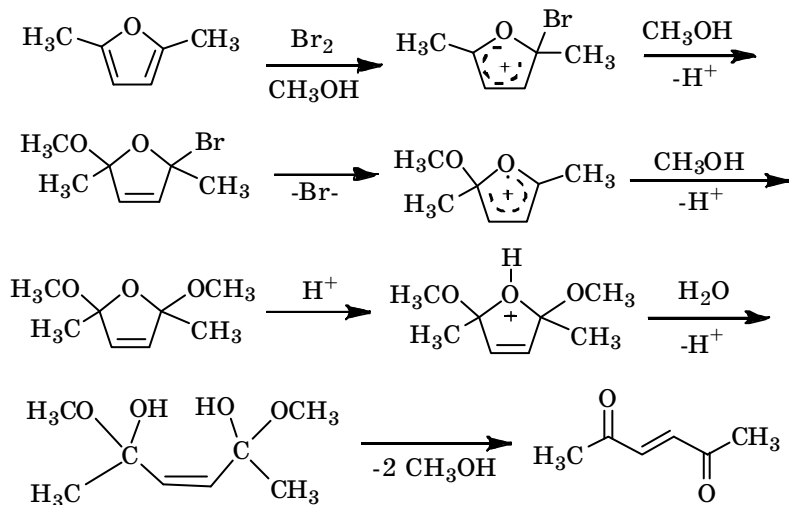
4.13. См. перекрестную реакцию Канниццаро [1], с. 415; [7], с. 147; продукты А и В.



4.14. Механизм может быть представлен следующей схемой:

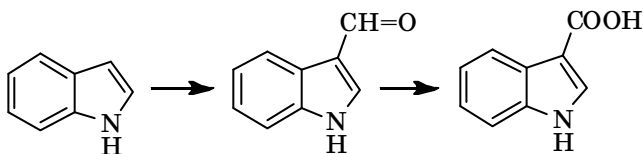


4.15. Механизм может быть представлен следующей схемой:



СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

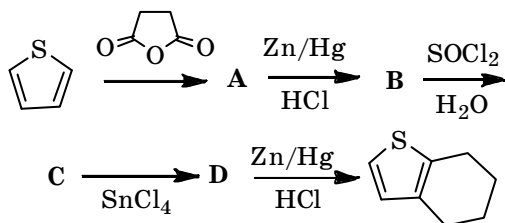
5.1. См. реакцию Вильсмайера [1], с. 480, 492;



5.2. Тиофен \rightarrow 2-тиофенсульфокислота \rightarrow 4-нитротиофен-2-сульфокислота \rightarrow 3-нитротиофен.

5.3. Пиррол \rightarrow 2-пирролсульфокислота \rightarrow 3,4,5-трихлор-2-пирролсульфокислота \rightarrow 2,3,4-трихлорпиррол.

5.4.



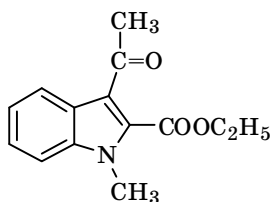
5.5. Фуран \rightarrow фурфурол \rightarrow β -(2'-фурил)акриловая кислота.

См. реакцию Гаттермана [1], с. 413, см. реакцию Перкина [1], с. 418.

5.6. См. [1], с. 501.

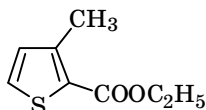
5.7. Фуран \rightarrow пиррол \rightarrow 2-формилпиррол \rightarrow 1-(2-пиррил)-1-бутен-3-он. См. [1], с. 480, альдольно-кетоновая конденсация с ацетоном.

5.8. G:



5.9. Фуран → фурфурол → фурил-2-карбоновая кислота → 4-нитрофурил-2-карбоновая кислота → хлорангидрид 4-нитрофурил-2-карбоновой кислоты → N,N-диэтиламид 4-нитрофурил-2-карбоновой кислоты.

5.10. E:



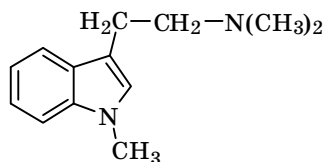
5.11. 1) NaNH_2 (ж. NH_3); 2) CH_3I ; 3) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$; 4) CO_2 ; 5) H^+ ; 6) CH_3OH , H^+ ; 7) Br_2 .

5.12. 1) CH_3I ; 2) $-\text{HI}$; 3) 3 Br_2 (CHCl_3 , -10°).

5.13. 1) Нитрование; 2) восстановление нитрогруппы; 3) diazotирование; 4) азосочетание с фенолом ($\text{pH} = 8$).

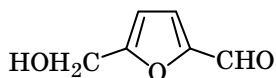
5.14. Ацетилен → бензол → бромбензол → фенилацетилен → фенилацетиленид меди (A); тиофен → 2-бромтиофен (B); A + B → 2-(фенилэтинил)тиофен.

5.15. E:

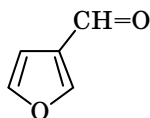


УСТАНОВЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПО ИХ СВОЙСТВАМ

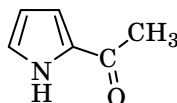
6.1. A:



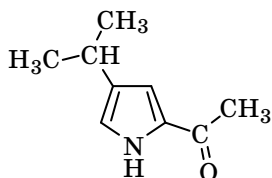
6.2. A:



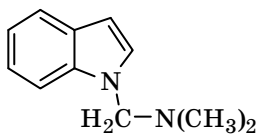
6.3. A:



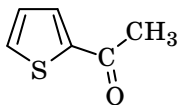
6.4. A:



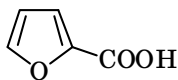
6.5. A:



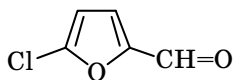
6.6. A:



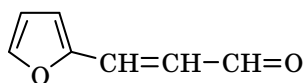
6.7. A:



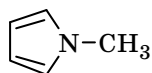
6.8. A:



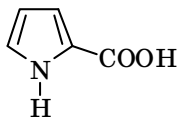
6.9. A:



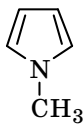
6.10. A:



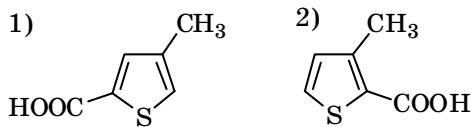
6.11. A:



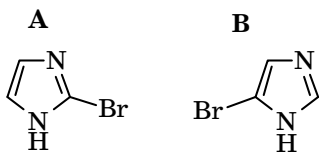
6.12. A:



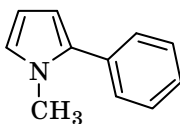
6.13.



6.14.



6.15. A:

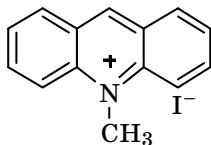


ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

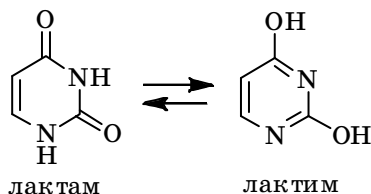
СТРОЕНИЕ, ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА

1.1. 1) β -Пиколин (3-метилпиридин); 3) хромон (4-бензопирон). См. [12], с. 20, 21, 23–25, 27. Таблицы П15, П16.

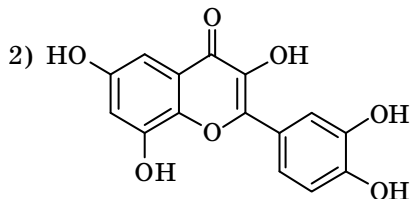
1.2. 4) См. [12], с. 20, 21, 23–25, 27. Таблицы П15, П16.



1.3. Соединения 2–4 ароматические; см. [12], с. 20, 21, 23–25, 27. Таблицы П15, П16. Урацил имеет ароматический характер в лактимной таутомерной форме:

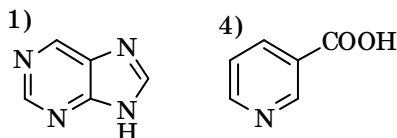


1.4. Ароматическими являются соединения 3 и 4. См. [12], с. 20, 21, 23–25, 27. Таблицы П15, П16.



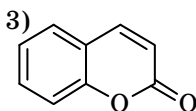
1.5. 4) Морфолин. Ароматическими являются соединения 1–3. См. [12], с. 20, 21, 23–25, 27. Таблицы П15, П16.

1.6. См. [12], с. 20, 21, 23–25, 27. Таблицы П15–17.

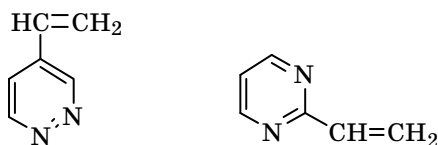


1.7. 1) 2,4,6-Триметилпирилий хлорид. Все соединения ароматические. См. [1], с. 515, 520, 523. См. [1], с. 20, 21, 23–25, 27. Таблицы П15, П16.

1.8. Ароматическими являются соединения 2 и 4. См. [12], с. 20, 21, 23–25, 27. Таблицы П15, П16.

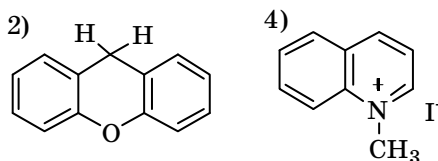


1.9. Всего 6 изомеров, например: 4-винилпиридазин, 2-винилпиримидин. См. таблицы П15, П16.



1.10. Ароматическими являются соединения 1, 2 и 4. См. [1], с. 515, 520, 523. См. [1], с. 27. Таблицы П15, П16.

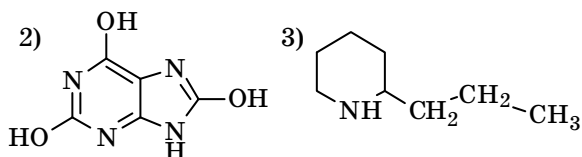
1.11. Ароматическими являются соединения 1, 3 и 4. См. [12], с. 27, таблицы П15, П16.



1.12. 3) N,N-диметилпиридазиний сульфат. Ароматическими являются соединения 2 и 3. См. [1], с. 520. Таблицы П15, П16.

