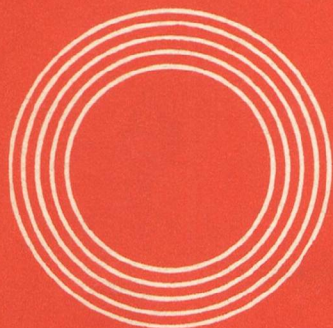


**СБОРНИК
УПРАЖНЕНИЙ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**



**Учебное пособие
для ВУЗОВ**

СБОРНИК УПРАЖНЕНИЙ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Под общей редакцией
В. И. ВЕКслЕРА и З. Я. ХАВИНА

ИЗДАНИЕ
ВТОРОЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов нехимических
специальностей высших
учебных заведений



МОСКВА
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»

1979

ББК 24.2

С 23

УДК 547(075)

Рецензент

проф. Нечаев А. П. (Московский технологический институт пищевой промышленности)

- Сборник упражнений по органической химии:**
С 23 Учебное пособие для студентов вузов / Векслер В. И., Мельтева Н. Н., Михайлова В. Н., Хавин З. Я.; Под ред. В. И. Векслера, З. Я. Хавина. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. школа, 1979. — 216 с.

25 коп.

Пособие содержит две примерно равные по объему части: упражнения по курсу органической химии и типовые решения-ответы на них. В каждом разделе упражнения и решения-ответы расположены по определенному методическому принципу, отражающему программу по органической химии технологических и товароведческих вузов. Решения-ответы делают пособие особенно полезным для студентов-заочников, изучающих курс самостоятельно.

Во втором издании (1-е вышло в 1971 г.) пособие переработано применительно к последнему изданию учебника «Курс органической химии» А. П. Писаренко, З. Я. Хавина («Высшая школа», 1975 г.). Введена современная международная номенклатура органических соединений. Упражнения несколько дополнены, некоторые изменены по методическим соображениям.

С 20504—089
001(01)—79 59—79.

1803000000

547

ББК 24.2

**Векслер Владимир Иванович, Мельтева Наталия Николаевна,
Михайлова Вера Николаевна, Хавин Захарий Яковлевич**

СБОРНИК УПРАЖНЕНИЙ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Под общей редакцией В. И. Векслера и З. Я. Хавина

Редактор Бораненкова В. Н.

Художник Федичкин Ю. Д. Художественный редактор Скворцова Т. М.

Технический редактор Родичева Р. С. Корректор Завьялова С. К.

ИБ № 1524

Изд. № Хим—608

Сдано в набор 11.09.78. Подп. в печать 05.02.79.
Формат 84×108¹/₃₂. Бум. тип. № 1. Гарнитура литературная. Печать высокая.
Объем 11,34 усл. печ. л. 9,00 уч.-изд. л. Тираж 35 000 экз. Зак. № 176.

Цена 25 коп.

Издательство «Высшая школа», Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14

Ордена Октябрьской Революции, ордена Трудового Красного Знамени Ленинградское производственно-техническое объединение «Печатный Двор» имени А. М. Горького «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 197136, Ленинград, П-136, Гатчинская, 26.

© Издательство «Высшая школа», 1979

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Указания к пользованию «Сборником»	7
1. Предельные, или насыщенные, углеводороды (парафины, алканы)	12, 116
2. Непредельные, или ненасыщенные, углеводороды ряда этилена (олефины, алкены)	16, 122
3. Непредельные, или ненасыщенные, углеводороды ряда ацетиленов (алкины)	21, 126
4. Диеновые углеводороды (алкадиены)	24, 128
5. Галогенпроизводные углеводородов	27, 130
Галогенпроизводные предельных углеводородов (27). Галогенпроизводные непредельных углеводородов (29)	
6. Спирты и простые эфиры	31, 133
Предельные одноатомные спирты (31). Непредельные спирты (36). Многоатомные спирты (37). Простые эфиры (39)	
7. Альдегиды и кетоны	41, 140
8. Карбоновые кислоты и их производные	47, 147
Предельные одноосновные кислоты (47). Непредельные кислоты (52). Двухосновные кислоты (53). Жиры (55)	
9. Оксикислоты	55, 156
10. Оптическая изомерия	60, 161
11. Углеводы	65, 165
Моносахариды (65). Дисахариды (71). Несахароподобные сложные углеводы (полисахариды) (72)	
12. Амины жирного ряда	73, 174
13. Аминокислоты и пептиды. Синтетические полиамиды	78, 178
Аминокислоты (78). Пептиды (81). Синтетические полиамиды (81)	
14. Алициклические соединения	82, 182
Циклопарафины (82). Непредельные алициклические углеводороды (83). Терпены (84)	
15. Ароматические углеводороды ряда бензола	84, 184

16. Многоядерные ароматические углеводороды	90, 188
Многоядерные ароматические углеводороды с неконденсированными ядрами (90). Многоядерные ароматические углеводороды с конденсированными ядрами (90)	
17. Ароматические галоген-, нитро- и сульфопроизводные	91, 189
18. Фенолы и ароматические спирты	94, 191
19. Ароматические альдегиды и кетоны. Хиноны	98, 195
Альдегиды и кетоны (98). Хиноны (99)	
20. Ароматические карбоновые кислоты и оксикислоты . .	110, 197
21. Ароматические амины	103, 201
22. Диазосоединения и азосоединения. Азокрасители . . .	107, 205
23. Трифенилметановые и антрахиноновые красители . . .	111, 212
24. Гетероциклические соединения	112, 214
25. Нуклеиновые кислоты	115
Ответы	116

ПРЕДИСЛОВИЕ

Упражнения по курсу органической химии — необходимая составная часть учебного процесса. Лишь систематически приобретая навыки в самостоятельном написании формул и названий органических соединений, в выводе изомеров, в составлении уравнений и схем реакций, можно прочно и сознательно усвоить курс. Такого рода упражнения особенно важны для студентов в системе вечернего и заочного образования.

В последние годы был издан ряд сборников задач и упражнений по органической химии. И все же трудно было выбрать пособие, полностью удовлетворяющее студентов нехимических вузов. Предлагаемый «Сборник упражнений по органической химии» написан с целью восполнить этот пробел. Он составлен применительно к «Курсу органической химии» А. П. Писаренко, З. Я. Хавина («Высшая школа», 1975), допущенному в качестве учебника для студентов нехимических специальностей вузов.

Подбирая материал для «Сборника», авторы — преподаватели кафедры органической химии Ленинградского института советской торговли им. Ф. Энгельса — учитывали многолетний опыт использования такого рода упражнений в работе со студентами дневной, вечерней и заочной форм обучения на товароведных и инженерно-технологическом факультетах. Практика использования первого издания показала, что «Сборник» достаточно полезен.

Особое значение авторы придают ответам на типовые вопросы и методическим указаниям к выполнению упражнений.

В «Сборнике» большое внимание уделено упражнениям на составление названий органических соединений по современной систематической и по старой рациональ-

ной номенклатурам, поскольку эти номенклатуры используются в отечественной и зарубежной прикладной, технологической, технoхимической, товароведной и патентной литературе. Обращается внимание учащихся и на наиболее распространенные тривиальные названия.

Во втором издании текст переработан в основном за счет замены старых женевских названий названиями по современной Международной номенклатуре органических соединений (номенклатура ИЮПАК). Некоторые упражнения изменены по методическим соображениям. Введены новый раздел «Нуклеиновые кислоты», а также отдельные новые упражнения в другие разделы.

Будучи предназначен для студентов нехимических вузов, «Сборник» может быть использован также в соответствующих техникумах.

Все критические замечания и предложения по поводу «Сборника» будут с благодарностью учтены.

Авторы

УКАЗАНИЯ К ПОЛЬЗОВАНИЮ «СБОРНИКОМ»

Общие указания

1. В «Сборнике» под одним номером, как правило, предлагается задание с однотипными упражнениями, обозначенными буквами «а», «б» и т. д. Для одного или нескольких из этих упражнений дается детальное решение в разделе «Ответы». Это должно позволить учащемуся выполнить остальные упражнения данного задания самостоятельно. Для примеров, решение которых может быть непосредственно найдено в учебнике, ответы, как правило, не даются. Упражнения, для которых приведены ответы или пояснения, помечены значком *.

Номер упражнения состоит из двух цифр: первая — номер главы, вторая — порядковый номер упражнения в данной главе. Для облегчения ориентировки некоторые главы расчленены на отдельные рубрики (номенклатура и изомерия, способы получения, свойства и т. п.).

Более сложные, а также по программе менее обязательные упражнения отмечены значком Δ.

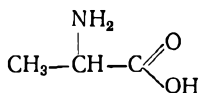
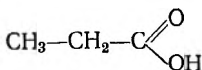
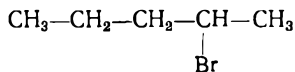
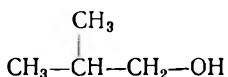
2. К самостоятельному выполнению упражнений учащимся следует приступить только после тщательного изучения соответствующей темы по учебнику. Учебником необходимо пользоваться также и в процессе выполнения упражнений.

3. При самостоятельном изучении курса упражнения следует выполнять систематически в порядке их расположения в «Сборнике», так как изучение последующего материала базируется на усвоении предыдущего.

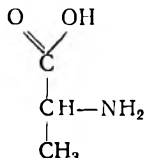
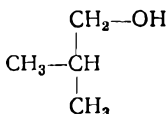
Рекомендации к написанию формул, уравнений и схем реакций

1. При выполнении упражнений необходимо обращать особое внимание на правильность написания структурных формул органических соединений. Удобнее всего использовать полуразвернутые (упрощенные) структур-

ные формулы, в которых черточками указываются все связи между атомами, за исключением связей с атомами водорода. Формулы с горизонтально написанной углеродной цепью выгодно по возможности писать так, чтобы функциональные (характеристические) группы, находящиеся на концах цепей, располагались справа, а заместители у неконцевых атомов углерода — под или над углеродной цепью:

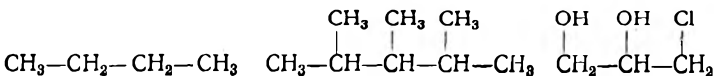


В формулах, написанных вертикально (если не идет речь о пространственном строении веществ), функциональные группы удобно писать справа от углеродной цепи, а боковые углеводородные радикалы — слева; при этом формулы лучше ориентировать так, чтобы функциональные группы были по возможности обращены вверх:

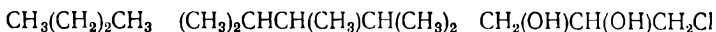


Естественно, что эти рекомендации к написанию формул не являются обязательными. Надо стремиться в каждом случае изображать формулы так, чтобы участие функциональных групп в реакциях было представлено наиболее наглядно.

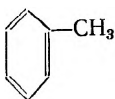
2. С целью экономии места упрощенные структурные формулы часто пишут, располагая в одну строчку не только атомы главной цепи, но и боковые группы. При этом повторяющиеся и боковые группы могут быть заключены в скобки. Например, формулы



могут быть написаны так:



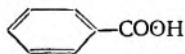
3. В начальных упражнениях с формулами ароматических соединений в бензольных ядрах лучше писать все С- и Н-атомы. При упрощенном изображении бензольных колец замещающие атомы и группы необходимо отчетливо соединять с атомами бензольного ядра валентными черточками:



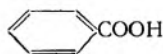
правильно



неправильно



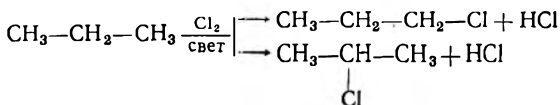
правильно



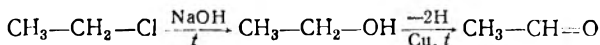
неправильно

4. Неорганические соединения в уравнениях реакций в большинстве случаев целесообразно писать, применяя структурные или полуразвернутые структурные формулы, например HOH вместо H_2O , HOSO_2OH вместо H_2SO_4 , HONO_2 вместо HNO_3 . Это не является необходимым, если такие соединения участвуют в ионных реакциях, например, когда взаимодействуют кислоты с аминами, образуя соли.

5. Органические реакции могут быть выражены уравнениями, в которых подбирают коэффициенты и уравнивают количество атомов в правой и левой частях. Однако часто пишут не уравнения, а схемы реакций. Так поступают в тех случаях, когда процесс протекает одновременно в нескольких направлениях или через ряд последовательных стадий, например:



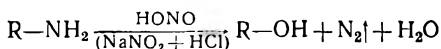
или



Как показано в приведенных примерах, в схемах действующий реагент изображают над стрелкой. Для простоты коэффициенты в правой и левой частях схемы не уравнивают, а некоторые вещества, такие, как, например, H_2 , HCl , H_2O , NaCl и т. п., образующиеся при реакциях, в схемах или совсем не показывают, или указывают над или под стрелкой со знаком минус. Направ-

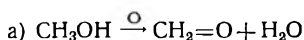
ление превращений веществ в реакциях указывается стрелкой. Под стрелкой часто обозначают условия реакции, катализатор и т. п.

Иногда под стрелкой (лучше в скобках) указывают исходные вещества, которые в результате взаимодействия между собой образуют реагент (обозначаемый над стрелкой). Например:

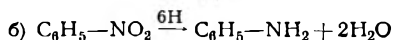
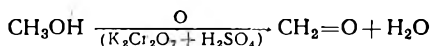


Следовательно, в данном случае реагент — азотистая кислота — образуется из взятых в реакцию нитрита натрия и соляной кислоты. Естественно, что здесь получается также и хлорид натрия $NaCl$, но это соединение на схеме можно и не обозначать, как не имеющее непосредственного отношения к процессу.

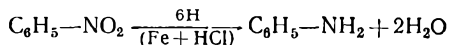
6. Как правило, окислительно-восстановительные превращения органических веществ изображают упрощенными схемами реакций, чтобы обратить внимание на окисление или восстановление именно органического соединения; детали превращений, соответственно окислителя или восстановителя, в схеме можно и не отражать. С этой целью окислитель изображают символом O , а восстановитель символом H над стрелкой. При этом не имеется в виду обязательно участие «активного» кислорода или водорода. При необходимости под стрелкой (лучше в скобках) можно указывать действующий реагент. Например:



или



или



Само собой разумеется (и учащийся должен это понимать), что при окислении дихроматом в сернокислом растворе (пример «а») в результате реакции образуются и не обозначенные в схеме сульфат Cr (III) и сульфат калия, а при восстановлении железом в солянокислом растворе (пример «б») — хлорид Fe (II).

Указания к составлению систематических названий

В последние годы в научной, а также в учебной химической литературе в качестве систематической используется преимущественно номенклатура органических соединений, разработанная Международным союзом теоретической и прикладной химии, номенклатура IUPAC (ИЮПАК). Это обширный свод правил, включающий ряд номенклатурных систем¹. В «Сборнике», так же как в учебнике, используются рекомендуемые Правилами ИЮПАК *заместительная* номенклатура (обычно именно ее называют «международной систематической номенклатурой») и *радикально-функциональная* номенклатура. Как уже указано, в «Сборнике» приводятся также и сохранившиеся в практике названия по старой *рациональной* номенклатуре.

1. Приступая к выполнению упражнений по номенклатуре, учащемуся необходимо прежде всего изучить этот вопрос по учебнику, где детально рассмотрены рекомендуемые для данного класса номенклатурные системы. В «Сборнике» же перед соответствующими упражнениями в помощь учащимся даны лишь краткие характеристики рекомендуемых номенклатур и приведены примеры. Это облегчит самостоятельное составление названий, заданных в упражнениях.