1.13. 2) N-пиридил-4-хлорпиридинийхлорид. Ароматическими являются соединения 2–4. См. [12], с. 20, 21, 23–25, 27. Таблицы П15, П16.

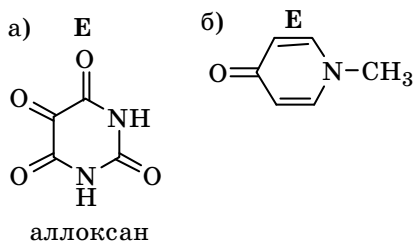
1.14. Ароматическими являются соединения 1 и 2. См. [12], с. 20, 21, 23–25, 27. Таблицы П15, П16.



1.15. 2) Кофеин (1,3,7-триметилпурин); 3) никотин. Ароматическими являются соединения 1, 3 и 4. См. [1], с. 506, 530; [12], с. 20, 21, 23–25, 27. Таблицы П15–17.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

2.1.

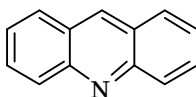


аллоксан

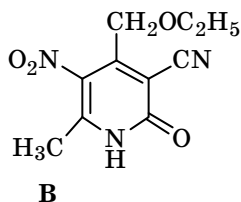
2.2.

а) 1. HCN; 2. CH₃Li; 3. CH₃CH=O (OH⁻); 4. H₂ (Ni).

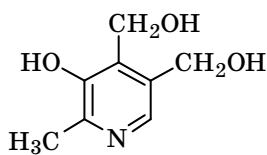
б) Е:



2.3. а) См. [14], с. 152.



В

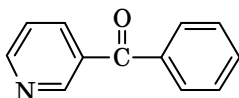


пиридоксин (витамин В6)

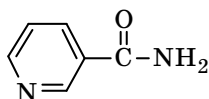
б) 1) $C_6H_5CH=O$ (OH^-); 2) см. синтеза с использованием N-окиси пиридина или хинолина [1], с. 511; [9] т. 2, с. 405; 3) см. [1], с. 520.

2.4.

а) 1) $(CH_3CO)_2O$ (K_2CO_3), см. реакцию Перкина [1], с. 418; [7], с. 263; 2) C_6H_5MgCl ; 3) HCl .



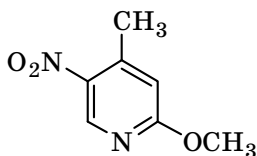
С



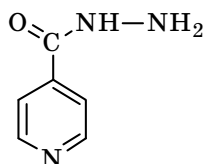
Е: амид никотиновой кислоты (витамин РР)

2.5.

а) Е:

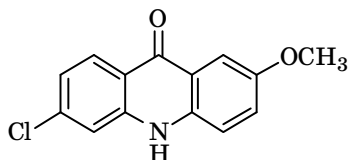


б) G:

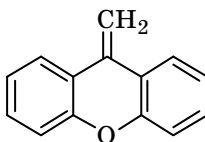


2.6.

а) С:

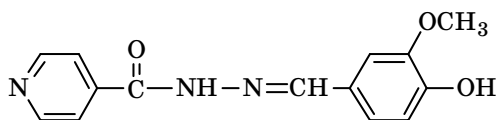


б) Е:

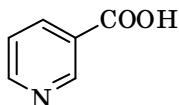


2.7.

а) E:



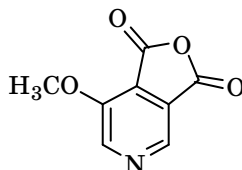
б) E:



2.8.

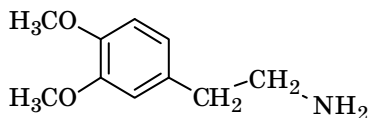
а) 1) C_2H_5ONa ; 2) C_2H_5Br ; 3) C_2H_5ONa ; 4) C_2H_5Br ; 5) $(NH_2)_2CO$; 6) $NaOH$.

б) D:



2.9.

а) C: см. синтез Бишлера — Напиральского [1], с. 517; [7], с. 49.



б) См. синтез Дебнера — Миллера [1], с. 516; [7], с. 23. В результате предварительной кротоновой конденсации в условиях реакции могут образоваться:

1) ацетон + формальдегид (1 моль) → метилвинилкетон (1);

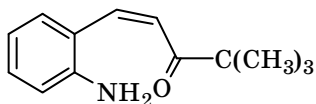
2) ацетон + формальдегид (2 моль) → дивинилкетон (2);

3) ацетон + ацетон → 4-метилбутен-3-он-2 (3).

Каждый из этих продуктов может взаимодействовать с анилином (реакция Дебнера — Миллера), что приведет к образованию смеси трех продуктов: 1) 4-метилхинолину; 2) 4-винилхинолину; 3) 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолину.

2.10.

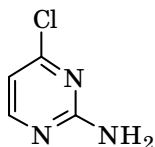
а) C: см. реакцию Фридлендера [7], с. 361; [14], с. 184.



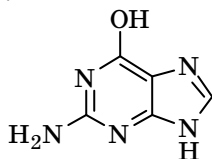
б) D: 4-метилгептадиен-1,6. См. расщепление тетраалкиламмонийных оснований по Гофману [1], с. 168.

2.11.

а) D:

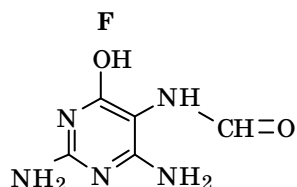
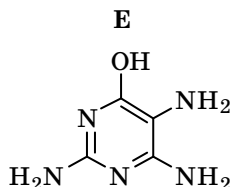
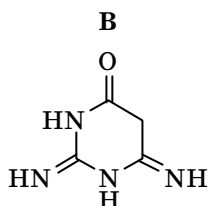


б) D: гуанин. См. [1], с. 531.

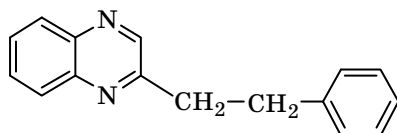


2.12.

а) См. [1], с. 531; [3], т. 2, с. 472.

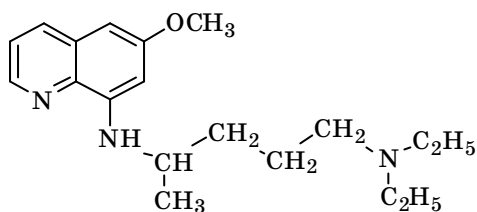


б) D:

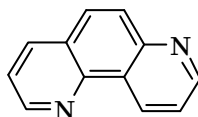


2.13.

а) Плазмохин:

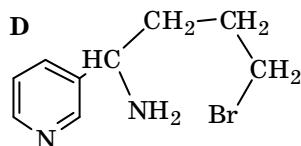
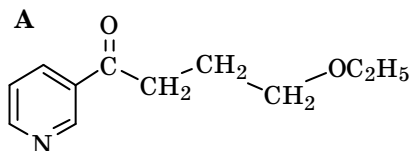


б) D: см. синтез Скраупа [1], с. 515; [7], с. 317.

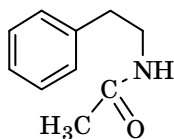


2.14.

а)

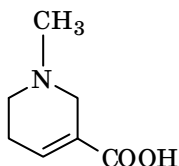


б) D: см. синтез Пихте — Шпенглера [1], с. 517; [7], с. 271.

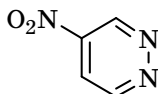


2.15.

а) G: реакция Михаэля происходит на 1 и 2 стадиях (см. [7], с. 230), на 3 стадии происходит реакция Дикмана, см. [7], с. 135:



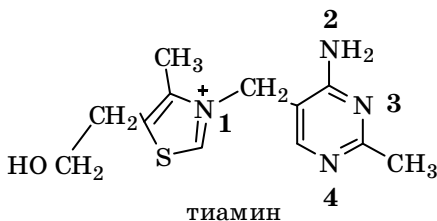
б) G: 4-нитропиридазин



СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

3.1.

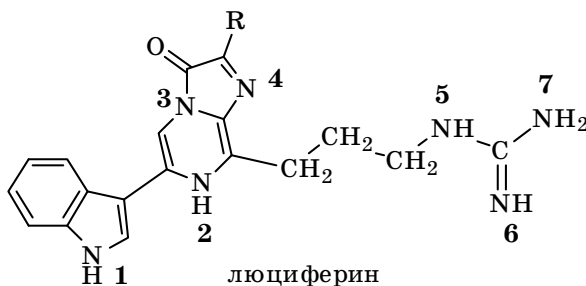
а) 3, 4 > 2 > 1. См. основность атомов азота в ГЦ [1], с. 476, 509.



б) См. нуклеофильное замещение в хинолине [12], с. 196. Для неактивированного атома хлора (в положении 3) реализуется аринный механизм нуклеофильного замещения; для активированного атома хлора (положение 2) — замещение идет через анионный σ -комплекс. См. [1], с. 513.

3.2.

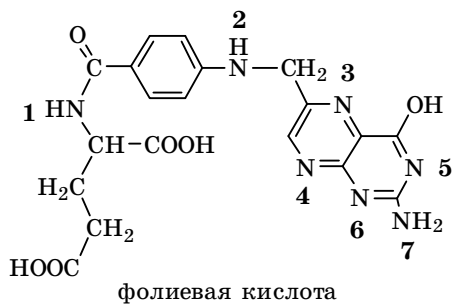
а) 5, 6, 7 > 4 > 2 > 3 > 1. См. основность атомов азота в ГЦ [1], с. 476, 509.



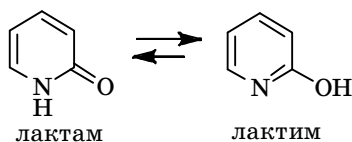
б) См. свойства аминопиридинов [1], с. 514; [14], с. 126.

3.3.

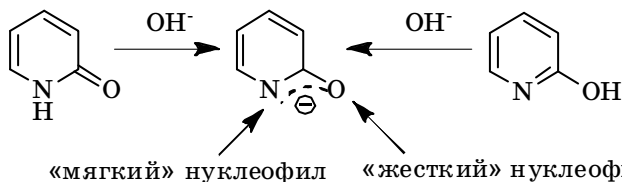
а) 5,6 > 3,4 > 7 > 2 > 1. См. основность атомов азота в ГЦ [1], с. 509.