2. Необходимо обращать внимание на правильное написание названий. Например, в названиях по заместительной номенклатуре цифры должны отделяться от слов черточками (дефисами), а цифра от цифры — запятой:

1,4-дибром-2,3-диметил-2-бутен

Хотя составные части названий принято писать слитно, в «Сборнике» по дидактическим соображениям в ряде начальных упражнений каждой главы сложные названия разделены дефисами. Например, название

метилэтилизопропилизобутилметан

может быть написано и рекомендуется писать так:
метил-этил-изопропил-изобутил-метан

В расчлененном на составные части названии нагляднее представляется строение соединения и его формула.

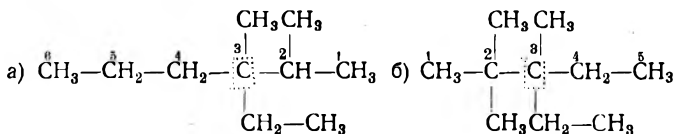
¹ Перевод Правил номенклатуры ИЮПАК см.: Справочник химика: Дополнительный том. 2-е изд., перераб., Л., 1968.

1. ПРЕДЕЛЬНЫЕ, ИЛИ НАСЫЩЕННЫЕ, УГЛЕВОДОРОДЫ (ПАРАФИНЫ, АЛКАНЫ)

Изомерия и номенклатура

Примеры образования названий

Рассмотрим, как образуются названия следующих соединений:



По международной заместительной номенклатуре за основу предельного углеводорода (алкана) принимается самая длинная (главная) цепь; из нескольких одинаковых по длине за главную принимается наиболее разветвленная цепь. Главную цепь называют как нормальный алкан в соответствии с числом атомов углерода. Боковые радикалы рассматриваются как заместители при атомах углерода главной цепи, положение которых обозначается номерами (цифрами). Нумерацию начинают с того конца цепи, к которому ближе разветвление. Для приведенных выше соединений получаем названия: а) 2,3-диметил-3-этил-гексан; б) 2,2,3-триметил-3-этил-пентан.

По рациональной номенклатуре в формуле выбирают атом углерода, связанный с наибольшим числом наиболее простых радикалов, принимая его за простейший предельный углеводород — метан; соединенные с этим углеродом радикалы рассматриваются как заместители в молекуле метана. Так, в нашем примере: а) метил-этил-пропил-изопропил-метан; б) метил-диэтил-*трет*-изобутил-метан.

1.1. Напишите: а) эмпирические формулы метана, этана, пропана; б) структурные и упрощенные структурные формулы тех же углеводородов; в) их структурные формулы, изображая ковалентные связи парами электронов.

Напишите упрощенные структурные и электронные формулы радикалов метила и этила. Поясните, как радикалы отличаются от соответствующих углеводородов по количеству электронов.

1.2. Напишите упрощенные структурные формулы: а) пропана; б) бутана; в) изобутана. Выведите упрощенные структурные формулы соответствующих этим углеводородам одновалентных радикалов (алкилов) и назовите радикалы.

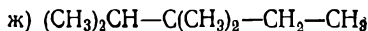
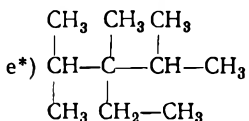
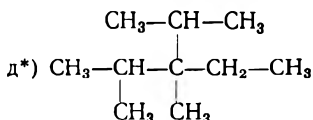
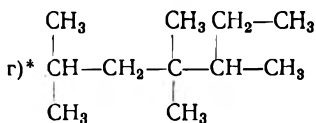
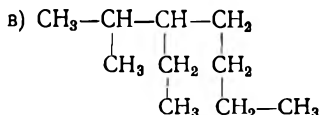
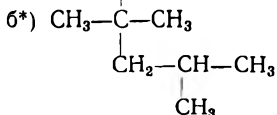
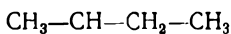
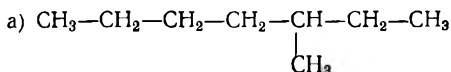
1.3. а) Напишите упрощенные структурные формулы всех изомерных пентанов (их три); назовите каждый изомер по заместительной и по рациональной номенклатурам. Подчеркните в формулах первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода, соответственно, одной, двумя, тремя и четырьмя черточками.

б) Напишите упрощенные структурные формулы одновалентных радикалов C_5H_{11} : амил¹, *втор*-амил (их два); *изо*амил; *втор*-*изо*амил *; *трет*-*изо*амил *.

1.4. Напишите упрощенные структурные формулы изомеров C_6H_{14} : а) нормального строения; б) с двумя третичными атомами углерода; в) с четвертичным атомом углерода; г) два изомера с одним третичным атомом углерода. Назовите каждый изомер по заместительной и рациональной номенклатурам.

Δ 1.5.* Напишите эмпирическую формулу гептанов. Выведите все изомерные углеводороды этого состава (их девять); назовите каждый изомер по заместительной и рациональной номенклатурам.

1.6. Назовите по заместительной и рациональной номенклатурам углеводороды строения:



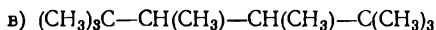
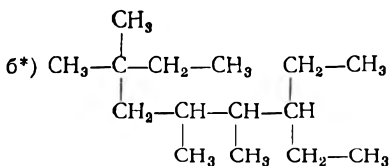
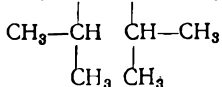
¹ Термин «амил» для радикалов C_5H_{11} сохранился в органической химии по традиции. В настоящее время эти радикалы называют пентилами, следуя общей системе названий радикалов (углеводород — пентан, радикал — пентил). Номенклатура ИЮПАК термин «амил» не использует,

Какие из написанных здесь формул выражают строение одного и того же соединения? (Если соединения будут названы правильно, то одинаковые формулы получат одно и то же название.)

1.7. Напишите формулы нижеследующих углеводородов и дайте каждому название по рациональной номенклатуре: а*) 2,2-диметил-гексан; б) 2,3-диметил-3-этил-гексан; в) 2,3,4-триметил-пентан; г) 2,5-диметил-3,3-диэтил-гексан; д*) 2,2,3,4-тетраметил-гексан; е) 2,4,4,5-тетраметил-гептан.

1.8. Напишите формулы нижеследующих углеводородов и дайте каждому название по заместительной номенклатуре: а) тетраметил-метан; б*) метил-диэтил-изопропил-метан; в) диметил-пропил-изопропил-метан; г) диметил-дибутил-метан; д) диэтил-диизобутил-метан; е) диметил-ди-втор-бутил-метан; ж*) метил-этил-изобутил-трет-изобутил-метан.

Δ 1.9. Назовите по заместительной номенклатуре следующие углеводороды:



Х и м и ч е с к и е с в о й с т в а

1.10. а) Напишите схему реакций последовательного бромирования метана. Укажите условия, при которых возможны такие реакции. Назовите все бромпроизводные, которые могут при этом образоваться¹;

Δб*) напишите аналогичные реакции последовательного хлорирования метана, представив и объяснив цепной свободно-радикальный механизм этих реакций.

¹ Решая задачи о свойствах и способах получения углеводородов, полезно по учебнику ознакомиться с номенклатурой галогенпроизводных.

1.11. Какие хлорпроизводные могут быть получены замещением одного атома водорода на хлор: а*) в пропане; б) в бутане; в) в изобутане; г) в 2-метилбутане. Напишите схемы реакций хлорирования. Укажите условия проведения реакций. Назовите образующиеся монохлорпроизводные.

1.12. Напишите схемы реакций, протекающих при действии азотной кислоты (реакция нитрования, или реакция М. И. Коновалова) на предельные углеводороды: а) бутан; б) изобутан; в) пентан; г) 2-метилбутан. Укажите условия и преимущественное течение реакций. Назовите образующиеся нитросоединения.

1.13. Напишите схемы реакций окисления углеводорода $C_{21}H_{44}$ нормального строения: а*) избытком кислорода (реакция горения); б*) действием ограниченного количества окислителя — для получения карбоновых кислот (одну из возможных реакций). Напишите аналогичные реакции для нормального углеводорода $C_{25}H_{52}$.

1.14¹. Напишите реакции дегидрирования (с отнятием одной молекулы водорода): а) этана; б*) изобутана; в) бутана; г) 2-метилбутана.

1.15. В чем сущность крекинга углеводородов? Напишите схемы реакций с образованием возможных продуктов при крекинге: а*) бутана; б) гексана.

С п о с о б ы п о л у ч е н и я

1.16. Получение предельных углеводородов из непредельных см. 2.8, 2.9, 3.5, 4.4.

1.17. Какие углеводороды получают при действии металлического натрия на галогенпроизводные (синтез Вюрца): а*) бромистый *втор*-пропил; б) 2-иод-2-метилпропан; в) иодистый изобутил; г) 2-бромбутан? Напишите схемы реакций и назовите образующиеся углеводороды.

1.18. Какие углеводороды образуются при синтезе Вюрца, если металлическим натрием действовать на следующие смеси галогеналкилов: а*) бромистый этил и бромистый *втор*-бутил; б) 2-иодпропан и 2-иод-2-метилбутан; в) иодистый изобутил и иодистый пропил. Напишите схемы реакций и назовите образующиеся углеводороды.

¹ См. также 2.20, 2.21.

1.19. Из каких бром- или иодпроизводных могут быть получены по реакции Вюрца углеводороды: а*) 4,5-диметилоктан; б) 2,3,4,5-тетраметилгексан; в) 3,3,4,4-тетраметилгексан; г) октан. Напишите схемы реакций. Назовите исходные галогеналкилы.

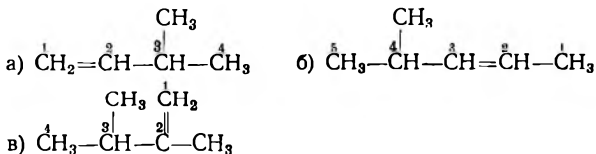
1.20. Какие наиболее простые галогеналкилы могут быть взяты для получения по реакции Вюрца следующих углеводородов: а*) 2,2,3-триметилпентан; б) 2-метилбутан; в) 2,2,4-триметилпентан; г) 2,4-диметилгексан. Напишите в каждом случае основную (целевую) и побочные реакции. Назовите исходные галогеналкилы и углеводороды, образующиеся в результате побочных реакций.

2. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ, ИЛИ НЕНАСЫЩЕННЫЕ, УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА ЭТИЛЕНА (ОЛЕФИНЫ, АЛКЕНЫ)

Изомерия и номенклатура

Примеры образования названий

Рассмотрим, как образуются названия следующих соединений:



По международной заместительной номенклатуре в формуле алкена выбирают и нумеруют самую длинную и наиболее разветвленную цепь, включающую двойную связь (главная цепь); нумерация — со стороны двойной связи. Название главной цепи образуется заменой окончания -ан в названии соответствующего нормального алкана окончанием -ен. Положение двойной связи обозначается номером перед названием главной цепи. В остальном — как для алканов. Для приведенных выше соединений получаем названия: а) 3-метил-1-бутен; б) 4-метил-2-бутен; в) 2,3-диметил-1-бутен.

По рациональной номенклатуре в формуле выбирают группировку >C=C< , принимая ее за этилен; в остальном — так же, как для предельных углеводородов. Если с этиленовой группировкой связаны два радикала и расположены при разных ее С-атомах, то это обозначают приставкой *симм-* (симметрично); рас-

положение двух радикалов при одном и том же С-атоме обозначают *несимм-* (несимметрично); так, в нашем примере: а) изопропил-этилен; б) *симм-*метил-изопропил-этилен; в) *несимм-*метил-изопропил-этилен.

2.1. Используя упрощенные структурные формулы, выведите все изомерные этиленовые углеводороды состава: а*) C_5H_{10} (пять изомеров); б) C_4H_8 (три изомера). Укажите, какие изомеры различаются строением углеродного скелета и какие положением двойной связи. Назовите каждый изомер по заместительной и рациональной номенклатурам. Напишите структурную формулу одного из изомеров C_4H_8 , используя для обозначения связей электронные пары. Объясните электронное строение двойной связи и смысл понятий о σ - и π -связях.

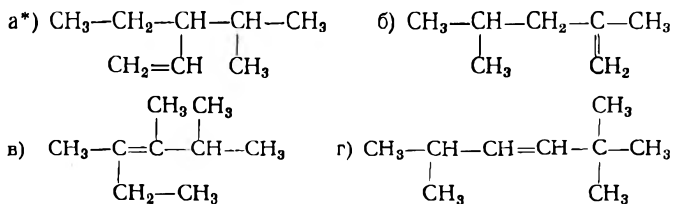
2.2. Напишите эмпирическую формулу этиленовых углеводородов с шестью атомами углерода. Выведите все изомерные углеводороды этого состава (тринадцать) и назовите каждый: а) по заместительной номенклатуре; б) по рациональной номенклатуре.

2.3. Напишите эмпирические формулы: а) гептиленов; б) октиленов. Выведите все соответствующие изомеры нормального строения. Назовите их по заместительной и рациональной номенклатурам.

2.4. Напишите формулы нижеследующих углеводородов и дайте каждому название по рациональной номенклатуре: а*) 5-метил-3-гептен; б) 4,4-диметил-2-пентен; в) 2,3,3-триметил-1-бутен; г) 2,5-диметил-3-гептен; д) 2,4-диметил-1-пентен.

2.5. Напишите формулы нижеследующих углеводородов и назовите их по заместительной номенклатуре: а*) *симм-*пропил-бутил-этилен; б) триметил-*перв-*изобутил-этилен; в*) *несимм-*метил-*втор-*бутил-этилен; г) тетраэтил-этилен; д) *симм-*диизопропил-этилен; е) *симм-*ди-*трет-*изобутил-этилен.

2.6. Назовите по заместительной номенклатуре следующие углеводороды:



2.7. Напишите упрощенные структурные формулы углеводов: а*) 3,4-диметил-3-гексена; б*) 2-метил-3-этил-2-пентена; в) 2,5-диметил-3-гексена; г) 2,5-диметил-2-гексена; д) 2,3-диметил-1-пентена. Укажите, для которых из этих углеводов возможна геометрическая изомерия. Напишите формулы соответствующих геометрических изомеров и назовите их. Укажите, чем различается строение таких изомеров. Объясните, почему для некоторых из приведенных соединений геометрическая изомерия невозможна.

Х и м и ч е с к и е с в о й с т в а

2.8. Напишите схемы реакций и укажите условия гидрирования следующих углеводов: а*) тетраметилэтилена; б) 2-метил-2-пентена; в) 2,4-диметил-2-пентена; г) 2,4-диметил-3-гексена. Назовите образующиеся углеводороды.

Δ 2.9. Выведите формулы и укажите названия всех этиленовых углеводов, при гидрировании которых может быть получен углеводород 2,2,4-триметилпентан (изооктан). Напишите уравнения соответствующих реакций гидрирования.

2.10. Напишите уравнения реакций действия: а*) брома на 3-метил-1-бутен; б) хлора на тетраметилэтилен; в) хлора на *симм*-метил-изобутилэтилен. Назовите образующиеся соединения по заместительной номенклатуре¹. Какая из этих реакций используется как качественная на непредельную связь и почему?

2.11. Напишите уравнения реакций присоединения: а*) бромистого водорода к пропилену; б) иодистого водорода к триметилэтилену; в) хлористого водорода при действии его на 2,4,4-триметил-2-пентен. Назовите образующиеся соединения и объясните каждую реакцию.

2.12. Напишите реакции присоединения иодистого водорода при действии его на: а*) 2-метил-3-гексен; б) 2-метил-2-гексен; в) 3-гексен. В каких из этих реакций не имеет значения правило Марковникова? В какой из них возможно образование смеси двух изомерных галогенпроизводных? Назовите образующиеся соединения.

2.13. Напишите и объясните реакции присоединения концентрированной серной кислоты (строение H_2SO_4

¹ См. примечание к 1.10.

можно представить формулами HOSO_2OH или HOSO_3H при действии ее на углеводороды: а) этилен; б*) этил-этилен; в) 2-метил-2-бутен; г) изобутилен. Что представляют собой продукты реакции? Назовите каждое соединение.