б) См. [1], с. 514; [14], с. 126. Для 2- и 4-оксипиридинов характерна лактим-лактаменная таутомерия:

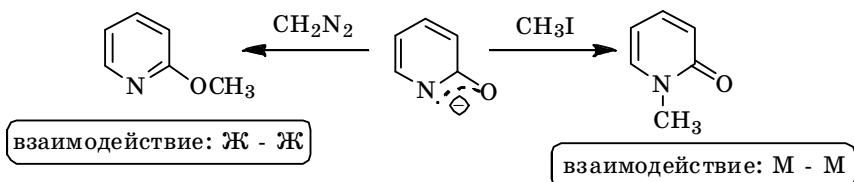


В присутствии основания 2- и 4-оксипиридины образуют *амбидентный* анион, имеющий два нуклеофильных центра (мягкий — у атома азота и жесткий — у атома кислорода).



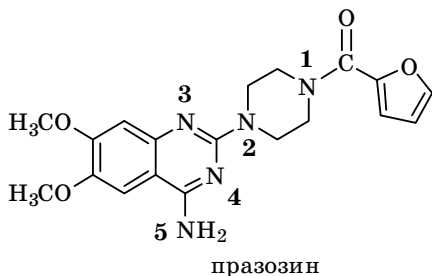
Аналогичное поведение характерно для 2- и 4-оксихинолинов.

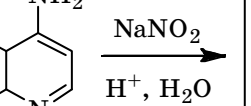
По этой причине взаимодействие с различными электрофильными реагентами приводит к образованию различных продуктов:



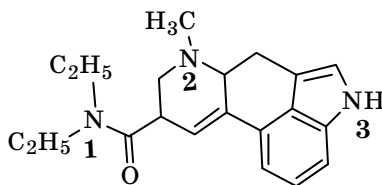
3.4.

а) $2 > 3, 4 > 5 > 1$. См. основность атомов азота в ГЦ [1], с. 509.



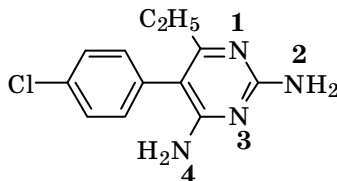
2) 

а) $2 > 3 > 1$. См. основность атомов азота в ГЦ [1], с. 476, 509.



б) Реакция представляет собой пример альдольно-кетоновой конденсации, в которой метиленовой компонентой служит метилэтилкетон, имеющий два СН-кислотных центра. О превращениях метилэтилкетона в кислой и щелочной среде см. [1], с. 129, поэтому при щелочном и кислотном катализе образуются различные продукты реакции.

а) $1, 3 > 4 > 2$. См. основность атомов азота в ГЦ [1], с. 509.

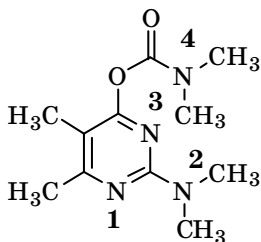


СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

б) См. свойства N-оксидов пиридина и хинолина [1], с. 511; [14], с. 140, 180; [9], т. 2, с. 405; [12], с. 167, электрофильное замещение в хинолине см. [12], с. 195.

3.7.

а) $1, 3 > 2 > 4$. См. основность атомов азота в ГЦ [1], с. 509.

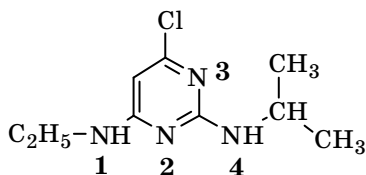


пиримикарб

б) О свойствах метилпроизводных пиридина и хинолина см. [1], с. 514; [12], с. 184; [14], с. 131.

3.8.

а) $2, 3 > 1 > 4$. См. основность атомов азота в ГЦ [1], с. 509.

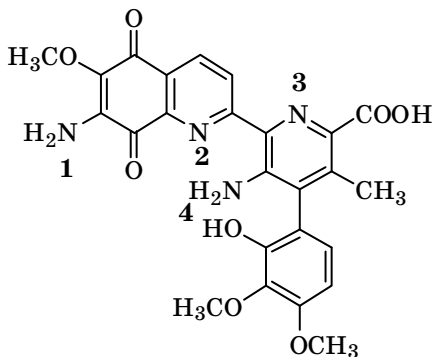


атразин

б) $2 > 1 > 3 > 5 > 4$. См. [1], с. 509, 518, 524.

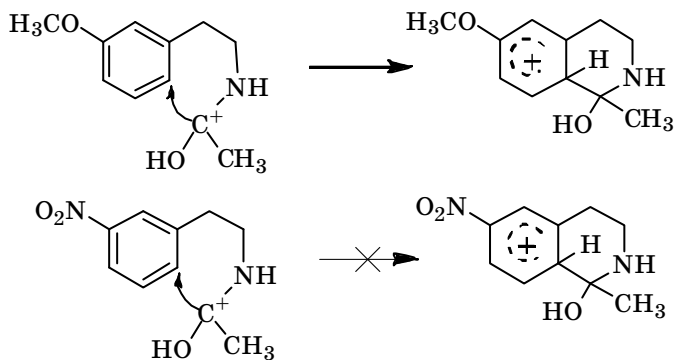
3.9.

а) $2 > 3 > 4 > 2$. См. основность атомов азота в ГЦ [1], с. 509.



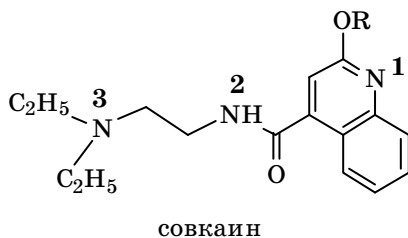
стрептонигрин

б) Внутримолекулярное электрофильное замещение тормозится в присутствии электроноакцепторной NO_2 -группы.



3.10.

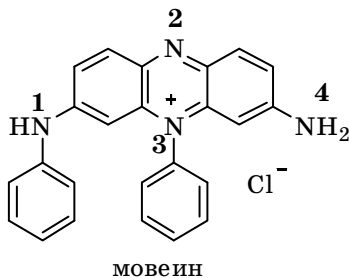
а) $3 > 1 > 2$. См. основность атомов азота в ГЦ [1], с. 476, 509.



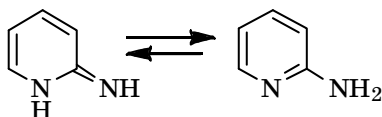
б) См. [1], с. 514; [14], с. 126. и ответ к задаче 3.3 б).

3.11.

а) $2 > 4 > 1 > 3$. См. основность атомов азота в ГЦ [1], с. 509.



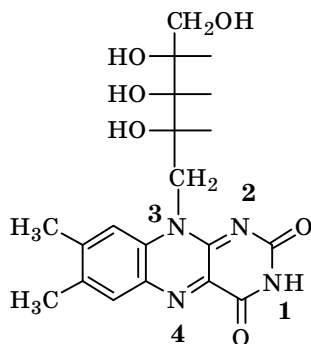
б) Для 2- и 4-аминопиридинов возможна таутомерия:



Для 3-аминопиридина таутомерия невозможна, этим могут быть объяснены различные результаты приведенных реакций. См. [1], с. 514; [14], с. 126.

3.12.

а) $4 > 3 > 2 > 1$. См. основность атомов азота в ГЦ [1], с. 509.

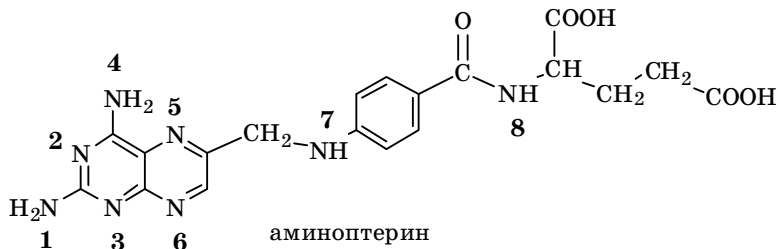


рибофлавин

б) О СН-кислотности метилхинолинов см. [1], с. 514.

3.13.

а) $5, 6 > 2, 3 > 7 > 4 > 1 > 8$. См. основность атома азота в ГЦ [1], с. 509.

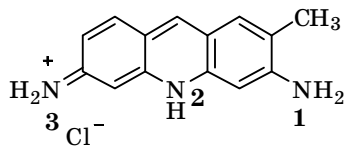


аминоптерин

б) См. свойства N-оксидов пиридина и хинолина [1], с. 511; [9], т. 2, с. 405; [14], с. 140, 180.

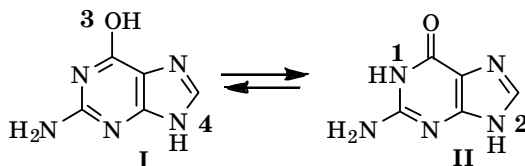
3.14.

а) $2 > 1 > 3$. См. основность атомов азота в ГЦ [1], с. 509.



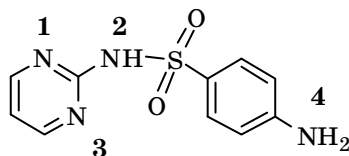
акридиновый желтый

б) Гуанин может существовать в таутомерных формах I и II. Для таутомерной формы I будет дейтерообмен протонов в положениях $3 > 4$, для формы II дейтерообмен протонов будет осуществляться в положениях $2 > 1$.



3.15.

а) 1, 3 > 4 > 2. См. основность атомов азота в ГЦ [1], с. 509.



сульфазин

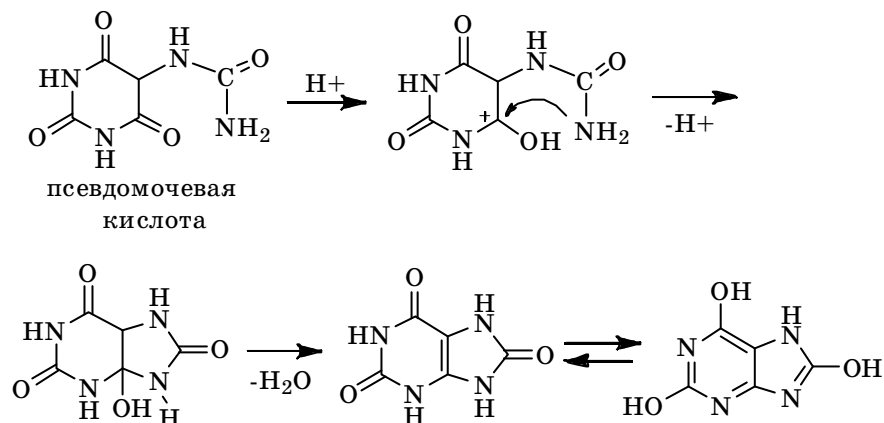
б) См. свойства N-оксидов пиридина [1], с. 511; [9], т. 2, с. 405; [14], с. 140, 180.

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

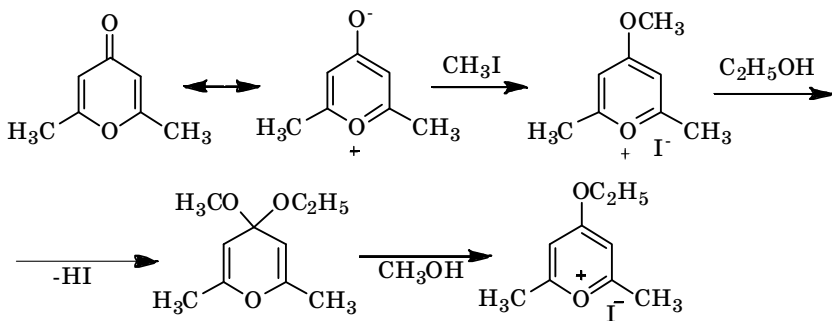
4.1. Метилпиразин обладает свойствами СН-кислоты и может участвовать в реакциях конденсации в качестве метиленовой компоненты. Взаимодействие происходит по типу сложноэфирной конденсации по Кляйзену, см. [1], с. 149; [7], с. 163.

4.2. Для неактивированного атома хлора (в положении 3) реализуется ариновый механизм нуклеофильного замещения. См. [1], с. 513.

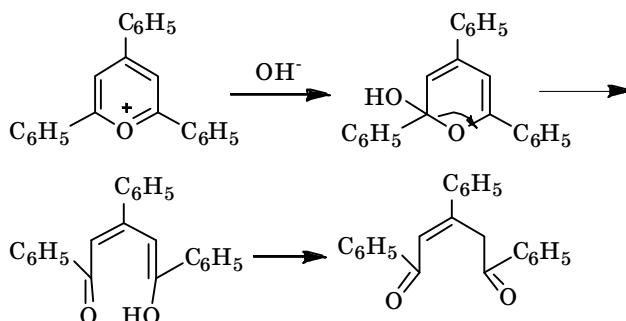
4.3. Механизм может быть представлен следующей схемой:



4.4. Свойства пиранов и пирилиевых солей, см. [14], с. 207. Механизм может быть представлен следующей схемой:

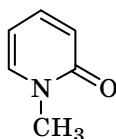


4.5. О раскрытии цикла в пирилийкатионе под действием нуклеофильных реагентов см. [1], с. 507; [14], с. 208.



4.6. См. свойства N-оксидов пиридина [1], с. 511; [9], т. 2, с. 405.

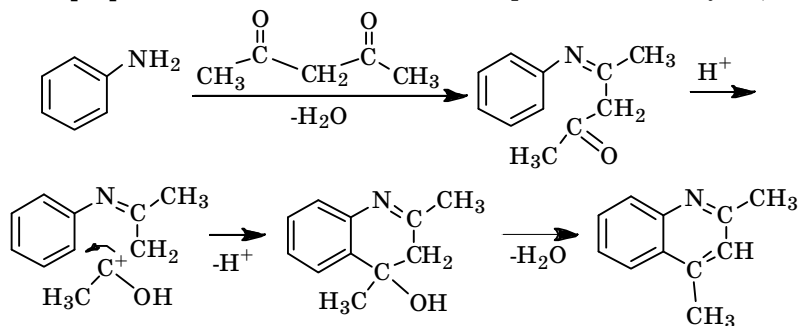
4.7. N-метилпиридон-2. См. [14], с. 134.



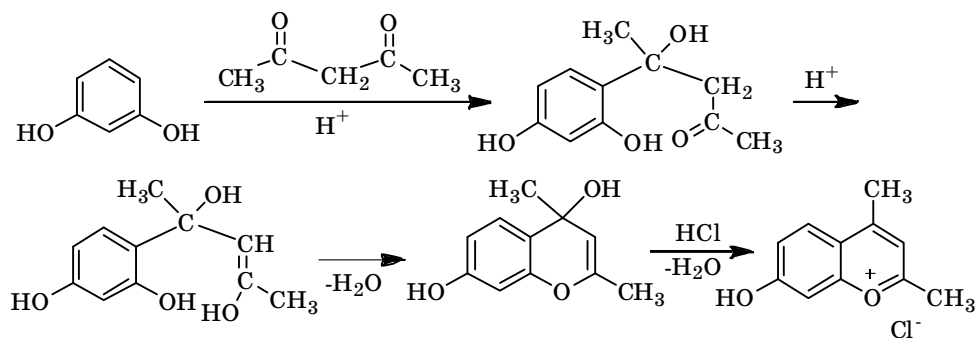
4.8. См. реакцию Перкина [1], с. 418; [7], с. 263.

4.9. См. синтез изохинолина по Бишлеру — Напиральскому, [1], с. 517; [7], с. 49; [14], с. 186.

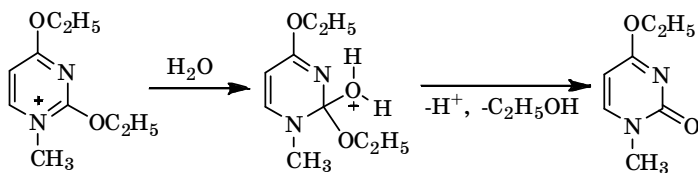
4.10. См. [14], с. 181. Механизм может быть представлен следующей схемой:



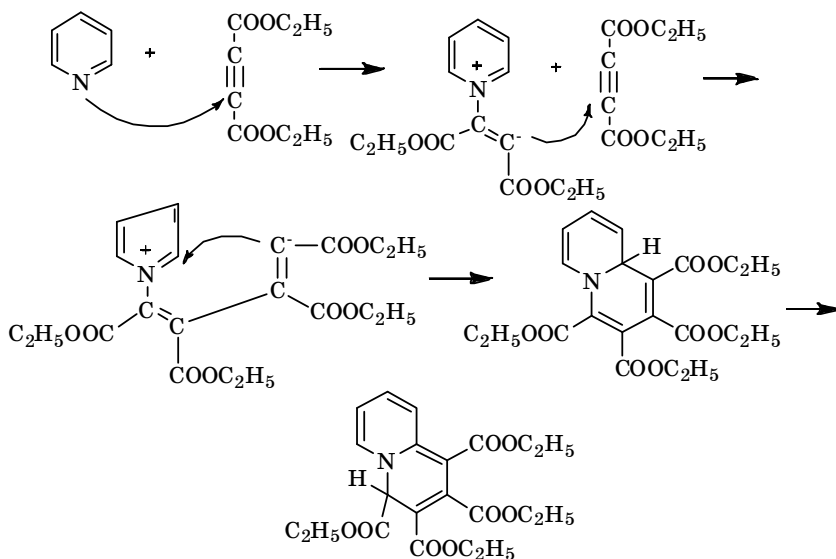
4.11. См. [14], с. 237. Механизм может быть представлен следующей схемой:



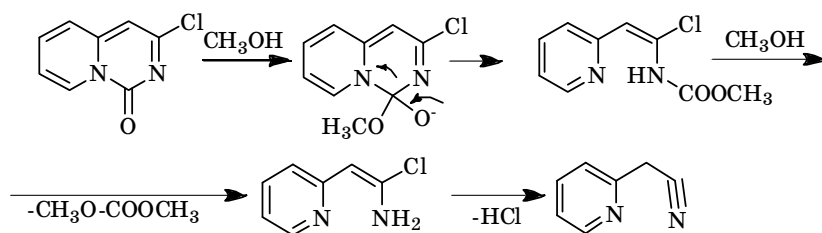
4.12. Механизм может быть представлен следующей схемой:



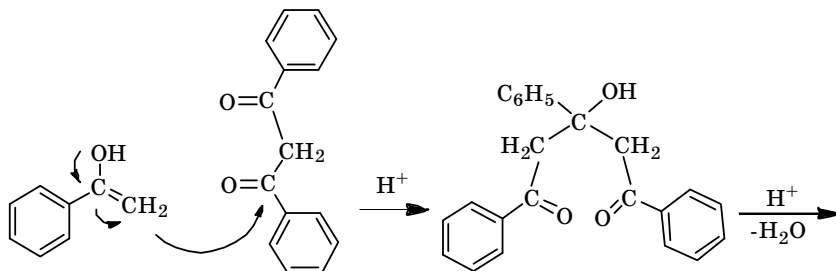
4.13. Механизм может быть представлен следующей схемой:

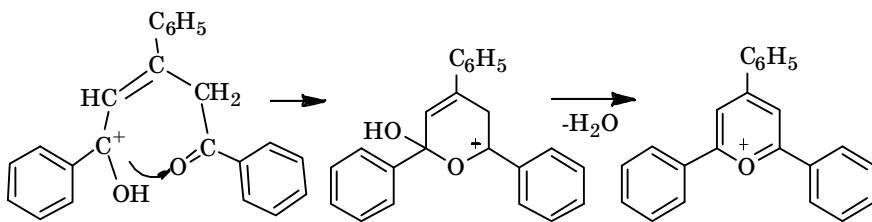


4.14. Механизм может быть представлен следующей схемой:



4.15. Механизм может быть представлен следующей схемой:





СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

5.1.

а) 2 моль акролеина + $\text{NH}_3 \rightarrow \beta$ -пиколин \rightarrow никотиновая кислота \rightarrow кар-
диамин.

б) Синтез урацила, см. [1], с. 523.

5.2.