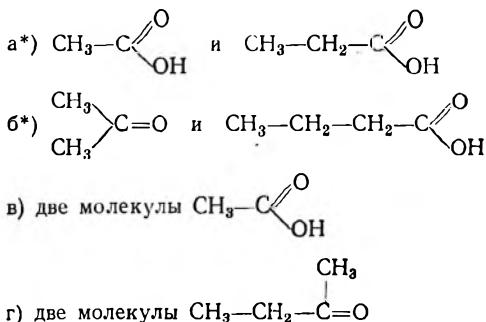
2.14. Напишите и объясните реакции гидратации углеводов: а*) изобутилена; б) 2-метил-2-пентена; в) 4-метил-2-пентена; г) *несимм*-метилэтилэтилена. Укажите условия, при которых протекают эти реакции. Что представляют собой образующиеся соединения (ср. 6.21)?

2.15.* Напишите схемы реакций гидратации указанных в предыдущей задаче углеводов, если они протекают при участии серной кислоты. Укажите две стадии процесса.

2.16. Напишите схемы реакций осторожного окисления перманганатом калия в щелочном или нейтральном растворе (реакция Е. Е. Вагнера) следующих углеводов: а*) триметилэтилен; б) 4,4-диметил-2-пентен; в) *несимм*-метилизопропилэтилен. Что представляют собой продукты окисления? Почему окисление перманганатом может служить качественной реакцией на непредельную связь?

2.17. Для приведенных ниже этиленовых углеводов напишите схемы реакций окисления с распадом молекул по месту двойной связи: а*) 3-гексена; б*) тетраметилэтилена; в) 2-метил-2-пентена; г) 3-метил-2-пентена.

2.18. Напишите формулы и названия этиленовых углеводов, при окислении которых образуются следующие соединения:



Напишите соответствующие реакции окисления.

2.19. Напишите схемы полимеризации: а*) пропилена; б) изобутилена; в) 4-метил-1-пентена.

Как называются образующиеся полимеры? Чем отличается строение их цепей? Что вы знаете об условиях полимеризации указанных углеводородов?

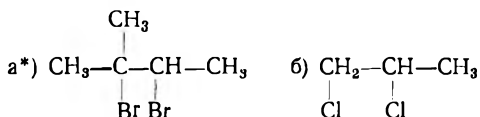
С п о с о б ы п о л у ч е н и я

2.20. Какие этиленовые углеводороды могут быть получены путем дегидрирования: а) 2-метилбутана; б) бутана. Напишите уравнения реакций и назовите полученные углеводороды.

2.21. Напишите уравнения реакций получения дегидрированием парафинов следующих непредельных углеводородов: а*) пропилена; б) изобутилена.

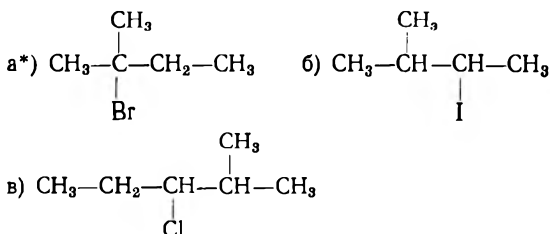
Назовите исходные углеводороды.

2.22. Напишите схемы реакций получения этиленовых углеводородов из дигалогенпроизводных:



Назовите исходные галогенпроизводные и образующиеся углеводороды по заместительной номенклатуре.

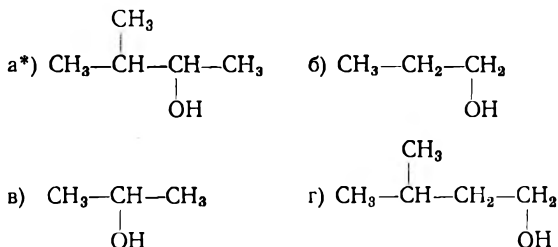
2.23. Напишите и объясните реакции получения этиленовых углеводородов действием спиртового раствора едкого кали на галогенпроизводные:



Назовите образующиеся углеводороды.

2.24. Напишите схемы реакции получения этиленовых углеводородов из галогенпроизводных: а*) 3-хлоргексана; б) 2-хлорпентана; в) 3-хлорпентана. В каком случае следует ожидать образования смеси изомерных этиленовых углеводородов и почему? Назовите образующиеся углеводороды.

2.25. Напишите и объясните реакции получения этиленовых углеводородов путем отщепления воды от следующих спиртов:



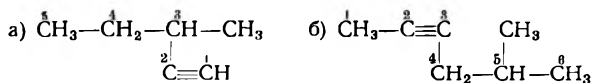
Назовите образующиеся углеводороды¹.

3. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ, ИЛИ НЕНАСЫЩЕННЫЕ, УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА АЦЕТИЛЕНА (АЛКИНЫ)

Изомерия и номенклатура

Примеры образования названий

Рассмотрим, как образуются названия следующих соединений:



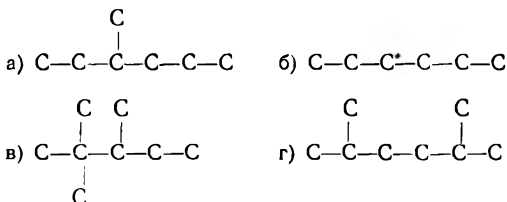
По международной заместительной номенклатуре в качестве главной выбирают самую длинную наиболее разветвленную цепь, включающую тройную связь; нумерация — со стороны тройной связи. Название главной цепи образуется заменой окончания -ан в названии соответствующего нормального алкана окончанием -ин. Положение тройной связи обозначается номером перед названием главной цепи. Для приведенных выше соединений получаем названия: а) 3-метил-1-пентин; б) 5-метил-2-гексин.

По рациональной номенклатуре в формуле выделяют группировку $-\text{C}\equiv\text{C}-$, принимая ее за ацетилен; в остальном так же, как для предельных и этиленовых углеводородов (обозначения *симм*- и *несимм*- не требуются). Так, в нашем примере: а) *атор*-бутил-ацетилен; б) метил-изобутил-ацетилен.

¹ О протекании этих реакций при применении концентрированной серной кислоты см. 6.13 и 6.15.

3.1. Выведите все изомерные ацетиленовые углеводороды состава: а*) C_5H_8 ; б) C_4H_6 . Назовите их по заместительной и рациональной номенклатурам. Сопоставьте число изомеров «а» и «б» с числом изомеров этиленовых углеводородов, содержащих такое же количество атомов углерода (см. 2.1). В каком случае число изомеров меньше? Почему? Напишите развернутую структурную формулу одного из ацетиленовых углеводородов, изображая связи электронными парами. Объясните электронное строение тройной связи.

3.2. Выведите и сопоставьте формулы всех этиленовых и ацетиленовых углеводородов с углеродными скелетами:



Назовите ацетиленовые углеводороды по заместительной номенклатуре.

3.3. Напишите формулы углеводородов и назовите их по рациональной номенклатуре: а*) 4,4-диметил-2-пентин; б) 3-метил-1-пентин; в) 2,6-диметил-3-гептин; г) 2,2,5,5-тетраметил-3-гексин.

3.4. Напишите формулы углеводородов и назовите их по заместительной номенклатуре: а*) этил-пропил-ацетилен; б) метил-изопропил-ацетилен; в) этил-изобутил-ацетилен; г) ди-*втор*-бутил-ацетилен; д) *трет*-изоамил-ацетилен; е) ди-*втор*-изоамил-ацетилен.

Х и м и ч е с к и е с в о й с т в а

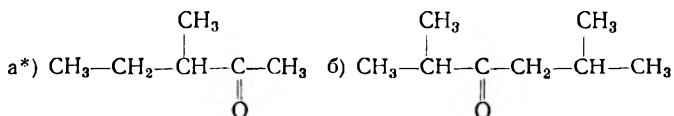
3.5. Напишите схемы реакций ступенчатого гидрирования углеводородов: а*) изопропилацетилена; б) 2,5-диметил-3-гексина; в) ди-*втор*-бутилацетилена. Назовите образующиеся углеводороды.

3.6. Напишите, как протекают реакции действия: а*) брома на этилацетилен; б) хлора на 2-бутин; в) брома на диизопропилацетилен. Назовите образующиеся галогенпроизводные по заместительной номенклатуре. Какая из этих реакций используется как качественная на краткую связь?

3.7. Напишите и объясните реакции ступенчатого присоединения при действии: а*) хлористого водорода на *трет*-изобутилацетилен; б) бромистого водорода на 3-метил-1-бутин; в) иодистого водорода на 3-гексин. Назовите образующиеся галогенпроизводные.

3.8. Напишите и объясните реакции гидратации ацетиленовых углеводов (реакция М. Г. Кучерова), взяв в качестве исходных следующие соединения: а) ацетилен; б*) 1-бутин; в) 4,4-диметил-1-пентин; г) изопропилацетилен. К каким классам соединений относятся образующиеся вещества?

3.9. Из каких ацетиленовых углеводов по реакции Кучерова могут быть получены соединения:



Назовите исходные углеводороды. Напишите уравнения реакций.

3.10. Напишите уравнения реакций образования ацетиленидов при действии на ацетилен: а) аммиачного раствора оксида серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$; б) металлического натрия; в) аммиачного раствора полухлористой меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

3.11. Какие из перечисленных ниже углеводородов способны образовывать ацетилениды: а*) бутилацетилен; б) диэтилацетилен; в) 4-метил-1-пентин; г*) 4-метил-2-пентин? Напишите соответствующие реакции с аммиачным раствором оксида серебра.

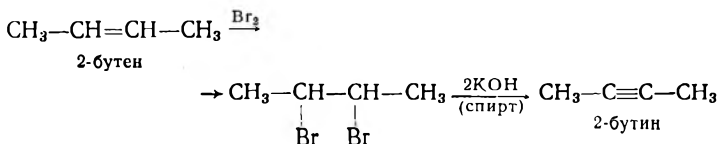
С п о с о б ы п о л у ч е н и я

3.12. Напишите и объясните реакции получения ацетиленовых углеводов из следующих галогенпроизводных действием спиртового раствора щелочи: а*) 1,1-дибромбутана; б) 1,2-дихлор-4-метилпентана; в) 3,3-дибром-2,2-диметилпентана; г) 3,4-дииодгексана; д) 1,2-дихлор-3,4-диметилпентана. Назовите образующиеся углеводороды.

3.13. Напишите уравнения реакций получения ацетиленовых углеводов из следующих галогенпроизводных: а*) 2,2,3,3-тетрахлорпентана; б) 1,1,2,2-тетрабром-

бутана; в) 3,3,4,4-тетрахлоргексана. Назовите образующиеся углеводороды.

3.14. Ацетиленовые углеводороды могут быть получены из этиленовых путем присоединения к последним галогенов с последующим отщеплением галогеноводорода от образовавшегося дигалогенпроизводного. Например:



Какие из приведенных ниже этиленовых углеводородов могут быть использованы для получения ацетиленовых углеводородов по этому методу: а*) 4-метил-2-пентен; б*) 2-метил-2-пентен; в) *симм*-диизопропилэтилен; г) 2-метил-1-гексен. Напишите схемы реакций.

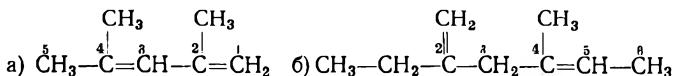
3.15. Напишите схемы реакций получения ацетиленовых углеводородов взаимодействием галогеналкилов с ацетиленидами металлов: а*) бромистого пропила с моноватриевым ацетиленидом $\text{CH}\equiv\text{CNa}$; б) 1-иод-3-метилбутана с $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CNa}$; в) бромистого изобутила с натриевым ацетиленидом изопропилацетилена.

4. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАДИЕНЫ)

Изомерия и номенклатура

Примеры образования названий

Рассмотрим, как образуются названия следующих соединений:



По международной заместительной номенклатуре в качестве главной выбирают самую длинную цепь, включающую обе двойные связи; нумерация — с того конца цепи, к которому наиболее близка одна из двойных связей. Название главной цепи образуется заменой окончания -ан в названии соответствующего нормального алкана окончанием -адиен. Положение двойных связей обозначается номерами перед названием главной цепи. Так, в нашем примере: а) 2,4-диметил-1,3-пентадиен; б) 4-метил-2-этил-1,4-гексадиен.

4.1. Напишите формулы всех изомерных диеновых углеводородов состава C_5H_8 с нормальной цепью (их четыре). Назовите каждый изомер. Укажите, какие из этих углеводородов относятся к диенам с кумулированными, с сопряженными и с изолированными двойными связями.

4.2. Напишите формулы следующих углеводородов: а) пропадиена; б) 1,3-бутадиена; в) 2-метил-1,3-бутадиена; г) 2,4-гексадиена; д) 1,5-гексадиена; е) 2,3-диметил-1,3-бутадиена. Какие из этих соединений относятся к диенам с кумулированными, какие с сопряженными и какие с изолированными двойными связями? Отметьте соединения, являющиеся изомерами. Расставьте под формулами соответствующих углеводородов следующие названия: изопрен, аллен, дивинил, диаллил. Напишите формулы углеводородных радикалов, от которых происходят два последних названия.

Х и м и ч е с к и е с в о й с т в а

4.3. Напишите схемы реакций присоединения одной молекулы брома к диеновым углеводородам: а) 1,4-пентадиену; б*) 2-метил-1,4-пентадиену; в) 1,5-гексадиену; г) 1,4-гексадиену; д) 3,3-диметил-1,4-пентадиену. В каких случаях и почему образуется смесь двух дибромпроизводных? Назовите все продукты присоединения одной молекулы брома.

4.4. Для каждого из приведенных в 4.3 углеводородов напишите реакции ступенчатого гидрирования (последовательного присоединения двух, а потом еще двух атомов водорода). Назовите по заместительной номенклатуре все образующиеся этиленовые, а затем предельные углеводороды.

4.5. Напишите схемы реакций, протекающих при присоединении одной молекулы хлора к 1,3-бутадиену. Назовите образующиеся дихлорпроизводные. Образование какого из них и почему характерно для соединений типа 1,3-бутадиена? Какая из реакций называется 1,4-присоединением и какая 1,2-присоединением? Какое соединение получается при действии на каждое из образовавшихся дихлорпроизводных еще одной молекулы хлора?

4.6. Образование каких дибромпроизводных возможно при действии одной молекулы брома: а*) на изопрен;

б) на 2,3-диметил-1,3-бутадиен? Напишите и объясните схемы реакций. Назовите соединения.

4.7. Напишите схемы реакций, протекающих по типу 1,4-присоединения при действии одной молекулы брома на углеводороды: а*) 1,3-пентадиен; б) 2,4-гексадиен; в) 2-метил-2,4-пентадиен. Назовите образующиеся бромпроизводные.

4.8*. Гидрирование диенов газообразным водородом в присутствии платинового катализатора протекает как 1,4-присоединение и как 1,2-присоединение. Напишите уравнения реакций присоединения в этих условиях одной молекулы H_2 к изопрену с образованием всех возможных этиленовых углеводородов. Назовите эти углеводороды.

4.9*. Напишите и объясните реакции последовательного гидрирования водородом «в момент выделения» (считая, что оно протекает по типу 1,4-присоединения) для углеводородов, приведенных в 4.7. Назовите образующиеся этиленовые и предельные углеводороды.

4.10. Напишите схемы полимеризации по типу 1,4-присоединения для следующих диеновых углеводородов: а*) изопрена; б) 2,3-диметил-1,3-бутадиена; в) 1,3-пентадиена. Обозначьте в полимерных цепях звенья исходных мономеров.

Δ 4.11. Напишите формулы, выражающие различия в пространственном строении *цис*- и *транс*-полимеров: а*) поли-1,3-бутадиена; б) полиизопрена. Как влияет пространственное строение на физико-механические свойства полимера (объясните на примере натурального каучука и гуттаперчи)?