а) Пиридин $\rightarrow \beta$ -нитропиридин $\rightarrow \beta$ -аминопиридин $\rightarrow \beta$ -пиридиндиазоний-
хлорид \rightarrow нитрил никотиновой кислоты \rightarrow никотиновая кислота \rightarrow амид нико-
тиновой кислоты.

б) 1) Окисление хинолина; 2) декарбоксилирование; 3) взаимодействие с NH_3 .

5.3. Синтез аминопиридинов, см. [1], с. 511–513; [2], т. 2, с. 254.

5.4.

а) 1) Получение хинолина по Скраупу, см. [1], с. 515; [7], с. 317; 2) окисление.

б) 1) Получение 1-метилизохинолина по Пикте — Шпентглеру, см. [1], с. 517;
[7], с. 271; 2) окисление.

β -фенилэтиламин можно получить восстановлением нитрила фенилук-
сусной кислоты.

5.5.

а) Бензол \rightarrow нитробензол \rightarrow анилин \rightarrow хлорангидрид сульфаниловой кисло-
ты (А);

пиримидин \rightarrow 4-метилпиримидин \rightarrow 2-амино-4-метилпиримидин (В);

А + В \rightarrow метилсульфазин.

б) См. предыдущее решение.

5.6. Нафталин $\rightarrow \alpha$ -нитронафталин $\rightarrow \alpha$ -аминонафталин \rightarrow А (см. синтез
Скраупа [1], с. 515; [7], с. 317).

Нафталин $\rightarrow \beta$ -нафталинсульфоокислота $\rightarrow \beta$ -нафтол $\rightarrow \beta$ -аминонафта-
лин \rightarrow В.

См. синтез β -аминонафталина по Бухереру [1], с. 459; [7], с. 65 и синтез
Скраупа [1], с. 515; [7], с. 317.

5.7.

а) β -Пиколин \rightarrow никотиновая кислота \rightarrow амид никотиновой кислоты $\rightarrow \beta$ -ами-
нопиридин $\rightarrow \beta$ -пиридиндиазонийхлорид $\rightarrow \beta$ -гидроксипиридин.

б) 1) Альдожно-кетоновая конденсация с ацетальдегидом.

2) Гидрирование боковой цепи.

5.8.

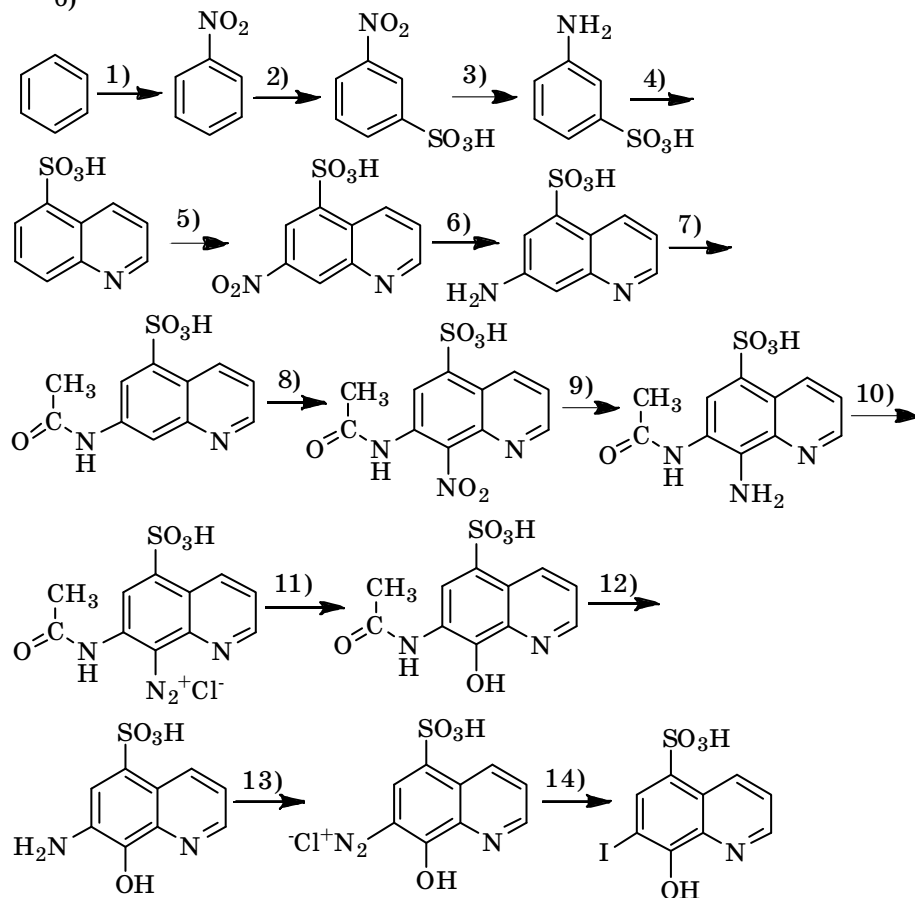
а) β -Нитропиридин $\rightarrow \beta$ -аминопиридин $\rightarrow \beta$ -пиридиндиазонийхлорид \rightarrow ни-
трил никотиновой кислоты \rightarrow никотиновая кислота.

б) Альдожно-кетоновая конденсация с формальдегидом, см. [1], с. 514.

5.9.

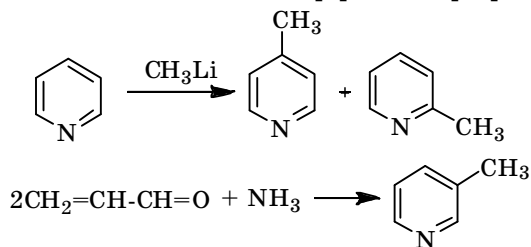
а) Пиридин → 4-метилпиридин → 4-пиридинкарбоновая кислота → гидразид 4-пиридинкарбоновой кислоты.

б)



1) Нитрование; 2) сульфирование; 3) восстановление; 4) синтез Скраупа (см. [1], с. 515; [7], с. 317; [14], с. 183); 5) нитрование; 6) восстановление; 7) ацилирование; 8) нитрование; 9) восстановление; 10) диазотирование; 11) замена диазогруппы на OH-группу; 12) гидролиз; 13) диазотирование; 14) замена диазогруппы на иод.

5.10. О СН-кислотности пиколинов см. [1], с. 514; [14], с. 131.



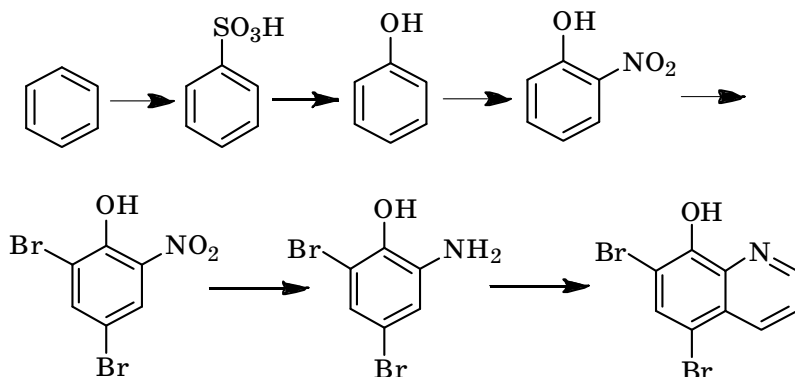
5.11.

а) Бензол → 1,3-динитробензол → 3-нитроанилин → 3-иоднитробензол → 3-иоданилин → 3-иодацетанилид → 2-нитро-5-иодацетанилид → 2-амино-5-иодацетанилид → 2-гидрокси-5-иодацетанилид → 2-амино-4-иодфенол → 5-иод-8-гидроксихиолин. См. синтез Скраупа [1], с. 515; [7], с. 317.

б) 1) Этанол → ацетальдегид; 2) 3 моль ацетальдегида + NH_3 → 4-метилпиридин; 3) альдольно-кетоновая конденсация с формальдегидом, см. [1], с. 514.

5.12.

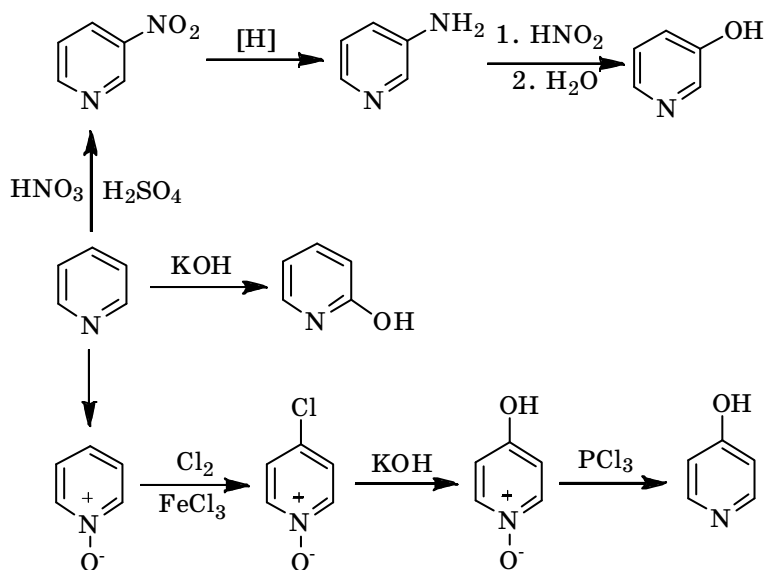
а)



См. синтез Скраупа [1], с. 515; [7], с. 317; [14], с. 183.

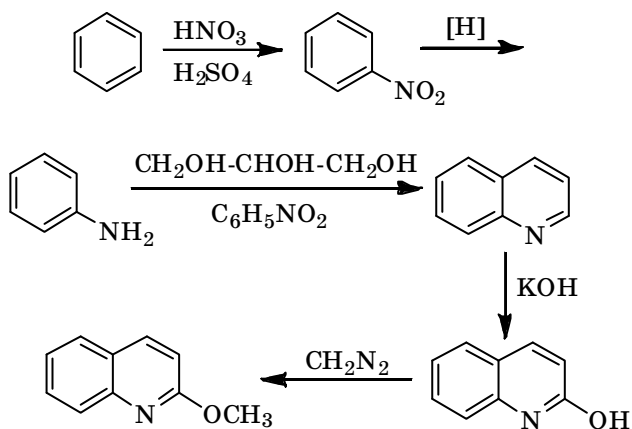
б) Бензол → нитробензол → анилин → хинолин → α -метилхинолин → α -хи-нальдиновая кислота.