Δ 4.12*. Напишите схему строения полибутадиена, получающегося при полимеризации 1,3-бутадиена, принимая, что в полимере чередуются звенья, образовавшиеся в результате 1,4-присоединения, и звенья, образовавшиеся в результате 1,2-присоединения.

С п о с о б ы п о л у ч е н и я

4.13. Напишите уравнения реакции получения диеновых углеводородов дегидрированием: а) бутана; б) 2-метилбутана; в) 2,3-диметилбутана. Назовите промежуточные и конечные продукты.

4.14. Напишите уравнения реакций получения диеновых углеводородов действием спиртового раствора

щелочи: а) на 1,4-дихлорбутан; б) на 1,5-дибром-4-метилгексан. Назовите образующиеся алкадиены.

4.15. Какой диеновый углеводород должен получить преимущественно при действии спиртового раствора щелочи: а*) на 1,4-дибромгексан; б) на 3,6-дихлороктан. Объясните реакции. Назовите образующиеся алкадиены.

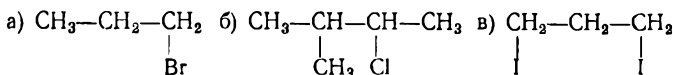
5. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Изомерия и номенклатура

Примеры образования названий

Рассмотрим, как образуются названия следующих соединений



По радикалам (галогеналкилы и др.) к названию радикалов добавляется прилагательное, образованное из названия галогена. Для приведенных выше соединений получаем названия: а) бромистый пропил; б) хлористый *втор*-изоамил; в) иодистый триметилен.

По международной радикально-функциональной номенклатуре к названию радикала добавляется название функционального класса — хлорид, бромид, иодид или фторид. Так, в нашем примере: а) пропилбромид; б) *втор*-изоамилхлорид; в) триметилендиодид.

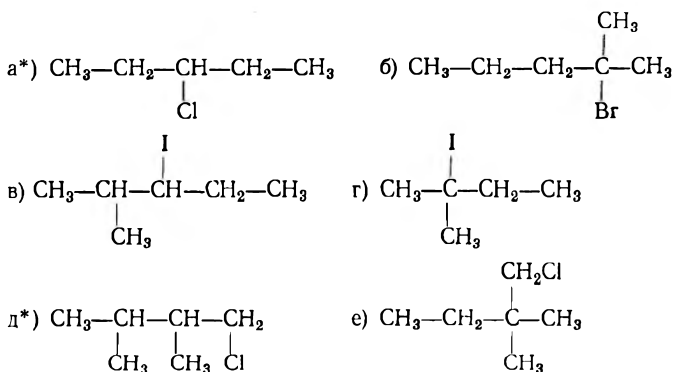
По международной заместительной номенклатуре выбирается самая длинная цепь, включающая атомы углерода, несущие галоген; нумерация — с того конца цепи, к которому ближе галоген. Для нашего примера получаем: а) 1-бромпропан; б) 2-хлор-3-метилбутан; в) 1,3-диiodпропан.

5.1. Напишите формулы: а) монобромпроизводного метана; б) монохлорпроизводного этана. Назовите их как галогеналкилы, по радикально-функциональной и по заместительной номенклатурам.

5.2. Выведите формулы всех изомеров: а) $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$; б) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$. Назовите их как галогеналкилы, по радикально-функциональной и по заместительной номенклатурам. Обозначьте изомеры по положению галогена и изомеры по углеродному скелету.

5.3. Назовите следующие галогенпроизводные по заместительной номенклатуре и укажите, какие из них

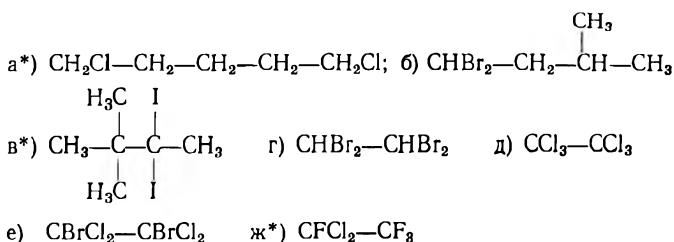
относятся к первичным, вторичным и третичным галоген-алкилам:



5.4. Напишите формулы: а*) 1-иод-пропана; б) 1-бром-3-метил-бутана; в) 2-бром-3,3-диметил-гексана; г) 1-иод-2,3-диметил-бутана; д*) 2-хлор-2,3,4-триметил-гептана; е) метил-этил-бром-метана; ж) метил-дизопропил-хлор-метана. Какие из них являются первичными, вторичными и третичными галогеналкилами?

5.5. Выведите формулы всех изомерных дигалоген-производных: а*) $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ (девять изомеров); б) $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$; в) $\text{C}_3\text{H}_6\text{I}_2$. Назовите их по заместительной номенклатуре.

5.6. Назовите по заместительной номенклатуре следующие полигалогенпроизводные:



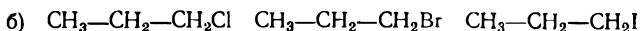
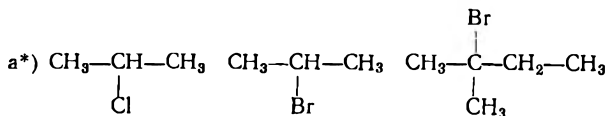
Х и м и ч е с к и е с в о й с т в а

5.7. Напишите схемы реакций гидролиза при действии водного раствора щелочи на моногалогенпроизводные: а*) 1-хлор-3-метилбутан; б) 2-бром-3-метилгексан; в) 3-хлор-2,5-диметилгептан; г) *трет*-изобутилбромид. К какому классу относятся образующиеся соединения?

5.8. Напишите схемы реакций щелочного гидролиза дигалогенпроизводных: а*) 1,4-дибром-2-метилбутана; б) 1,3-дихлор-2,2-диметилпропана. К какому классу относятся продукты реакции?

5.9. О действии водного раствора щелочи на дигалогенпроизводные с атомами галогена при одном атоме углерода см. 7.37.

5.10. Учитывая природу галогена и положение его атома в молекуле, укажите, какие из галогенпроизводных будут быстрее реагировать с водным раствором щелочи:



5.11. Взаимодействие галогенпроизводных с металлическим натрием см. 1.17—1.20; со спиртовым раствором щелочи см. 2.23, 2.24, 3.12, 4.14, 4.15.

5.12. О взаимодействии галогеналкилов с аммиаком см. 12.20, 12.21, с аминами см. 12.9.

С п о с о б ы п о л у ч е н и я

5.13. Получение галогенпроизводных прямым галогенированием предельных углеводородов см. 1.10, 1.11.

5.14. Получение моногалогенпроизводных из этиленовых углеводородов см. 2.11, 2.12; из спиртов 6.8, 6.9.

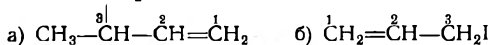
5.15. Реакции получения дигалогенпроизводных и других полигалогенпроизводных из этиленовых, ацетиленовых и диеновых углеводородов см. 2.10, 3.6, 3.7 и 4.3; из спиртов см. 6.32; из альдегидов и кетонов см. 7.27.

ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

И з о м е р и я и н о м е н к л а т у р а

Примеры образования названий

Рассмотрим, как образуются названия следующих соединений:



По международной заместительной номенклатуре выбирают самую длинную цепь, включающую кратную связь и галоген. Если есть выбор, нумерацию начинают с того конца цепи, к которому ближе кратная связь¹. Для приведенных выше соединений получаем названия: а) 4-хлор-3-метил-1-бутен; б) 3-иод-1-пропен; в) 5-бром-1,3-пентадиен.

По международной радикально-функциональной номенклатуре (для соединений с относительно простыми непредельными радикалами) в нашем примере получаем: б) аллил-йодид (или йодистый аллил).

5.16. Выведите формулы монобромпроизводных: а) этилена; б*) пропилена; в) 3-гексена. Назовите их по заместительной номенклатуре. Какое из них называется бромистым винилом и какое — бромистым аллилом?

5.17. Выведите изомеры C_4H_7Cl (8 изомеров). Назовите их по заместительной номенклатуре.

5.18. Напишите формулы: а*) 5-бром-4-метил-1-пентена; б) 2-хлор-3-метил-1-гептена; в*) 2-хлор-1,3-бутадиена; г) 5-иод-1,3-пентадиена. Какое из этих соединений называется хлоропреном?

Химические свойства

5.19. Какие из приведенных ниже галогенпроизводных легко подвергаются гидролизу в водном растворе щелочи: а*) 2-хлор-1-бутен; б*) 3-хлор-1-бутен; в) 4-бром-1-бутен; г) 4-иод-4-метил-1-пентен; д) 6-бром-4-метил-1-гексен. Напишите формулы галогенпроизводных и соответствующие реакции для тех из них, которые подвергаются гидролизу.

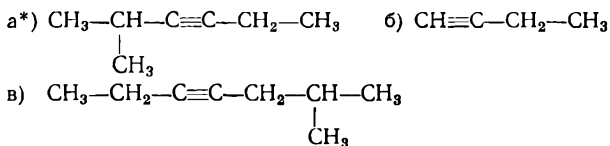
5.20. Напишите схемы реакций полимеризации: а) хлористого винила; б) 2-хлор-1,3-бутадиена (хлоропрена). Как называются образующиеся полимеры?

Способы получения

5.21. Напишите уравнения реакций получения хлористого винила, исходя: а*) из этилена; б) из ацетилена.

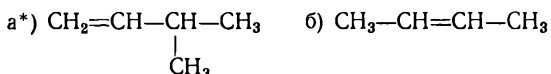
¹ По Правилам ИЮПАК, при выборе начала нумерации цепи приоритет в обозначении меньшими номерами имеют группировки, обозначаемые в названиях окончаниями. Так как наличие кратных связей обозначают окончаниями -ен, -адиен, -ин, а наличие галогенов — приставками хлор-, бром- и т. д., наименьшие номера должны получить кратные связи.

5.22. Какие монобромпроизводные этиленовых углеводородов могут быть получены из следующих соединений:



Напишите и объясните реакции. Назовите исходные углеводороды и образующиеся галогенпроизводные.

5.23. Какие непредельные моногалогенпроизводные можно получить из нижеследующих этиленовых углеводородов путем присоединения хлора и последующего отщепления одной молекулы хлористого водорода:



Назовите по заместительной номенклатуре исходные углеводороды и образующиеся галогенпроизводные.

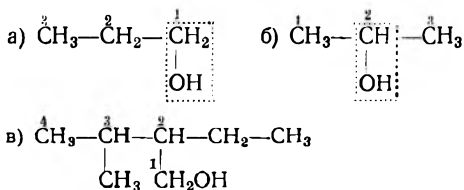
6. СПИРТЫ И ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Изомерия и номенклатура

Примеры образования названий

Рассмотрим, как образуются названия следующих соединений:



По международной радикально-функциональной номенклатуре из названия радикала, соединенного с OH, образуют прилагательное к слову «спирт». Для приведенных выше соединений получаем названия: а) пропиловый спирт; б) втор-пропиловый (или изопропиловый) спирт; в) один из гептиловых спиртов — $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{OH}$ изостроения (однозначное название для данного изомера по этой номенклатуре невозможно).

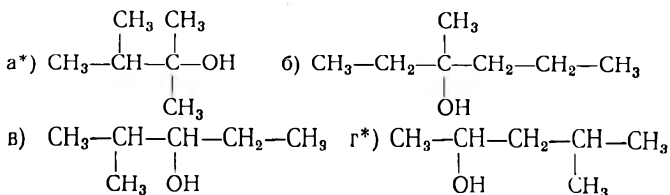
По международной заместительной номенклатуре выбирают главную цепь: она должна быть наиболее длинной и наиболее разветвленной, включающей углерод с группой OH. Название главной цепи образуется из названия соответствующего нормального алкана добавлением окончания -ол (указывает на наличие одной группы OH); нумерация — с того конца цепи, к которому ближе углерод с группой OH; положение этой группы указывается номером несущего ее углерода перед названием главной цепи. Так, в нашем примере: а) 1-пропанол; б) 2-пропанол; в) 3-метил-2-этил-1-бутанол.

По рациональной номенклатуре в формуле выбирают группировку >C—OH (в приведенных формулах она обведена пунктиром). Название спирта составляют из названий соединений с этой группировкой радикалов и слова «карбинол» (старое тривиальное название простейшего спирта CH_3OH). Так, в нашем примере: а) этил-карбинол; б) диметил-карбинол; в) по этой номенклатуре соединение назвать невозможно из-за сложности радикала.

6.1. Выведите формулы изомерных спиртов $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (4 изомера). Назовите их: а) по радикально-функциональной номенклатуре; б) по заместительной номенклатуре; в) по рациональной номенклатуре. Укажите первичные, вторичный, третичный спирты.

6.2*. Выведите формулы изомерных спиртов $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (8 изомеров). Укажите первичные, вторичные, третичный спирты. Назовите их: а) по заместительной номенклатуре; б) по рациональной номенклатуре.

6.3. Назовите следующие спирты по заместительной и рациональной номенклатурам:



Какие из них первичные, вторичные, третичные?

6.4. Напишите упрощенные структурные формулы спиртов: а*) метил-этил-изопропил-карбинола; б) ди-втор-бутил-карбинола; в) метил-диизопропил-карбинола; г) пропил-изобутил-карбинола; д) изопропил-изобутил-карбинола; е) втор-бутил-трет-изобутил-карбинола. Назовите по заместительной номенклатуре.

6.5. Напишите упрощенные структурные формулы и назовите по рациональной номенклатуре: а*) 2-метил-

3-гексанол; б) 3-метил-2-пентанол; в) 3-этил-3-гексанол; Δ г) 2,2,3,4-тетраметил-3-пентанол; Δ д) 2,2,3,4,4-пентаметил-3-гексанол.

Х и м и ч е с к и е с в о й с т в а

6.6. Напишите уравнения реакций образования алко-голятов при взаимодействии пропилового спирта: а) с натрием; б*) с кальцием; в) с магнием; г) с алюминием. Напишите уравнения аналогичных реакций для изо-пропилового спирта. Назовите полученные соедине-ния.

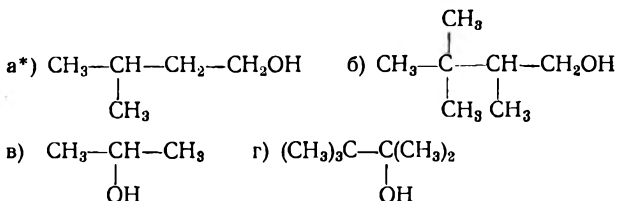
6.7. Напишите уравнения реакций получения и гид-ролиза: а*) натриевого алкоголята 2-метил-1-пропанола; б) бутилата натрия; в) изопропилата калия; г) метилата магния. Назовите образующиеся соединения.

6.8. Напишите схему реакций, протекающих при действии концентрированной соляной кислоты (в при-сутствии хлорида цинка): а*) на изопропиловый спирт; б) на бутиловый спирт; в) на 2-пентанол; г) на диметил-пропилкарбинол. Назовите полученные соединения.

6.9. Напишите уравнения реакций: а*) пропилового спирта с пентахлоридом фосфора; б*) этилового спирта с трихлоридом фосфора; в) 3-метил-1-бутанола с трибро-мидом фосфора; г) диметилэтилкарбинола с PCl_5 ; д) про-пилизопропилкарбинола с PBr_3 .

6.10. Образование сложных эфиров при взаимодей-ствии спиртов с карбоновыми кислотами см. 8.11—8.14.

6.11. Напишите уравнения реакций образования сложных эфиров при действии азотной кислоты на сле-дующие спирты:



Назовите исходные спирты и образующиеся соедине-ния.