5.13. См. свойства гидроксипиридинов [14], с. 128.

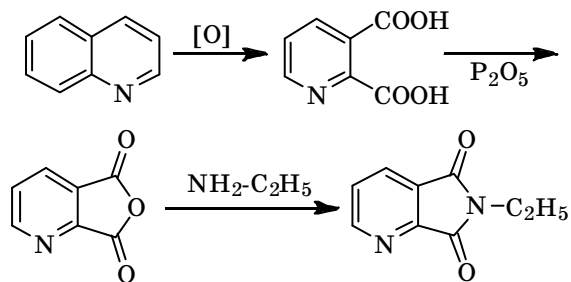


5.14.

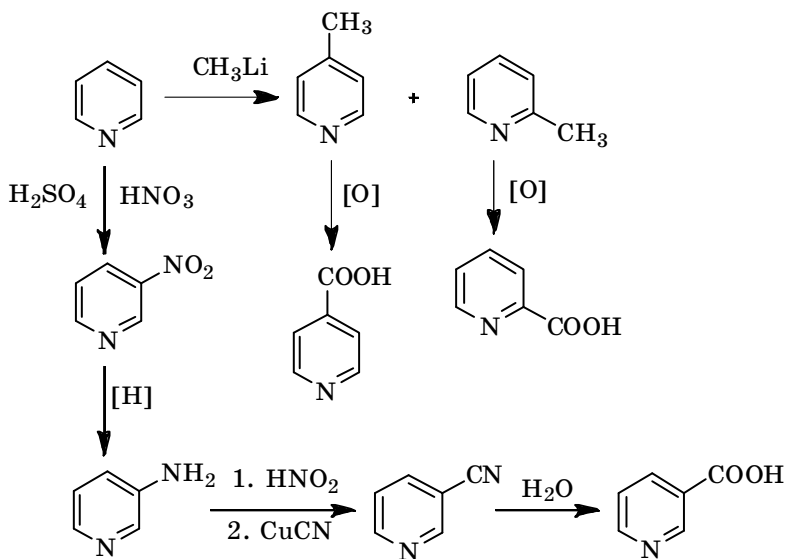
а) См. синтез хинолина по Скраупу [1], с. 515.



б)

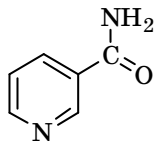


5.15.

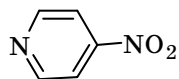


УСТАНОВЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПО ИХ СВОЙСТВАМ

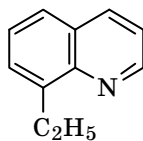
6.1. А:



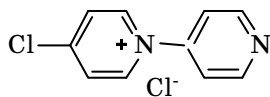
6.2. X:



6.3. X:

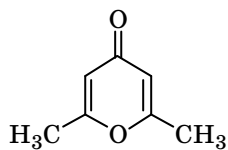


6.4. А:

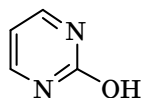


6.5.

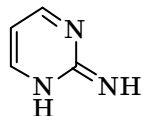
X:



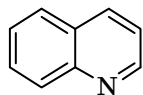
6.6. А:



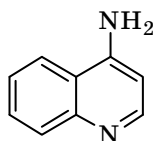
6.7. А:



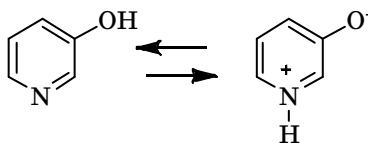
6.8. X:



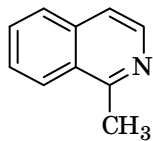
6.9. X:



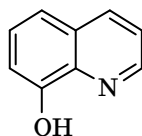
6.10. A:



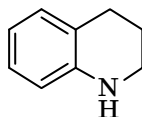
6.11. X:



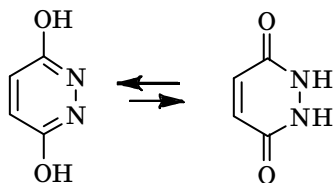
6.12. A:



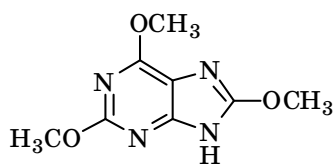
6.13. X:



6.14. A:



6.15. X:



ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица П1

Названия важнейших углеводородных заместителей

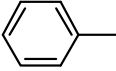
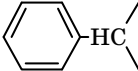
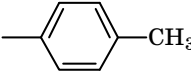
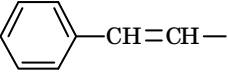
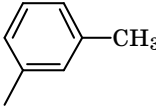
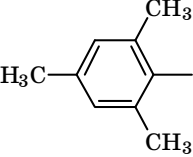
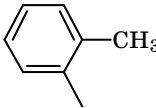
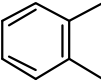
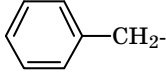
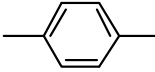

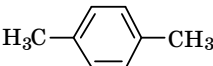
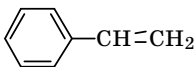
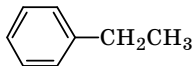
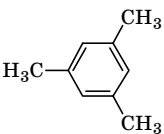
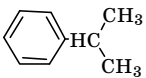
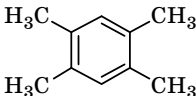
	Структура	Название		Структура	Название
1		Фенил	6		Бензилиден
2		<i>n</i> -Толил	7		Стирил
3		<i>m</i> -Толил	8		Мезитил
4		<i>o</i> -Толил	9		<i>o</i> -Фенилен
5		Бензил	10		<i>p</i> -Фенилен

Таблица П2

Тривиальные и систематические названия гомологов бензола

	Структура	Тривиальное название	Систематическое название
1		Бензол	Бензол
2		Толуол	Метилбензол
3		<i>o</i> -Ксилол	1,2-Диметилбензол
4		<i>m</i> -Ксилол	1,3-Диметилбензол

	Структура	Тривиальное название	Систематическое название
5		<i>n</i> -Ксилол	1,4-Диметилбензол
6*		Стирол	Винилбензол
7		Этилбензол	Этилбензол
8		Мезитилен	1,3,5-Триметилбензол
9		Кумол	Изопропилбензол
10		Дурол	1,2,4,5-Тетраметилбензол

Примечание. * Стирол не является гомологом бензола.

Таблица П3

Электронные эффекты важнейших функциональных групп*

Группа	-М	-I	+М	+I
-N≡N	++++	++++		
-NO ₂	+++	+++		
-N(CH ₃) ₃		++++		
-CF ₃		+++		
-H(R)C=O	++	++		
-C≡N	++	++		
-COOH	+	++		
-F		+++	++	
-Cl и -Br		++	+	
-I		+	+	
-OH		+	++	
-O			++++	+++
-NH ₂		+	+++	
-C ₆ H ₅	+	+	+	
-CH ₃				+

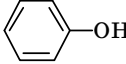
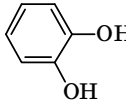
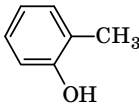
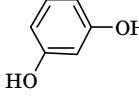
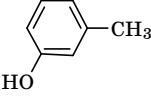
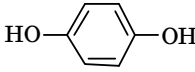
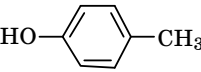
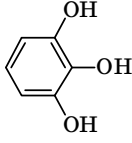
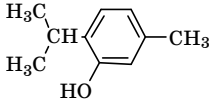
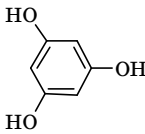
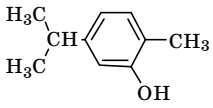
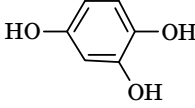
Примечание. * Количество плюсов указывает относительную силу эффекта.

Влияние заместителей на реакции S_EAr

	Орто-, пара-ориентанты	Мета-ориентанты
1	Сильно активирующие: O ⁻ (+I, +M); NH ₂ (+M > -I), NHR (+M > -I); NR ₂ (+M > -I); OH (+M > -I)	Сильно дезактивирующие: NO ₂ (-M, -I); +NR ₃ (-I); CF ₃ (-I); CCl ₃ (-I)
2	Умеренно активирующие: NHCOR (+M > -I); NHCOCH ₃ (+M > -I); OCH ₃ (+M > -I), OR (+M > -I)	Умеренно дезактивирующие: CN (-M, -I); SO ₃ H (-I); COOH (-M, -I); CHO (-M, -I); COR (-M, -I)
3	Слабо активирующие: CH ₃ и др. алкильные группы R (+I); C ₆ H ₅ (+M > -I)	
4	Слабо дезактивирующие: F; Cl; Br; I (-I > +M)	

Таблица П5

Тривиальные названия некоторых фенолов

	Структура	Тривиальное название		Структура	Тривиальное название
1		Фенол	7		Пирокатехин
2		o-Крезол	8		Резорцин
3		m-Крезол	9		Гидрохинон
4		p-Крезол	10		Пирогаллол
5		Тимол	11		Флороглюцин
6		Карвакрол	12		Оксигидрохинон

Значения рКа замещенных фенолов*

Заместитель	рКа	Заместитель	рКа	Заместитель	рКа
<i>n</i> -CH ₃	10,18	<i>m</i> -CH ₃	10,01	<i>o</i> -CH ₃	10,2
<i>n</i> -F	9,96	<i>m</i> -F	9,28	<i>o</i> -F	8,82
<i>n</i> -Cl	9,2	<i>m</i> -Cl	8,8	<i>o</i> -Cl	8,12
<i>n</i> -Br	9,25	<i>m</i> -Br	8,85	<i>o</i> -Br	8,39
<i>n</i> -I	9,2	<i>m</i> -I	8,89	<i>o</i> -I	8,47
<i>n</i> -NH ₂	10,68	<i>m</i> -NH ₂	8,16	<i>o</i> -NH ₂	9,7
<i>n</i> -NO ₂	7,16	<i>m</i> -NO ₂	8,3	<i>o</i> -NO ₂	7,22
<i>n</i> -OH	9,7	<i>m</i> -OH	9,52	<i>o</i> -OH	10

Примечание. * рКа фенола = 9,98; см. [1], с. 368; [2], т. 2, с. 64.