6.12. Напишите уравнения реакций образования алкилсерных кислот при действии серной кислоты на следующие спирты: а) этанол; б*) 2-метил-1-пропанол; в) 1-бутанол. Назовите образующиеся алкилсерные кислоты.

6.13. Какие превращения претерпевает изопропилсерная кислота, если ее: а*) нагревать; б*) нагревать с водой; в*) нагревать с избытком изопропилового спирта. Назовите образующиеся соединения. Напишите аналогичные реакции с *втор*-бутилсерной кислотой.

6.14. Напишите схемы реакций внутримолекулярной дегидратации спиртов: а) этилового; б) пропилового; в) изопропилового; г) 3-метил-1-бутанола; д*) 3-метил-2-бутанола; е) 2-метил-2-бутанола; ж) 3-гексанола. Укажите условия протекания реакций. Назовите образующиеся соединения (ср. 2.25).

6.15*. Напишите, как протекают указанные в 6.14 реакции внутримолекулярной дегидратации спиртов, если в качестве дегидратирующего средства применяется концентрированная серная кислота. Назовите промежуточные соединения.

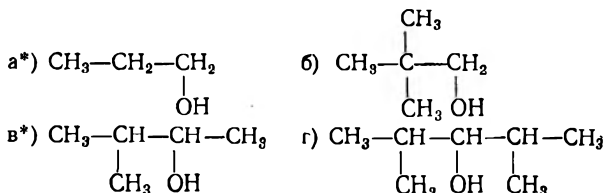
6.16. Напишите схемы реакций межмолекулярной дегидратации, протекающих при пропускании над катализатором (Al_2O_3 , ThO_2 и др.) спиртов: а*) изопропилового; б) этилового; в) изобутилового. Какие соединения образуются?

6.17. Напишите схему последовательных реакций получения простых эфиров из указанных в 6.16 спиртов, если процесс происходит с участием концентрированной серной кислоты (ср. ответы 6.43, 6.44).

6.18. Напишите формулы: а*) 1-пропанола; б*) 2-бутанола; в*) 2-метил-2-бутанола; г) 3-метил-2-бутанола; д) 3-метил-1-бутанола; е) этанола; ж) триметилкарбинола. Как эти спирты относятся к действию окислителей? Какие из них окисляются трудно? Напишите вначале схемы реакций окисления представленных здесь первичных, а затем вторичных спиртов. Что представляют собой в каждом случае продукты окисления?

6.19. Какие соединения могут образоваться в результате распада углеродной цепи при окислении следующих третичных спиртов: а*) 2-метил-2-бутанола; б) триэтилкарбинола; в) 2,3-диметил-3-пентанола. Напишите схемы реакций.

6.20. Напишите уравнения реакций каталитического дегидрирования спиртов:

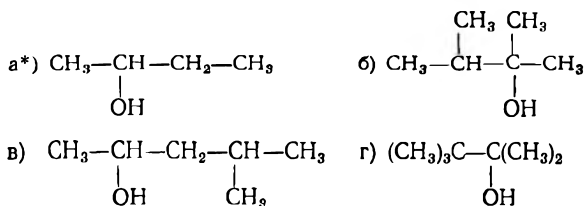


В каких условиях протекают эти реакции? Назовите исходные спирты и укажите в каждом случае, к какому классу соединений относится продукт дегидрирования.

С п о с о б ы п о л у ч е н и я

6.21. Напишите и объясните реакции получения спиртов путем гидратации этиленовых углеводородов: а*) изобутилена; б) 2-метил-2-пентена; в) 4-метил-2-пентена; г*) *симм*-метилэтилэтилена. Назовите образующиеся спирты (см. 2.14, 2.15).

6.22. Из каких этиленовых углеводородов путем гидратации могут быть получены следующие спирты:



Напишите и объясните реакции. Назовите исходные углеводороды и получаемые спирты.

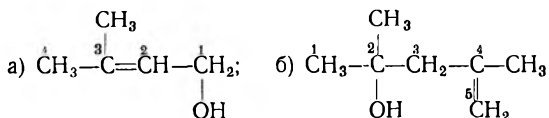
6.23. Какие спирты образуются при действии водного раствора щелочи на галогеналкилы (ср. 5.7): а*) 1-хлор-3-метилбутан; б) 1-бром-2,2-диметилгексан; в) 2-иод-3,3-диметилгептан; г) иодистый изопропил. Напишите схемы реакций. Назовите спирты.

6.24. Получение спиртов из альдегидов и кетонов (см 7.14—7.17).

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ СПИРТЫ

Примеры образования названий

Рассмотрим, как образуются названия следующих соединений:



По международной заместительной номенклатуре в качестве главной должна быть выбрана наиболее длинная, наиболее разветвленная цепь, включающая и кратную связь и атомы углерода с группой OH; начало нумерации — со стороны группы OH. Цифра, указывающая положение этой группы, ставится перед окончанием -ол; в остальном — как для непредельных углеводов. Для приведенных выше соединений получаем названия: а) 3-метил-2-бутен-1-ол; б) 2,4-диметил-4-пентен-2-ол.

6.25. Напишите упрощенные структурные формулы спиртов: а) винилового спирта; б) 1-пропен-2-ол; в) 2-пропен-1-ол; г*) 2-пентен-2-ол. Какой из них устойчив и может быть получен в свободном виде? Как он иначе называется? Почему не существуют в свободном виде три других спирта? Что с ними происходит в момент образования (напишите схемы превращений)? В чем заключается правило Эльтекова?

6.26. Выведите формулы изомерных непредельных спиртов $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (8 изомеров). Назовите их по заместительной номенклатуре. Какие из них не существуют в свободном виде? Напишите для каждого такого спирта схему изомеризации.

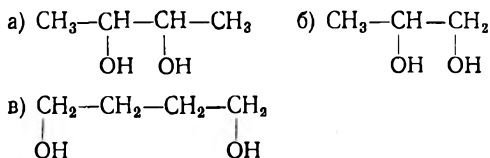
Δ 6.27. Напишите для аллилового спирта следующие уравнения реакций: а) действие металлического натрия; б) окисление спиртовой группы; в) каталитическое гидрирование по двойной связи; г) присоединение брома; д) осторожное окисление по двойной связи (действием KMnO_4 в щелочной среде). Назовите образующиеся соединения.

МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Изомерия и номенклатура

Примеры образования названий

Рассмотрим, как образуются названия следующих соединений:



По международной заместительной номенклатуре в качестве главной должна быть выбрана самая длинная цепь, несущая наибольшее число групп ОН. Наличие двух групп ОН обозначается окончанием -диол, трех — -триол, четырех — -тетрол и т. д., добавляемым к названию соответствующего главной цепи нормального алкана. Цифры, указывающие положение этих групп, ставятся перед названием главной цепи. Для приведенных выше соединений получаем названия: а) 2,3-бутандиол; б) 1,2-пропандиол; 1,4-бутандиол.

По международной радикально-функциональной номенклатуре (применение ее ограничено) обычно называют двухатомные спирты, в которых группы ОН соединены с двухвалентным радикалом, для которого принято определенное (не вызывающее разночтения) название; к последнему добавляется слово «гликоль».

Так, в нашем примере: б) пропиленгликоль; в) тетраметиленгликоль.

6.28. Напишите формулы следующих двухатомных спиртов: а) метандиол; б) 1,2-этандиол (этиленгликоль); в*) 1,1-этандиол; г) 1,3-пропандиол; д) 1,1-пропандиол; е*) 2,2-пропандиол; ж) 2,3-диметил-2,3-бутандиол; з) 1,5-пентандиол. Какие из них неустойчивы и в свободном виде не существуют? Что с ними происходит в момент образования? Напишите схемы превращений.

6.29. Напишите формулы следующих трехатомных спиртов: а) 1,2,3-пропантриол; б*) 1,1,1-пропантриол. Какое из этих соединений является простейшим глицерином? Существует ли в свободном виде второе соединение?

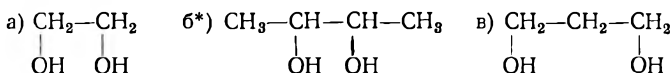
6.30. Напишите формулы следующих многоатомных спиртов: а) 1,2,3,4-бутантетрол; б) пентит, в) гексит.

Химические свойства

6.31. Напишите схемы реакций образования полных и неполных натриевых алколятов (гликолятов) следующих спиртов:

а*) этиленгликоля; б) 1,2-бутандиола; в) 2,3-пентандиола.

6.32. Напишите схемы реакций последовательного замещения гидроксильных на галоген при действии пентахлорида фосфора PCl_5 на спирты:



Назовите образующиеся соединения по заместительной номенклатуре.

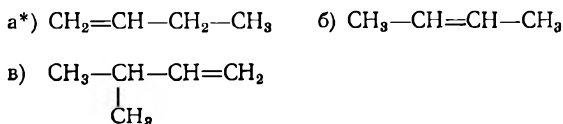
6.33. Напишите схемы реакций последовательного окисления спиртовых групп в соединениях: а*) 1,3-пропандиол; б) 2,3-бутандиол; в) 2-метил-1,3-бутандиол.

6.34. Какие соединения образуются при взаимодействии глицерина с одной, двумя и тремя молекулами азотной кислоты? Напишите реакции. Какое применение находит продукт, образующийся при действии на глицерин избытка азотной кислоты?

Способы получения

6.35. Напишите уравнения реакций получения перечисленных ниже гликолей путем гидролиза соответствующих галогенпроизводных (ср. 5.8): а) 1,3-пропандиола; б) 2-метил-1,4-бутандиола. Назовите исходные галогенпроизводные.

6.36. Как можно получить гликоли из углеводов:



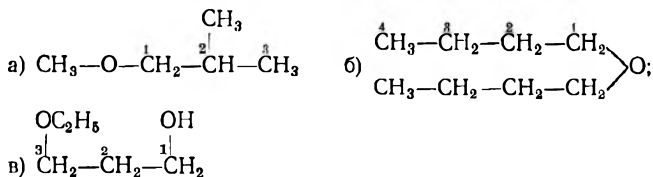
Напишите схемы реакций. Назовите гликоли и исходные углеводороды.

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Изомерия и номенклатура

Примеры образования названий

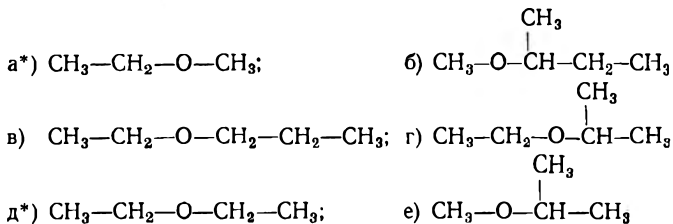
Рассмотрим, как образуются названия следующих соединений:



По международной радикально-функциональной номенклатуре названия составляются из названий, соединенных кислородом радикалов и слова «эфир». Для приведенных выше соединений получаем названия: а) метил-изобутиловый эфир; б) дибутиловый (или бутиловый) эфир; в) моноэтиловый эфир триметиленгликоля.

Международная заместительная номенклатура обычно используется в тех случаях, когда составление радикально-функциональных названий затруднено сложностью радикалов. Один из радикалов принимается за основу (в случае смешанных эфиров — радикал с большим числом С-атомов, с более сложной структурой); остальная часть молекулы $\text{R}-\text{O}-$ рассматривается как замещающая алкокси-группа: $\text{CH}_3-\text{O}-$ метокси-, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-$ этокси-, $\text{C}_3\text{H}_7-\text{O}-$ пропокси- и т.д.; в остальном — в соответствии с общими принципами этой номенклатуры. Так, в нашем примере: а) 1-метокси-2-метил-пропан; б) 1-бутокси-бутан; в) 3-этокси-1-пропанол.

6.37. Назовите по радикально-функциональной и по заместительной номенклатурам следующие простые эфиры:



Какие из них являются изомерными? Напишите для каждого эмпирическую формулу.

6.38. Выведите формулы всех простых эфиров и изомерных им спиртов $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Назовите соединения.

6.39. Напишите формулы: а*) дипропилового эфира; б) этилбутилового эфира; в*) этил-*трет*-изобутилового эфира; г) ди-*втор*-бутилового эфира. Какие из них называются смешанными простыми эфирами? Назовите все эфиры по заместительной номенклатуре.

6.40. Напишите формулы: а*) этилвинилового эфира; б) метилвинилового эфира; в) пропиаллилового эфира.

6.41. Выведите формулы всех возможных: а*) метиловых эфиров глицерина; б) этиловых эфиров этиленгликоля. Назовите соединения.

Х и м и ч е с к и е с в о й с т в а

6.42*. В 6.38 требовалось вывести все изомерные спирты и простые эфиры $C_4H_{10}O$. При помощи каких реакций можно отличить простой эфир от изомерного ему спирта?

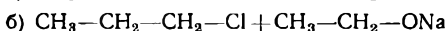
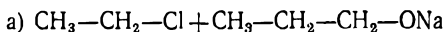
С п о с о б ы п о л у ч е н и я

6.43. Напишите схемы реакций получения приведенных ниже простых эфиров при действии на соответствующие спирты концентрированной серной кислоты: а*) диизобутилового; б) диэтилового; в) дипропилового. Назовите исходные спирты (ср. 6.16—6.17).

6.44. Напишите возможные уравнения реакций получения из соответствующих спиртов при действии концентрированной серной кислоты смешанных простых эфиров: а) метилэтилового; б*) этил-*втор*-бутилового; в) пропилизопропилового. Назовите исходные спирты и промежуточно образующиеся соединения.

6.45. Какие соединения получаются при взаимодействии: а*) пропилата натрия с хлористым пропилом; б) этилата натрия с 2-бромпропаном; в) иодистого изобутила с метилатом натрия. Напишите уравнения реакций.

6.46. Напишите уравнения реакций получения простого эфира исходя из следующих соединений:



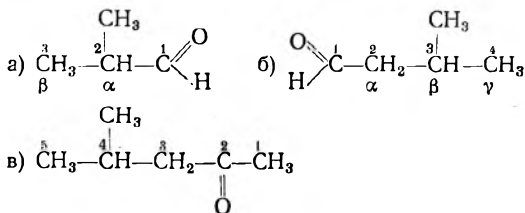
Назовите исходные соединения. Какой простой эфир образуется в обоих случаях? Назовите его.

7. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Изомерия и номенклатура

Примеры образования названий

Рассмотрим, как образуются названия следующих соединений:



Тривиальные названия применяются главным образом для альдегидов; происходят от тривиальных названий карбоновых кислот с таким же углеродным скелетом (международные — от латинских названий кислот). Для приведенных выше соединений: а) изомасляный альдегид (изобутиральдегид); б) изовалериановый альдегид (изовалеральдегид).

По международной заместительной номенклатуре в качестве главной выбирается самая длинная, наиболее разветвленная цепь, включающая углерод карбонильной—альдегидной ($-\text{CH}=\text{O}$) или кетонной ($>\text{C}=\text{O}$) группы, со стороны которой начинается нумерация цепи. Наличие альдегидной группы обозначается окончанием -ал, а кетонной -он, добавляемым к названию соответствующего главной цепи нормального алкана. Номер углерода альдегидной группы в названии не указывается (так как она всегда на начальном конце цепи и обозначается цифрой 1, что подразумевается); номер углерода кетонной группы ставится перед названием главной цепи. Так, в нашем примере: а) 2-метилпропанал; б) 3-метилбутанал; в) 4-метил-2-пентанон.

Международная радикально-функциональная номенклатура применяется только для кетон; названия образуются из названий радикалов, соединенных с группой $>\text{C}=\text{O}$ и слова «кетон». Так, в нашем примере: в) метил-изобутил-кетон.