Таблица П7

Тривиальные некоторых ароматических карбонильных соединений

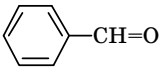
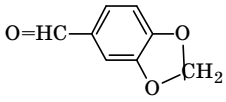
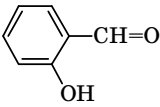
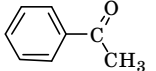
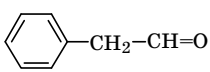
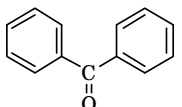
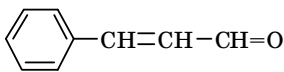
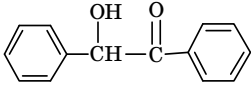
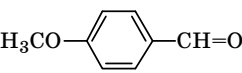
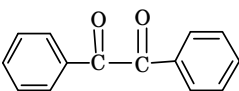
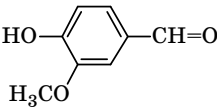
	Структура	Тривиальное название		Структура	Тривиальное название
1		Бензаль-дегид	7		Пиперональ
2		Салици-ловый альдегид	8		Ацетофенон
3		Фенил-уксусный альдегид	9		Бензофенон
4		Коричный альдегид	10		Бензоин
5		Анисовый альдегид	11		Бензил
6		Ванилин			

Таблица П8

Тривиальные названия некоторых ароматических карбоновых кислот

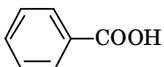
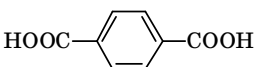
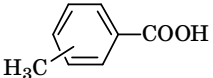
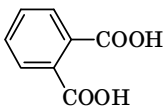
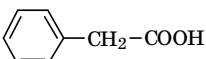
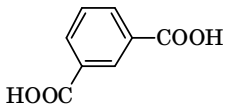
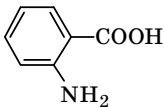
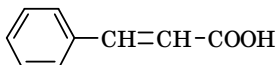
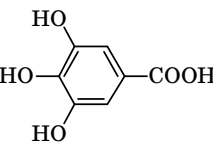
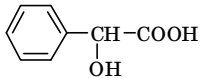
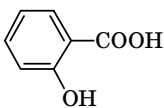
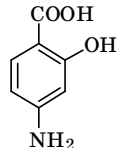
	Структура	Тривиальное название		Структура	Тривиальное название
1		Бензойная кислота	7		Терефталевая кислота
2		Толуиловая кислота (<i>о</i> -, <i>м</i> -, <i>п</i> -)	8		Фталевая кислота
3		Фенилуксусная кислота	9		Изофталевая кислота
4		Антралиловая кислота	10		Коричная кислота
5		Галловая кислота	11		Миндальная кислота
6		Салициловая кислота	12		ПАСК <i>п</i> -аминосалициловая кислота

Таблица П9

Значения рКа замещенных бензойных кислот*

Заместитель	рКа	Заместитель	рКа	Заместитель	рКа
<i>n</i> -NO ₂	3,43	<i>м</i> -NO ₂	3,49	<i>о</i> -NO ₂	2,17
<i>n</i> -F	4,14	<i>м</i> -F	3,87	<i>о</i> -F	3,27
<i>n</i> -Cl	3,98	<i>м</i> -Cl	3,83	<i>о</i> -Cl	2,92
<i>n</i> -Br	3,96	<i>м</i> -Br	3,81	<i>о</i> -Br	2,85
<i>n</i> -I	3,92	<i>м</i> -I	3,86	<i>о</i> -I	2,85
<i>n</i> -NH ₂	4,85	<i>м</i> -NH ₂	4,72	<i>о</i> -NH ₂	4,8
<i>n</i> -OCH ₃	4,47	<i>м</i> -OCH ₃	4,09	<i>о</i> -OCH ₃	3,09
<i>n</i> -OH	4,59	<i>м</i> -OH	4,08	<i>о</i> -OH	2,98
<i>n</i> -CH ₃	4,37	<i>м</i> -CH ₃	4,27	<i>о</i> -CH ₃	3,91

Примечание. * рКа бензойной кислоты = 4,21, см. [1], с. 428; [2], т. 2, с. 214.

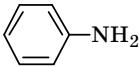
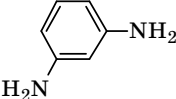
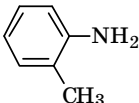
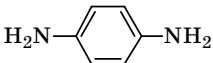
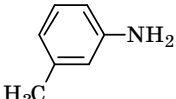
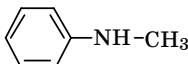
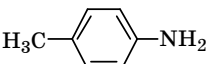
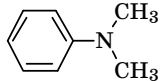
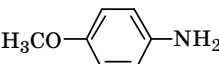
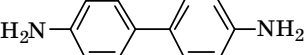
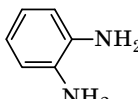
σ-Константы заместителей

Заместитель	σ_m	σ_p	Заместитель	σ_m	σ_p
$-\text{N}(\text{CH}_3)_3$	0,88	0,82	$-\text{H}$	0	0
$-\text{NO}_2$	0,71	0,778	$-\text{C}_6\text{H}_5$	0,06	-0,01
$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-0,05	-0,12	$-\text{CH}_3$	-0,069	-0,17
$-\text{NHCOCH}_3$	0,21	0,00	$-\text{C}\equiv\text{N}$	0,56	0,666
$-\text{NH}_2$	-0,16	-0,66	$-\text{COOH}$	0,37	0,45
$-\text{F}$	0,337	0,062	$-\text{CF}_3$	0,43	0,54
$-\text{Cl}$	0,373	0,227	$-\text{COCH}_3$	0,376	0,502
$-\text{Br}$	0,391	0,232	$-\text{COOCH}_3$	0,39	0,31
$-\text{I}$	0,352	0,18	$-\text{OH}$	0,121	-0,37
$-\text{OCH}_3$	0,115	-0,268	$-\text{OC}_6\text{H}_5$	0,252	-0,32

Примечание. См. [1], с. 429; [2], т. 2, с. 326.

Таблица П11

Тривиальные названия некоторых ароматических аминов

	Структура	Тривиальное название		Структура	Тривиальное название
1		Анилин	7		м-Фенилен- диамин
2		о-Толуидин	8		п-Фенилен- диамин
3		м-Толуидин	9		N-Метил- анилин
4		п-Толуидин	10		N,N- Диметил- анилин
5		п-Анизидин	11		Бензидин
6		о-Фенилен- диамин			



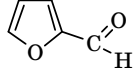


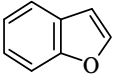
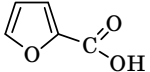
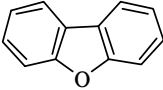

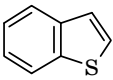

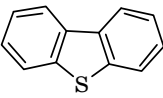

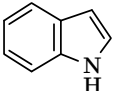

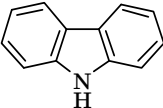
Значения pK_b замещенных анилинов*

Заместитель	pK_b	Заместитель	pK_b	Заместитель	pK_b
<i>n</i> -CH ₃	8,92	<i>m</i> -CH ₃	9,31	<i>o</i> -CH ₃	9,5
<i>n</i> -OCH ₃	8,83	<i>m</i> -F	9,68	<i>o</i> -OCH ₃	9,52
<i>n</i> -Cl	9,83	<i>m</i> -Cl	10,52	<i>o</i> -Cl	11,3
<i>n</i> -Br	10	<i>m</i> -Br	—	<i>o</i> -Br	—
<i>n</i> -NH ₂	7,96	<i>m</i> -NH ₂	9,12	<i>o</i> -NH ₂	9,49
<i>n</i> -NO ₂	13	<i>m</i> -NO ₂	11,5	<i>o</i> -NO ₂	13,46

Примечание. * pK_b анилина = 9,38, см. [1], с. 334; [2], т. 2, с. 375.

Таблица П13

Названия пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом

	Структура	Тривиальное название		Структура	Тривиальное название
1		Фуран	9		3-Пирролин
2		Фурфурол	10		Пирролидин
3		Тетрагидрофуран	11		Бензофуран (кумарон)
4		Пироглизиновая кислота	12		Дибензофуран
5		Тиофен	13		Тионафтен
6		2-Тиолен	14		Дибензотиофен
7		Тиофан	15		Индол
8		Пиррол	16		Карбазол

	Структура	Тривиальное название		Структура	Тривиальное название
17		Изоиндол	19		Изотионафтен
18		Изобензо-фуран			

Таблица П14

Названия пятичленных гетероциклов с двумя гетероатомами







№	Структура	Тривиальное название
1		Имидазол
2		Пиразол
3		Оксазол
4		Изоксазол
5		Тиазол
6		Изотиазол

Таблица П15

Названия шестичленных гетероциклов с одним гетероатомом

	Структура	Тривиальное название		Структура	Тривиальное название
1		Пиридин	3		Никотиновая кислота
2		Пиколин	4		γ-Пиран

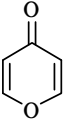
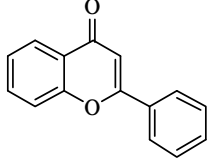
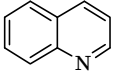
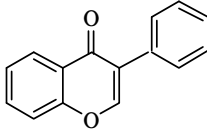
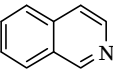
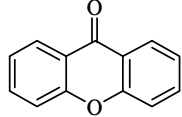
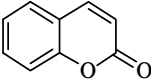

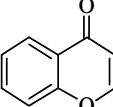
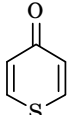

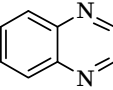
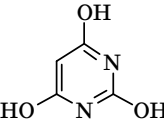
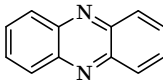


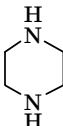
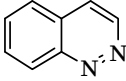
	Структура	Тривиальное название		Структура	Тривиальное название
5		γ-Пирон	10		Флавон
6		Хинолин	11		Изофлавон
7		Изохинолин	12		Ксантон
8		Кумарин	13		γ-Тиапиран
9		Хромон	14		γ-Тиапирон