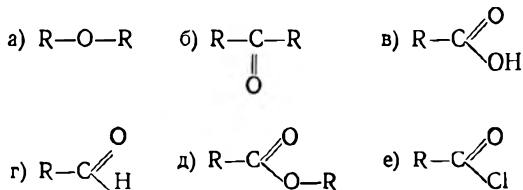
Рациональная номенклатура сохраняется преимущественно для альдегидов; по одному из способов альдегид рассматривают как замещенный алкильными радикалами уксусный

альдегид; в формуле выбирают группировку $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \quad \text{H} \end{array}$. Так, в на-

шем примере: а) диметилуксусный альдегид; б) изопропил-уксусный альдегид. По другому способу альдегид рассматривают как замещенный радикалами альдегид нормального строения; в формуле выбирают самую длинную цепь, включающую альдегидную группу, и обозначают ее тривиальным названием нормального альдегида. Положение боковых радикалов (заместителей) в этой цепи указы-

вается греческими буквами: буквой α всегда обозначается углерод, соседний с альдегидным. Так, а) α -метил-пропионовый альдегид; б) β -метил-масляный альдегид.

7.1. Какие из написанных ниже общих формул относятся к альдегидам и кетонам:



7.2. Напишите формулы: а) муравьиного альдегида (формальдегида); б) уксусного альдегида (ацетальдегида) в) пропионового альдегида; г) ацетона. Назовите их по заместительной номенклатуре.

7.3. Выведите формулы всех изомерных альдегидов и кетонов: а*) C_4H_8O ; б) $C_5H_{10}O$. Назовите все соединения по заместительной номенклатуре, кроме того, альдегиды по рациональной, а кетоны по радикально-функциональной номенклатурам. Укажите масляный и изомасляный, валериановый и изовалериановый альдегиды.

7.4. Напишите формулы и назовите по заместительной номенклатуре: а*) диметил-этил-уксусный альдегид; б) метил-пропил-уксусный альдегид; в) метил-изопропил-уксусный альдегид; г*) β -метил-валериановый альдегид.

7.5. Напишите формулы следующих альдегидов и назовите их по рациональной номенклатуре: а) гексанал; б*) 2-метил-гексанал; в) 2,3-диметил-пентанал; г) 3,3-диметил-бутанал.

7.6. Напишите формулы следующих кетонов и назовите их по радикально-функциональной номенклатуре: а*) 4-гептанон; б) 2,4-диметил-3-пентанон; в) 2-метил-3-гексанон.

7.7. Напишите формулы и назовите по заместительной номенклатуре: а) пропил-бутил-кетон; б) бутил-изобутил-кетон; в*) изопропил-*трет*-изобутил-кетон.

7.8. Выведите формулы кетонов $C_6H_{12}O$ (6 изомеров) и назовите их по заместительной и радикально-функциональной номенклатуре.

7.9¹. Выведите формулы непредельных альдегидов и кетонов: а*) C_4H_6O ; б) C_5H_8O . Назовите их по заместительной номенклатуре. Какое из написанных соединений называется кротоновым альдегидом? Метакриловым альдегидом?

7.10¹. Напишите формулы следующих непредельных альдегидов и кетонов: а) пропенал; б) 1,5-гексадиен-3-он; в*) 2,7-диметил-2,6-октадиенал. Другие названия этих соединений: цитраль, акролеин, винилаллилкетон. Какому из соединений соответствует каждое из приведенных названий?

Химические свойства

Реакции окисления

7.11. Напишите уравнения реакций окисления аммиачным раствором оксида серебра следующих альдегидов: а*) пропионового; б) диметилуксусного; в) 2,2-диметилпентанала. К какому классу соединений относятся продукты окисления? Почему эта реакция может служить качественной реакцией на альдегиды в отличие от кетонов? Как ее называют?

7.12. Напишите схемы возможных реакций окисления с разрывом углеродной цепи: а*) диэтилкетона; б*) метилизопропилкетона; в) этилизобутилкетона; г) дипропилкетона; д) пропил-втор-бутилкетона; е) диизопропилкетона. Что представляют собой продукты окисления?

7.13. а*) Сравните действие гидроксида меди (II) (при нагревании) на пропионовый альдегид и ацетон; б) напишите реакции гидроксида меди (II) с изомерными альдегидами C_4H_8O .

Реакции присоединения по карбонильной группе и замещения карбонильного кислорода

7.14. Напишите уравнения реакций каталитического гидрирования следующих альдегидов: а*) масляного;

¹ По международной заместительной номенклатуре для наименования непредельных альдегидов и кетонов в формуле выбирают самую длинную, наиболее разветвленную цепь, включающую и кратную связь, и углерод карбонильной группы. Начало нумерации — со стороны этой группы. Номер углерода альдегидной группы (-ал) в названии не указывается, а номер углерода кетонной группы указывается цифрой перед окончанием -он; в остальном — как для непредельных углеводов.

б) метилэтилуксусного; в) 3-метилбутанала. Назовите образующиеся соединения.

7.15. Напишите уравнения реакций каталитического гидрирования следующих кетонов: а*) метилэтилкетона; б) 2-метил-3-пентанона; в) ацетона; г) диизобутилкетона; д) пропилизопропилкетона. Назовите образующиеся соединения.

7.16. Из каких альдегидов или кетонов при восстановлении могут быть получены спирты: а*) метилизопропилкарбинол; б) 1-бутанол; в) диэтилкарбинол; г) изобутилкарбинол. Напишите уравнения реакций восстановления. Назовите альдегиды и кетоны.

7.17*. Какие из четырех изомерных спиртов C_4H_9OH можно получить восстановлением соответствующих альдегидов и кетона? Напишите уравнения реакций. Какой спирт таким путем получить нельзя?

7.18. Какие соединения получаются при действии синильной кислоты: а*) на пропионовый альдегид; б) на метилэтилкетон? Назовите образующиеся соединения.

7.19*. Напишите структурную формулу соединения C_4H_8O , которое при действии синильной кислоты дает оксинитрил, а при восстановлении образует изобутиловый спирт? Напишите реакции.

7.20. Какие соединения получаются при действии: а*) этилового спирта на пропионовый альдегид; б) метилового спирта на уксусный альдегид? Назовите образующиеся соединения.

7.21. Напишите схемы реакций гидролитического расщепления: а*) диметилацетата уксусного альдегида; б) дипропилацетата формальдегида; в) диэтилацетата изовалерианового альдегида. Назовите исходные ацетали по заместительной номенклатуре. В какой среде гидролизуются ацетали? В чем их отличие в этой реакции от простых эфиров?

7.22*. Определите строение соединения состава C_3H_6O , если известно, что при каталитическом гидрировании оно присоединяет водород, а при нагревании его с гидроксидом меди (II) образуется осадок кирпично-красного цвета. Напишите все уравнения реакций.

7.23*. Определите строение соединения состава $C_5H_{10}O$, если известно, что оно не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, а при каталитическом гидрировании образует диэтилкарбинол. Напишите все уравнения реакций.

Δ 7.24. Напишите уравнения реакций действия гидроксилана NH_2OH : а) на пропионовый альдегид; б) на метилэтилкетон; в) на 2-метилпропанал. Назовите образующиеся соединения.

Δ 7.25*. Определите строение соединения состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, если известно, что оно реагирует с гидроксиланом, образуя оксим, а при каталитическом гидрировании превращается в изопропиловый спирт. Напишите уравнения реакций.

Δ 7.26. Напишите уравнения реакций действия фенилгидразина $\text{NH}_2\text{—NH—C}_6\text{H}_5$: а) на ацетон; б) на 3-метил-2-бутанон; в) на изовалериановый альдегид. Назовите образующиеся соединения.

7.27. Напишите уравнения реакций действия пентахлорида фосфора PCl_5 : а*) на пропанал; б) на бутанон; в) на пропилизопропилкетон. Назовите полученные соединения.

Реакции за счет углеводородных радикалов

7.28. Напишите, где они возможны, уравнения реакций замещения водорода при действии Cl_2 (одной молекулы): а*) на пропионовый альдегид; б) на диэтилкетон; в*) на 2,2-диметилпропанал; г) на 2,2,4-триметил-3-пентанон; д) на ди-*трет*-изобутилкетон. Как влияет карбонильная группа на течение реакций замещения в углеводородных радикалах? Назовите образующиеся соединения.

7.29. Напишите уравнения реакций: а*) бромирования акролеина; б) хлорирования кротонового альдегида; в) действия брома на 2-метил-3-бутенал. Назовите образующиеся соединения.

7.30. а) Присоединение галогеноводорода к акролеину протекает не по правилу Марковникова. Напишите уравнение реакции. Назовите продукт. Как можно объяснить течение этой реакции, учитывая поляризацию двойной связи в акролеине под влиянием карбонильной группы?

б*) Какое направление реакции должно быть преимущественным при взаимодействии бромистого водорода с кротоновым альдегидом, учитывая влияние карбонильной группы на двойную связь? Напишите уравнение реакции. Назовите образующиеся соединения.

7.31. Напишите последовательно уравнения реакций альдольной и кротоновой конденсации альдегидов:

а*) пропионового; б) масляного. Объясните каждую реакцию. Назовите образующиеся соединения ¹.

7.32. Для каких из приведенных ниже альдегидов возможны реакции альдольной и кротоновой конденсации: а) уксусный; б*) диметилуксусный; в) триметилуксусный. Напишите уравнения возможных реакций. Объясните, почему та или иная реакция невозможна. Назовите все образующиеся соединения ¹.

7.33. Напишите уравнения возможных реакций альдольной и кротоновой конденсации, протекающие в смеси двух альдегидов: а*) уксусного и пропионового; б) уксусного и масляного; в*) уксусного и триметилуксусного; г) масляного и изомасляного. Назовите полученные соединения ¹.

7.34. а*) Напишите уравнения реакций типа альдольной и типа кротоновой конденсации для ацетона. Назовите образующиеся соединения по заместительной номенклатуре ¹. б) Напишите аналогичные реакции для диэтилкетона.

С п о с о б ы п о л у ч е н и я

7.35. Напишите схемы реакций, при которых путем окисления соответствующих спиртов получают: а*) изопропилуксусный альдегид; б) метил-втор-бутилкетон; в) 2-метилбутанал. Назовите исходные спирты (ср. 6.18).

7.36. Напишите уравнения реакций получения альдегидов и кетонов, которые образуются, если подвергать дегидрированию спирты: а*) изопропиловый; б) втор-бутилкарбинол; в) 3-метил-1-бутанол; г) 3-метил-2-бутанол. Назовите образующиеся соединения (ср. 6.20).

7.37. Напишите схемы реакций образования альдегидов и кетонов при действии водного раствора щелочи на диалогенпроизводные: а*) 1,1-дихлор-2-метилбутан;

¹ В результате альдольной конденсации образуются альдоли — соединения со смешанными функциями, являющиеся одновременно альдегидами (или кетонами) и спиртами. По международной заместительной номенклатуре в названиях такого рода соединений окончанием обозначают только одну — *главную* (или *старшую*) функциональную группу, в данном случае альдегидную (-ал) или кетонную (-он); спиртовую же группу обозначают не окончанием (-ол), а приставкой окси-. Нумерация — со стороны главной группы. См. также в гл. 9 (с. 56).

б) 3,3-дихлор-2-метилпентан. Назовите образующиеся соединения.

7.38. Какие кетоны получаются, если подвергать гидратации по Кучерову: а*) диэтилацетилен; б) метилпропилацетилен; в) 2-пентин; г) 1-пентин? Напишите уравнения реакций. В каких из этих реакций и почему можно ожидать образования смеси двух кетонов (см. также 3.8 и 3.9)?

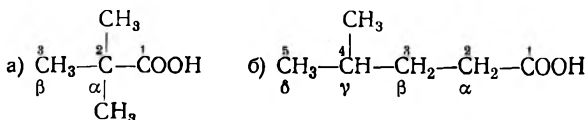
8. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ОДНООСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ

Изомерия и номенклатура

Примеры образования названий

Рассмотрим, как образуются названия следующих соединений:

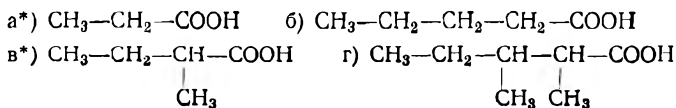


Тривиальные названия весьма употребительны (в международной терминологии, особенно для образования названий производных, используются латинские тривиальные названия кислот). Для приведенных выше соединений: а) пивалевая кислота; б) изокапроновая кислота.

По международной заместительной номенклатуре кислоты называют, образуя прилагательное от заместительного названия соответствующего по строению алкана; таким образом, для названий кислот в русском языке характерно окончание -овая кислота. В качестве главной выбирают самую длинную, наиболее разветвленную цепь, включающую углерод карбоксильной группы. При нумерации этот углерод всегда обозначается цифрой 1, которая в названии не пишется, но подразумевается. Так, в наших примерах: а) 2,2-диметил-пропановая кислота; б) 4-метил-пентановая кислота.

Рациональная номенклатура аналогична рациональной номенклатуре альдегидов: кислоты рассматривают либо как алкилзамещенную уксусную кислоту (в формуле выбирают группировку $\geq \text{C} - \text{COOH}$), либо в основу кладут тривиальное название нормальной кислоты, соответствующей самой длинной цепи с карбоксильной группой. Так, в наших примерах: а) триметил-уксусная (или α, α -диметил-пропионовая) кислота; б) изобутил-уксусная (или γ -метил-валериановая) кислота.

8.1. Назовите по заместительной номенклатуре:



Приведите тривиальные названия первых двух кислот.

8.2*. Назовите приведенные в 8.1. последние две кислоты по рациональной номенклатуре.

8.3. Напишите формулы кислот: а*) 2-метил-гексановой; б) 5-метил-гексановой; в) 2,3-диметил-пентановой; г) 3,3-диметил-пентановой. Назовите эти кислоты по рациональной номенклатуре.

8.4. Напишите формулы следующих карбоновых кислот и назовите их по заместительной номенклатуре: а*) диметил-этил-уксусная; б*) α , β , γ -триметил-валериановая; в) метил-изопропил-уксусная; г) β -метил- α -этил-масляная; д) метил-*трет*-изобутил-уксусная.

8.5. Выведите формулы всех изомерных карбоновых кислот $C_5H_{10}O_2$. Назовите их по заместительной и рациональной номенклатурам. Каково общее тривиальное название этих кислот?

8.6. Приведите тривиальные названия следующих кислот:

а) $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ б) $CH_3(CH_2)_{18}COOH$

Какие карбоновые кислоты называют высшими жирными кислотами?

Х и м и ч е с к и е с в о й с т в а

8.7. Напишите уравнения реакций между: а) пропионовой кислотой и $NaOH$; б) масляной кислотой и Na_2CO_3 ; в) валериановой кислотой и $Ca(OH)_2$; г*) изомасляной кислотой и $CaCO_3$; д) уксусной кислотой и $Al(OH)_3$.

8.8. Напишите уравнения реакций образования солей при взаимодействии с аммиаком следующих кислот: а*) капроновой; б) 2,3-диметилбутановой; в) триметилуксусной. Назовите образующиеся соли.

8.9. Напишите уравнения реакций получения: а) уксуснокислого калия; б) пропионовокислого аммония; в) бариевой соли 2,3-диметилпентановой кислоты; г*) стеариновокислого натрия; д) пальмитиновокислого кальция.

8.10. Напишите уравнения реакций действия разбавленной серной кислоты: а*) на уксуснокислый натрий; б) на пропионовокислый магний; в) на пальмитиновокислый калий.

8.11. Напишите уравнения реакций между следующими соединениями: а*) пропионовая кислота и пропиловый спирт; б) масляная кислота и изопропиловый спирт; в) 3-метилбутановая кислота и метиловый спирт; г) уксусная кислота и метилэтилкарбинол; д) изомасляная кислота и 1-бутанол. Назовите образующиеся соединения. Как называются эти реакции? Какова особенность их протекания? Каким путем можно увеличить выход продуктов таких реакций?

8.12. Напишите уравнения реакций этерификации, при которых получаются: а) уксуснопропиловый эфир; б) уксусноизопропиловый эфир; в) муравьинобутиловый эфир; г) масляноэтиловый эфир; д) пропионовоамиловый эфир; е) этилпропионат; ж*) метилацетат; з*) этилформиат. Назовите исходные соединения. Укажите условия реакций. Как иначе можно назвать получаемые соединения?

8.13. Напишите уравнения реакций между: а*) 1 молекулой этиленгликоля и 1 молекулой изомасляной кислоты; б) 1 молекулой этиленгликоля и 2 молекулами изомасляной кислоты; в) 1 молекулой 1,4-бутандиола и 1 молекулой уксусной кислоты; г) 1 молекулой 1,4-бутандиола и 2 молекулами уксусной кислоты. Назовите образующиеся соединения.

8.14. Напишите уравнения реакций этерификации, при которых получаются: а) полный уксуснокислый эфир 1,2-бутандиола; б) неполный муравьинокислый эфир 1,6-гександиола.

8.15. Напишите уравнения реакций, протекающих при нагревании с водой (в присутствии серной или соляной кислоты) сложных эфиров: а) уксуснобутилового; б) пропионовоизобутилового; в) масляноизопропилового; г) валериановопропилового; д*) пропилацетата; е) метилформиата. Как называют реакции этого типа? Назовите образующиеся соединения.

8.16. Напишите уравнения реакций, протекающих при нагревании с водным раствором едкого натра: а*) уксуснометилового эфира; б) изомасляноэтилового эфира; в) этилового эфира 2,3-диметилпентановой кислоты. Как называют реакции этого типа? Назовите образующиеся соединения.

8.17. Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии: а) уксусной кислоты с PCl_5 ; б*) пропионовой кислоты с PBr_5 ; в) масляной кислоты с PCl_5 ;

г) 3-метилбутановой кислоты с PBr_5 . Назовите образующиеся производные кислот. Что называется кислотным остатком (ацилом)?

8.18. Напишите уравнения реакций действия воды: а*) на хлорангидрид пропионовой кислоты; б) на бромангидрид масляной кислоты; в) на хлористый ацетил; г) на бромистый пропионил. Назовите образующиеся соединения.

8.19. Напишите уравнения реакций между следующими соединениями: а*) хлорангидридом масляной кислоты и метанолом; б) бромангидридом пропионовой кислоты и 1-пропанолом; в) хлорангидридом валериановой кислоты и 2-пропанолом. Назовите образующиеся соединения.

8.20. Напишите схемы образования ангидридов при отнятии воды от: а) пропионовой кислоты; б) масляной кислоты; в) капроновой кислоты; г) 3-метилбутановой кислоты; д*) смеси масляной и уксусной кислот; е) смеси пропионовой и изомасляной кислот. Назовите образующиеся ангидриды.

8.21. Напишите уравнения реакций образования ангидридов кислот, взяв в качестве исходных следующие соединения: а*) хлорангидрид уксусной кислоты и муравьинокислый калий; б) хлорангидрид пропионовой кислоты и натриевую соль этой же кислоты; в) бромангидрид изомасляной кислоты и изомаслянокислый калий; г) хлористый ацетил и ацетат натрия; д) бромистый пропионил и пропионат калия.

8.22. Напишите уравнения реакций гидролиза ангидридов: а) пропионowego; б) масляного; в) изомасляного; г) валерианowego; д*) смешанного ангидрида уксусной и пропионовой кислот; е) смешанного ангидрида масляной и валериановой кислот. Назовите образующиеся вещества.

8.23. Напишите уравнения реакций между следующими соединениями: а*) пропионовым ангидридом и метанолом; б) масляным ангидридом и этиловым спиртом; в) ацетангидридом и изопропиловым спиртом; г) валериановым ангидридом и 2-бутанолом; д) ангидридом 3-метилбутановой кислоты и 2-пропанолом. Назовите образующиеся соединения.

8.24. Напишите уравнения реакций получения амидов кислот из аммониевых солей кислот: а) пропионовой; б) масляной; в) изомасляной; г) капроновой; д) метилэтилуксусной. Назовите образующиеся амиды.

8.25. Напишите уравнения реакций получения амидов кислот при действии аммиака: а*) на хлорангидрид пропионовой кислоты; б) на бромангидрид масляной кислоты; в) на хлористый ацетил; г) на бромистый пропионил. Назовите амиды (см. также 12.18).

8.26. Напишите уравнения реакций получения амидов кислот из ангидридов: а) пропионового; б) изомасляного; в) капронового; г) ангидрида триметилуксусной кислоты. Назовите амиды (см. также 12.19).

8.27. Напишите уравнения реакций гидролиза: а*) амида уксусной кислоты (ацетамида); б) амида масляной кислоты. Назовите продукты реакции.

8.28. Напишите схемы реакций получения нитрилов кислот из: а*) амида пропионовой кислоты; б) амида бутановой кислоты; в) амида метилэтилуксусной кислоты; г) амида 4-метилпентановой кислоты. Назовите нитрилы.

С п о с о б ы п о л у ч е н и я

8.29. Напишите схемы реакций получения карбоновых кислот из альдегидов: а*) масляного; б) изомасляного; в) 2-метилпентанала; г) метилэтилуксусного. Назовите кислоты.

8.30. Какие получают карбоновые кислоты, если окислить спирты: а*) *трет*-изобутилкарбинол; б) 1-бутанол; в) изобутиловый; г) *втор*-бутилкарбинол. Напишите схемы реакций. Назовите кислоты и промежуточно образующиеся соединения.

8.31. Напишите уравнения реакций получения карбоновых кислот: а*) из хлороформа; б) из 1,1,1-трибромбутана; в) из 1,1,1-трихлор-3-метилбутана. Назовите кислоты.

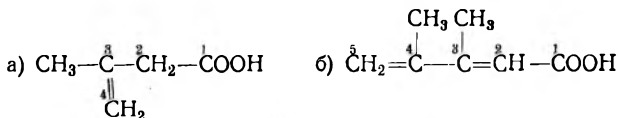
8.32. Напишите схемы реакций нитрильного синтеза карбоновых кислот, взяв в качестве исходных: а*) 1-бромпропан; б) бромистый этил; в) 2-бром-2-метилпропан; г) вторичный бромистый бутил; д) 1-бром-2-метилпропан; е) 1-бром-3-метилбутан. Назовите полученные кислоты.

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

Изомерия и номенклатура

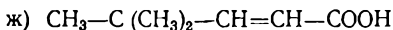
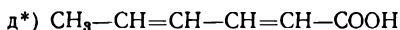
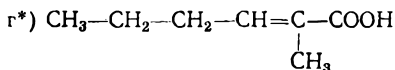
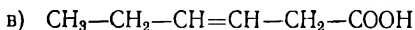
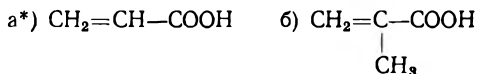
Примеры образования названий

Рассмотрим, как образуются названия следующих соединений:



По международной заместительной номенклатуре непредельные кислоты называют, образуя прилагательное из заместительного названия соответствующего по строению предельного углеводорода. В качестве главной выбирают наиболее длинную, наиболее разветвленную цепь, включающую углерод карбоксильной группы и максимально возможное число кратных связей. Углерод карбоксила всегда обозначается цифрой 1 (в названии эта цифра не пишется, но подразумевается). Для приведенных выше соединений получаем названия: а) 3-метил-3-бутеновая кислота; б) 3,4-диметил-2,4-пентадиеновая кислота.

8.33. Назовите по заместительной номенклатуре соединения:

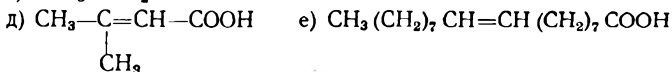
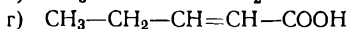


Каковы тривиальные названия кислот «а», «б», «д»?

8.34. Выведите структурные формулы одноосновных непредельных кислот $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ с неразветвленной углеродной цепью. Назовите их.

8.35. Напишите формулы: а*) 2-пентеновая кислота; б) 2-метил-2-гексеновая кислота; в) 3-метил-2-гексеновая кислота; г*) 3-метил-2-бутеновая кислота. Назовите эти соединения по рациональной номенклатуре, рассматривая их как производные простейшей непредельной — акриловой кислоты.

8.36. Для каких из приведенных ниже кислот возможна геометрическая (*цис-транс*-) изомерия? Напишите формулы *цис*- и *транс*- изомеров:



Объясните случаи, когда невозможна *цис-транс*-изомерия. Приведите тривиальные названия *цис*- и *транс*-изомеров кислоты «е» (ср. 2.7).

8.37. Напишите формулы кислот: а*) *цис*- α,β -диметилакриловой; б) *транс*- β -изопропилакриловой.

Х и м и ч е с к и е с в о й с т в а

8.38. Напишите уравнения реакций присоединения:

а*) брома к олеиновой кислоте; б) хлора к кротоновой (2-бутеновой) кислоте; в*) водорода к олеиновой кислоте; г) водорода к 2-пентеновой кислоте. Укажите условия реакции (в, г). Назовите продукты реакции.

8.39. Напишите уравнения реакций присоединения: а) HCl к акриловой кислоте; б) HI к метакриловой кислоте; в) HBr к 2-бутеновой кислоте. Примите во внимание, что присоединение здесь происходит не в соответствии с правилом Марковникова. Объясните порядок присоединения галогеноводорода, учитывая влияние на двойную связь группы COOH , обладающей электроноакцепторным характером.

8.40. Напишите уравнения реакций взаимодействия: а*) метакриловой кислоты с метиловым спиртом; б) олеиновой кислоты с этиловым спиртом. Назовите образующиеся соединения.

8.41. Напишите схемы полимеризации: а*) метилового эфира акриловой кислоты; б) метилового эфира метакриловой кислоты. Укажите практическое значение образующихся полимеров.

Д В У Х О С Н О В Н Ы Е К И С Л О Т Ы

И з о м е р и я и н о м е н к л а т у р а

8.42. Выведите формулы изомеров предельных двухосновных кислот с четырьмя атомами углерода. Назовите их.

8.43. Напишите формулы кислот: а) диметил-малоновой; б*) α , β -диметил-янтарной; в) α,α -диметил-янтарной. Назовите эти кислоты по заместительной номенклатуре.

8.44. Напишите формулы кислот: а*) пентандиовой; б) гександиовой. Каковы тривиальные названия этих кислот?

8.45. Напишите формулы геометрических изомеров кислоты $\text{COOH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$. Каковы их тривиальные названия?

Х и м и ч е с к и е с в о й с т в а

8.46. Напишите уравнения реакций между: а) щавелевой кислотой (1 молекула) и NaOH (2 молекулы); б) щавелевой кислотой (1 молекула) и NaOH (1 молекула); в*) щавелевой кислотой и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; г) янтарной кислотой и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; д) янтарной кислотой (1 молекула) и NaOH (1 молекула). Назовите образующиеся соединения.

8.47. Напишите уравнения реакций между: а*) щавелевой кислотой (1 молекула) и пропиловым спиртом (1 молекула); б) щавелевой кислотой (1 молекула) и пропиловым спиртом (2 молекулы); в) янтарной кислотой (1 молекула) и изопропиловым спиртом (1 молекула). Назовите образующиеся соединения.

8.48. Напишите уравнения реакций получения: а) диэтилового эфира щавелевой кислоты; б) моноэтилового эфира адипиновой кислоты; в) диметилового эфира янтарной кислоты.

8.49. Напишите уравнения реакций, протекающих при действии PCl_5 (1 и 2 молекул) на кислоты: а*) щавелевую; б) янтарную. Назовите образующиеся соединения.

8.50. Напишите уравнения реакций, протекающих при нагревании кислот: а) щавелевой; б) малоновой; в*) метилмалоновой; г) диметилмалоновой. Назовите образующиеся соединения.

8.51. Напишите уравнения реакций, протекающих при нагревании кислот: а) янтарной; б*) метилянтарной; в) $\text{COOH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ (глутаровой). Назовите продукты реакций. В чем причина различного протекания реакций при нагревании двухосновных кислот, приведенных в 8.50 и 8.51.

\triangle 8.52. Напишите уравнения реакций гидролиза при нагревании с водой: а) ангидрида α,α -диметилянтарной

кислоты; б) ангидрида α, β -диметилглутаровой кислоты. Назовите образующиеся соединения по заместительной номенклатуре.

△ 8.53. Напишите уравнения реакций: а*) янтарного ангидрида с 1 молекулой метанола; б) глутарового ангидрида с 1 молекулой этилового спирта. Назовите образующиеся соединения.

ЖИРЫ

8.54. Напишите схемы образования триглицеридов кислот: а*) стеариновой; б) пальмитиновой; в) олеиновой. Назовите триглицериды.

8.55*. Напишите уравнения реакций гидролиза триглицеридов, указанных в 8.54. Укажите условия гидролиза жиров.

8.56*. Напишите уравнения реакций омыления раствором едкого натра триглицеридов, указанных в 8.54. Назовите продукты реакций. Что такое мыла?

8.57. Напишите формулы всех изомерных триглицеридов, содержащих: а*) остаток стеариновой и 2 остатка олеиновой кислот; б) по одному остатку олеиновой, стеариновой и пальмитиновой кислот.

8.58*. Напишите уравнения реакций омыления глицеридов, выведенных в 8.57. Назовите образующиеся соединения.

8.59*. Напишите уравнения реакций получения мыла гидролизом трипальмитина и последующего действия соды.

8.60. Напишите уравнения реакций действия на триолеин: а*) брома; б) водорода в присутствии катализатора. Объясните значение этих реакций.

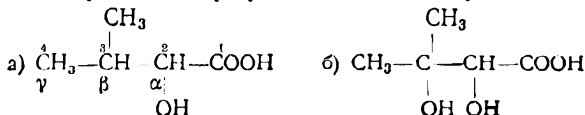
8.61. Напишите схему образования триглицерида линолевой кислоты ($C_{17}H_{31}COOH$). Объясните процесс высыхания олифы.

9. ОКСИКИСЛОТЫ

Изомерия и номенклатура

Примеры образования названий

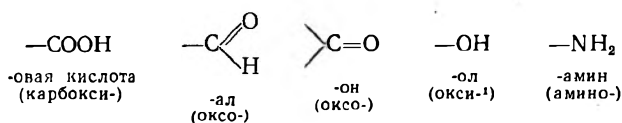
Рассмотрим, как образуются названия следующих соединений:



По рациональной номенклатуре к тривиальному названию соответствующей по углеродному скелету кислоты добавляют приставки окси-, диокси-, триокси- и т. д., указывающие на наличие в углеводородном радикале одной, двух, трех и т. д. групп —ОН. Положение этих групп обозначается греческими буквами (буквой α обозначают углерод, соседний с карбоксилем). Для приведенных выше соединений получаем названия: а) α -оксиизовалериановая (или α -окси- β -метилмасляная) кислота; б) α,β -диоксиизовалериановая (или α,β -диокси- β -метилмасляная) кислота.

По международной заместительной номенклатуре в оксикислотах, поскольку они являются соединениями со смешанными функциями, окончанием обозначают только одну — главную группу, в данном случае карбоксильную (-овая кислота), а спиртовые группы — приставками окси¹-, диокси-, триокси- и т. д. Цифрой 1 всегда обозначается углерод карбоксильной группы (эта цифра в названии не пишется, но подразумевается). Так, в нашем примере: а) 2-окси-3-метилбутановая кислота; б) 2,3-диокси-3-метилбутановая кислота.