Таблица П16

Названия шестичленных гетероциклов с двумя и более гетероатомами

	Структура	Тривиальное название		Структура	Тривиальное название
1		Пиримидин	5		Хиноксалин
2		Барбитуровая кислота	6		Феназин
3		Пиразин	7		Пиридазин
4		Пиперазин	8		Циннолин

	Структура	Тривиальное название		Структура	Тривиальное название
9		Фталазин	13		1,4-Оксазин
10		1,4-Диоксан	14		Морфолин
11		1,4-Бензодиоксан	15		Феноморфолин
12		1,4-Дитиан	16		Феноксазин

Таблица П17

Названия сложных гетероциклов с двумя и более гетероатомами

	Структура	Тривиальное название		Структура	Тривиальное название
1		Пурин	6		Мочевая кислота
2		Аденин	7		Кофеин
3		Гуанин	8		Птеридин
4		Ксантин	9		Фталазин
5		Гипоксантин	10		Никотин

ЛИТЕРАТУРА

1. *Денисов, В. Я.* Органическая химия / В. Я. Денисов, Д. Л. Мурышкин, Т. В. Чуйкова. — М. : Высш. шк., 2009.
2. *Травень, В. Ф.* Органическая химия : в 2 т. — М. : ИКЦ Академкнига, 2004.
3. *Терней, А.* Современная органическая химия : в 2 т. / пер. с англ. — М. : Мир, 1981.
4. *Реутов, О. А.* Органическая химия : в 4 ч. / О. А. Реутов, А. Я. Курц, К. П. Бутин. — М. : Изд-во МГУ, 1999.
5. *Марч, Дж.* Органическая химия : в 4 т. / пер. с англ. — М. : Мир, 1987.
6. *Моррисон, Р.* Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд ; пер. с англ. — М. : Мир, 1974.
7. *Ли, Дж.* Именные реакции / пер. с англ. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.
8. *Несмеянов, А. Н.* Начала органической химии : в 2 т. / А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов. — М. : Химия, 1969.
9. *Робертс, Дж.* Основы органической химии : в 2 т. / Дж. Робертс, М. Касерио ; пер. с англ. — М. : Мир, 1978.
10. *Илиэл, Э.* Основы органической стереохимии / Э. Илиэл, С. Вайлен, М. Дойл ; пер. с англ. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
11. *Сайкс, П.* Механизмы реакций в органической химии / пер. с англ. — М. : Химия, 1991.
12. *Джилкрист, Т.* Химия гетероциклических соединений / пер. с англ. — М. : Мир, 1996.
13. *Иванский, В. И.* Химия гетероциклических соединений. — М. : Высш. шк., 1978.
14. *Джоуль, Дж.* Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Миллс ; пер. с англ. — М. : Мир, 2009.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Часть I

Алифатические и алициклические углеводороды и их функциональные производные	5
Предисловие	6
Алканы	7
1. Номенклатура и изомерия	7
2. Конформации алканов	10
3. Строение и реакционная способность	12
4. Способы получения и химические свойства	14
5. Определение структуры по свойствам	16
Алкены	18
1. Номенклатура и изомерия	18
2. Способы получения и химические превращения	21
3. Строение и реакционная способность	23
4. Химические свойства алкенов	26
5. Целевые синтезы	29
6. Определение структуры по свойствам	30
Алкины и алкадиены	32
1. Номенклатура и изомерия	32
2. Способы получения и химические превращения	35
3. Химические свойства	38
4. Целевые синтезы	42
5. Строение и реакционная способность	44
6. Определение структуры по свойствам	46
Алициклические углеводороды	51
1. Номенклатура и способы получения	51
2. Строение и стереохимия алициклических соединений	52
3. Механизмы реакций алициклических соединений	54
4. Способы получения и химические свойства	58
5. Качественные реакции	60
6. Определение структуры по свойствам	61
Галогенопроизводные алифатических углеводородов	64
1. Изомерия и стереоизомерия	64
2. Строение и реакционная способность	68
3. Способы получения и химические свойства	70

4. Механизмы реакций	79
5. Влияние природы нуклеофила и растворителя на результат и соотношение реакций S_N и E	81
6. Целевые синтезы	84
7. Определение структуры по свойствам	85
Спирты и простые эфиры	88
1. Номенклатура и изомерия	88
2. Строение и реакционная способность	91
3. Способы получения и химические свойства	93
4. Механизмы реакций	101
5. Стереохимические аспекты реакций спиртов и простых эфиров	104
6. Целевые синтезы	107
7. Определение структуры по свойствам	108
Азотсодержащие производные	111
1. Номенклатура и изомерия	111
2. Строение и реакционная способность	113
3. Химические свойства и способы получения	116
4. Механизмы реакций	119
5. Целевые синтезы	121
6. Определение структуры по свойствам	123
Карбонильные соединения	127
1. Номенклатура и изомерия	127
2. Строение и реакционная способность	129
3. Способы получения и химические свойства	132
4. Механизмы реакций	139
5. Целевые синтезы	141
6. Определение структуры по свойствам	143
Карбоновые кислоты	146
1. Номенклатура и изомерия	146
2. Строение и реакционная способность	149
3. Способы получения и химические свойства	150
4. Механизмы реакций	154
5. Целевые синтезы	155
6. Определение структуры по свойствам	157
Окси- и оксокарбоновые кислоты	160
1. Номенклатура и изомерия	160
2. Строение и реакционная способность	163
3. Способы получения и химические свойства	164
4. Механизмы реакций	167
5. Целевые синтезы	169
6. Определение структуры по свойствам	171
Методические указания к решению задач	174
Номенклатура	174
Целевой синтез	181
Определение структуры по свойствам	189
Ответы и решения	191
Алканы	191
Алкены	194
Алкины и алкадиены	198
Алициклические углеводороды	202
Галогенопроизводные алифатических углеводородов	213
Спирты и простые эфиры	219
Азотсодержащие соединения	227
Карбонильные соединения	234
Карбоновые кислоты	240
Окси- и оксокарбоновые кислоты	246

Часть II

Ароматические и гетероциклические углеводороды

и их функциональные производные 253

Предисловие 254

Ароматические углеводороды 255

1. Ароматические системы, критерии ароматичности 255
2. Изомерия и номенклатура 258
3. Химические свойства и способы получения 261
4. Строение и реакционная способность 264
5. Механизмы реакций 267
6. Целевые синтезы 270
7. Определение структуры по свойствам 273

Галогеноарены и аренсульфоновые кислоты 276

1. Номенклатура и изомерия 276
2. Способы получения 278
3. Химические свойства 279
4. Механизмы реакций нуклеофильного ароматического замещения 281
5. Определение строения соединений по их свойствам 284
6. Целевые синтезы 287

Ароматические нитро- и аминосоединения 288

1. Изомерия и номенклатура 288
2. Строение и реакционная способность 290
3. Способы получения и химические свойства 292
4. Механизмы реакций 299
5. Целевые синтезы 301
6. Определение структуры по химическим свойствам 304

Ароматические диазо- и азосоединения 306

1. Получение и строение диазосоединений 306
2. Способы получения и химические свойства диазосоединений 308
3. Механизмы реакций и реакционная способность диазосоединений 314
4. Целевые синтезы 316
5. Определение структуры по свойствам 320

Фенолы и хиноны 324

1. Способы получения и химические превращения 324
2. Химические свойства 327
3. Синтезы с участием фенолов и хинонов 329
4. Строение и реакционная способность 331
5. Механизмы реакций с участием фенолов и хинонов 333
6. Определение структуры по химическим свойствам 337

Ароматические альдегиды и кетоны 339

1. Изомерия и номенклатура 339
2. Способы получения и химические свойства 342
3. Строение и реакционная способность 350
4. Механизмы реакций 353
5. Целевые синтезы 356
6. Определение структуры по свойствам 359

Ароматические карбоновые кислоты 362

1. Номенклатура и изомерия 362
2. Строение и реакционная способность 365
3. Способы получения и химические свойства 367
4. Уравнение Гаммета 372
5. Целевые синтезы 374
6. Определение структуры по свойствам 375

Полиядерные арены	379
1. Номенклатура и изомерия	379
2. Строение и реакционная способность	381
3. Синтез полиядерных ароматических соединений	382
4. Химические свойства	383
5. Механизмы реакций	386
6. Определение структуры по свойствам	388
Пятичленные гетероциклы	391
1. Строение, изомерия, номенклатура	391
2. Способы получения	393
3. Химические свойства и реакционная способность	396
4. Механизмы реакций	399
5. Синтезы на основе гетероциклических соединений	401
6. Установление строения соединений по их свойствам	403
Шестичленные гетероциклы	407
1. Строение, изомерия, номенклатура	407
2. Способы получения и химические свойства	409
3. Строение и реакционная способность	417
4. Механизмы реакций	424
5. Синтезы на основе гетероциклических соединений	426
6. Установление строения соединений по их свойствам	428
Ответы и решения	430
Ароматические углеводороды	430
Галогенарены и аренсульфоновые кислоты	438
Ароматические нитро- и аминосоединения	445
Диазо- и азосоединения	453
Фенолы и хиноны	459
Ароматические альдегиды и кетоны	468
Ароматические карбоновые кислоты	476
Полиядерные арены	484
Пятичленные гетероциклы	492
Шестичленные гетероциклы	503
Приложения	523
Литература	533

*Виктор Яковлевич ДЕНИСОВ
Дмитрий Леонидович МУРЫШКИН
Татьяна Борисовна ТКАЧЕНКО
Татьяна Владимировна ЧУЙКОВА*

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Зав. редакцией химической литературы *М. В. Гончаренко*
Технический редактор *С. В. Макаров*
Корректор *Т. С. Симонова*
Верстка *Е. Е. Егорова*
Выпускающий *О. В. Шилкова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10
от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.
Тел./факс: (812) 412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 06.03.14.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100^{1/16}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 44,20. Тираж 1000 экз.

Заказ № .

Отпечатано в ОАО «Первая образцовая типография»,
филиал «Чеховский Печатный Двор»
в полном соответствии с качеством предоставленных материалов.
142300, Московская обл., г. Чехов, ул. Полиграфистов, д. 1.
Тел.: (495) 988-63-76, факс: 8 (496) 726-54-10.