В международной заместительной номенклатуре принят следующий ряд (наиболее часто встречающихся) групп в порядке уменьшения старшинства для обозначения в качестве главной группы (в скобках — приставки, которыми обозначают эти группы, когда они не являются главными):



9.1*. Выведите структурные формулы одноосновных монооксикислот с пятью С-атомами, имеющих неразветвленную углеродную цепь. Назовите оксикислоты, рассматривая их как производные валериановой кислоты. Приведите примеры названий этих оксикислот по заместительной номенклатуре.

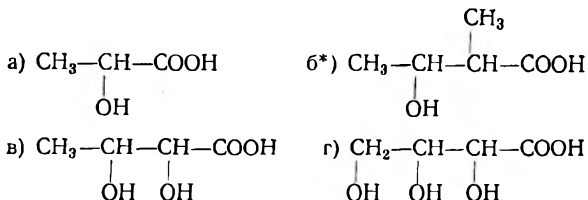
9.2. Выведите структурные формулы всех одноосновных монооксикислот с четырьмя С-атомами. Назовите оксикислоты, рассматривая их как производные масляной и изомасляной кислот, а также по заместительной номенклатуре.

9.3. Выведите структурные формулы диоксипроизводных валериановой кислоты. Назовите их.

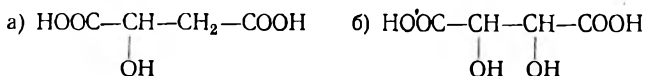
9.4. Выведите структурные формулы монооксикислот, являющихся производными адипиновой кислоты $\text{COOH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$. Назовите их.

¹ Строго по правилам ИЮПАК группы —ОН обозначают приставками гидрокс-, дигидрокс- и т. д. В русской химической терминологии это не общепринято.

9.5. Назовите соединения:



9.6. Назовите соединения:



Укажите их тривиальные названия.

9.7. Напишите структурные формулы оксикислот:

а) α -окси- β , β -диметилмасляной; б) α -окси- β -метилкапроновой; в) ϵ -оксикапроновой; г) α , β , γ -триоксивалериановой. Назовите их по заместительной номенклатуре.

9.8. Напишите формулы оксикислот: а*) α -окси- α -метилянтарной; б) оксималоновой. Назовите их по заместительной номенклатуре.

Химические свойства

Реакции оксикислот за счет карбоксильных групп

9.9. Напишите уравнения реакций между: а) оксиуксусной кислотой и NaOH ; б*) γ -оксимасляной кислотой и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; в) α -оксиизомасляной кислотой и $\text{Mg}(\text{OH})_2$; г) δ -оксивалериановой кислотой и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; д) α -оксивалериановой кислотой и NH_4OH . Назовите образующиеся соединения.

9.10. Напишите уравнения реакций взаимодействия в присутствии кислотного катализатора между: а*) α -оксимасляной кислотой и метиловым спиртом; б) γ -оксивалериановой кислотой и 2-пропанолом; в) яблочной (оксиантарной) кислотой и 2 молекулами этилового спирта; г) винной кислотой и 1 молекулой этилового спирта. Назовите образующиеся соединения.

Δ 9.11. Напишите уравнения реакций взаимодействия: а*) серебряной соли оксиуксусной кислоты с иодистым метилом; б) серебряной соли α -оксипропионовой кислоты с иодистым этилом. Назовите образующиеся соединения.

Реакции оксикислот за счет спиртовых групп

9.12. Напишите уравнения реакций взаимодействия: а*) оксиуксусной кислоты с уксусной кислотой (в присутствии кислотного катализатора); б) γ -оксимасляной кислоты с пропионовой кислотой (в присутствии кислотного катализатора); в) α -оксипропионовой кислоты с хлорангидридом уксусной кислоты; г*) α -оксивалериановой кислоты с уксусным ангидридом. Назовите образующиеся соединения.

9.13. Напишите схемы реакций взаимодействия избытка хлористого водорода с кислотами: а*) оксиуксусной; б) α -оксипропионовой; в) α, γ -диоксимасляной.

Δ **9.14.** Напишите схемы реакции окисления кислот: а*) α -оксипропионовой; б) γ -оксимасляной; в) δ -оксивалериановой. Назовите образующиеся соединения.

Реакции оксикислот, при которых реагент может взаимодействовать и с карбоксильными и со спиртовыми группами

Δ **9.15.** а*) Напишите уравнения реакций между 2 молекулами PCl_5 и оксиуксусной кислотой. Назовите конечный продукт. Напишите реакцию этого продукта с водой (без нагревания). Назовите образующееся соединение. б) Напишите аналогичные реакции, исходя из α -оксипропионовой кислоты.

Δ **9.16.** а*) Напишите уравнение реакции взаимодействия металлического натрия с α -оксипропионовой кислотой. Что представляет собой конечный продукт? Какая реакция произойдет, если на этот продукт подействовать водой? Назовите образующееся соединение. б) Напишите аналогичные уравнения реакций, исходя из γ -оксивалериановой кислоты.

Реакции оксикислот, обусловленные взаимодействием их карбоксильных и спиртовых групп

9.17. Напишите уравнения реакций, протекающих при нагревании кислот: а*) γ -оксивалериановой; б) δ -оксивалериановой; в) γ -оксикапроновой; г) δ -оксикапроновой; д) δ -окси- α -метилвалериановой. Что представляют собой и как называются образующиеся соединения? Чем

объясняется легкость образования такого рода соединений?

9.18. Напишите уравнения реакций, протекающих при действии водного раствора NaOH: а*) на лактон γ -оксимасляной кислоты; б) на лактон δ -оксикапроновой кислоты. Назовите образующиеся соединения.

9.19. Напишите уравнения реакций, происходящих при нагревании кислот: а) оксиуксусной; б*) α -оксимасляной; в) α -окси- β -метилвалериановой. Что собой представляют и как называются образующиеся соединения? Почему приведенные здесь оксикислоты не образуют лактонов?

9.20. Напишите уравнения реакций между: а) лактидом α -оксипропионовой кислоты и водой (в присутствии разбавленных кислот); б*) лактидом α -оксивалериановой кислоты и водным раствором NaOH; в) лактидом α -оксизомасляной кислоты и водным раствором KOH. Назовите продукты реакций.

9.21. Напишите уравнения реакций, происходящих при нагревании кислот: а*) β -оксимасляной; б) β -оксивалериановой; в) β -окси- α -метилкапроновой. Какие получаются соединения и чем объясняется их образование? Назовите каждое из них.

С п о с о б ы п о л у ч е н и я

9.22. Напишите уравнения реакций получения оксикислот: а*) из хлоруксусной кислоты; б) из α -броммасляной кислоты; в) из 2-хлорпентановой кислоты; г) из α,β -дихлорянтарной кислоты. Назовите полученные оксикислоты.

Δ 9.23. Напишите схемы реакций, используя которые, можно получить: а*) молочную кислоты из пропионовой; б) α -оксизомасляную кислоту из изомасляной; в) яблочную кислоту из янтарной. Объясните все реакции. Назовите промежуточные соединения.

Δ 9.24. Напишите уравнения реакций получения оксикислот: а*) из глиоксалевой (оксоэтановой) кислоты; б) из пировиноградной (2-оксопропановой) кислоты. Назовите оксикислоты.

9.25. В чем заключается оксинитрильный синтез α -оксикислот? Напишите уравнения последовательных реакций получения оксикислот по этому методу, взяв в качестве исходного: а*) уксусный альдегид; б) бутанал;

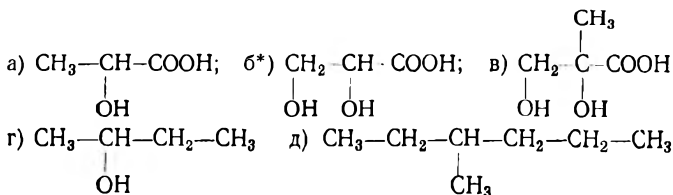
в) ацетон; г) 2-бутанон. Назовите оксикислоты и промежуточные соединения.

△ 9.26. Напишите схемы последовательных реакций получения оксикислот путем окисления следующих двухатомных спиртов: а) 2-метил-1,2-пропандиола; б) 2,3-диметил-1,2-бутандиола. Объясните ход реакций, учитывая различную легкость окисления первичной и третичной спиртовых групп.

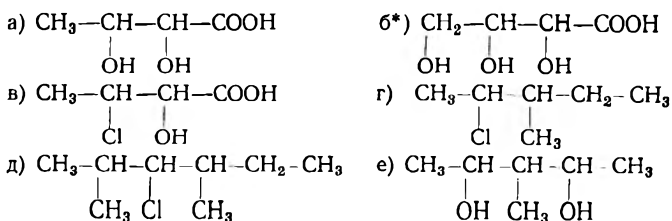
10. ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ¹

Асимметрические атомы углерода

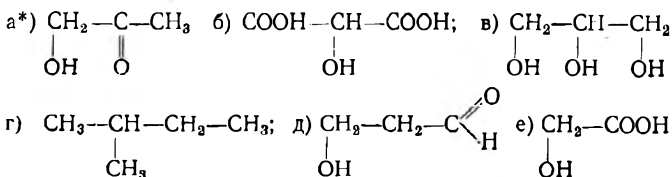
10.1. Какой атом углерода называется асимметрическим? Найдите такой атом в приведенных ниже соединениях и обозначьте его звездочкой:



10.2. Найдите и обозначьте звездочкой асимметрические атомы углерода:



10.3. Содержатся ли в нижеприведенных соединениях асимметрические атомы углерода:



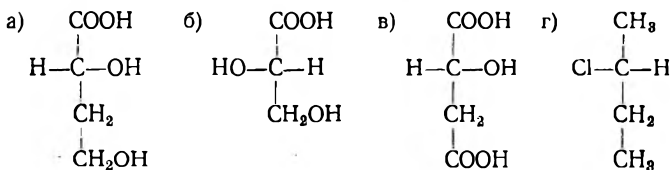
¹ Приступая к выполнению упражнений этого раздела, целесообразно повторить номенклатуру оксикислот, спиртов, предельных углеводородов.

△ 10.4. Выведите структурные формулы изомерных одноосновных монооксикислот с пятью С-атомами. Обозначьте в них асимметрические атомы углерода.

Оптическая изомерия соединений с одним асимметрическим атомом углерода

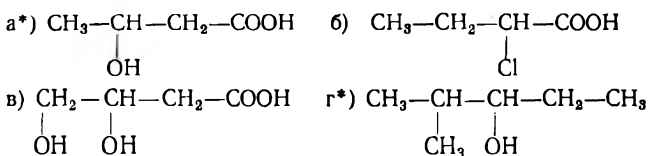
10.5. Напишите проекционные формулы¹ оптических антиподов (зеркальных изомеров) кислот: а*) α-оксипропионовой (молочной); б) α-оксимасляной. Что такое проекционные формулы? Как путем наложения таких формул друг на друга можно доказать, что соединения являются пространственными изомерами?

10.6. Ниже написаны проекционные формулы оптически активных соединений. Напишите рядом с каждым из них проекционную формулу его оптического антипода (зеркального изомера):



В чем различие и в чем сходство свойств оптических антиподов?

10.7. Напишите проекционные формулы оптических антиподов соединений:



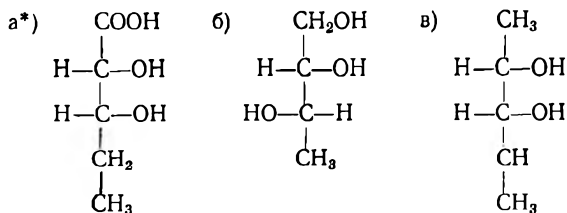
10.8. Напишите структурные формулы: а) α-окси-валериановой кислоты; б) γ-оксикапроновой кислоты; в) 1,2-пентадиола; г) 2-метил-1-бутанола; д) 2-хлорбутана; е) α,γ-диоксимасляной кислоты. Для каждого из этих соединений напишите проекционные формулы зеркальных изомеров.

¹ При написании проекционных формул углеродные цепи удобнее ориентировать вертикально и так, чтобы главная функциональная группа была обращена вверх.

10.9. Напишите проекционные формулы стереоизомеров (стереомеров), образующих рацематы: а) β -оксизомасляной кислоты; б) 2-пентанола. Что такое рацематы? Как они образуются? Какими свойствами отличаются от соответствующих им зеркальных изомеров?

О п т и ч е с к а я и з о м е р и я с о е д и н е н и й
с н е с к о л ь к и м и а с и м м е т р и ч е с к и м и
а т о м а м и у г л е р о д а

10.10. Для каждого из приведенных соединений напишите проекционную формулу его оптического антипода:



10.11*. Какие пространственные изомеры называются диастереомерами? Напишите для каждого из приведенных в 10.10 соединений проекционную формулу одного диастереомера. Каковы различия в свойствах диастереомеров?

10.12*. Напишите проекционные формулы пространственных изомеров α, β -диоксивалериановой кислоты. Какие из них являются оптическими антиподами и какие диастереомерами по отношению друг к другу? Как в общем случае можно установить число возможных пространственных изомеров, если известно количество асимметрических атомов углерода в соединении? (Об отклонениях от применяемого для этой цели правила см. 10.15 и след.)

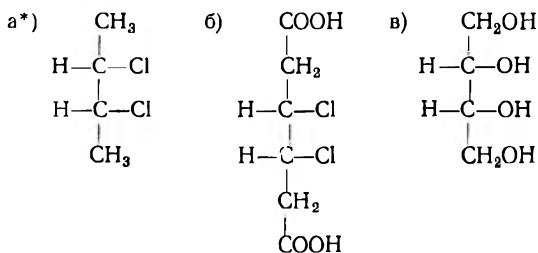
10.13. Напишите структурные формулы указанных ниже соединений; обозначьте звездочкой асимметрические атомы углерода; для каждого из этих соединений напишите проекционные формулы возможных пространственных изомеров: а) 2-хлор-3-бромбутана; б) 2-йод-3-метилгексана; в) 2,3-гександиола; г) α, γ -диоксикапроновой кислоты; д) α, β, δ -триоксивалериановой кислоты.

Δ **10.14.** Выполните задание 10.13 в отношении:

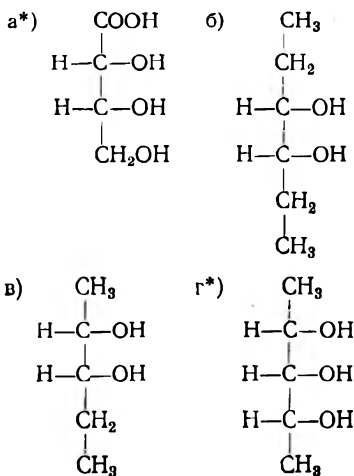
а*) 2,3,4-трихлоргексана; б) α, β, γ -триоксивалериановой кислоты.

10.15. а*) Напишите структурную формулу 2,3-бутандиола. Сколько в этом соединении асимметрических атомов углерода? Напишите проекционные формулы всех его пространственных изомеров. Сколько их? Почему здесь число стереомеров меньше, чем 2^n ? Какой из выведенных пространственных изомеров не имеет оптического антипода? Почему? Как такой пространственный изомер называется? Каковы его свойства? б) Выполните аналогичное задание для 3,4-диметилгексана.

10.16. Как можно доказать, что приведенные ниже соединения являются мезоизомерами и, следовательно, не имеют оптических антиподов? Обозначьте звездочками асимметрические атомы углерода в этих соединениях:



10.17. Обозначьте звездочками асимметрические атомы углерода в следующих соединениях:



Какие из этих соединений являются оптически активными? Какие из них, несмотря на наличие асимметрических атомов углерода, не обладают оптической активностью? Почему?

10.18. Напишите структурные формулы, а затем проекционные всех пространственных изомеров следующих соединений: а*) α,β -дихлорянтарной кислоты; б) 1,4-дихлор-2,3-диметилбутана; в) 2,3-диметил-1,4-бутандиола. Укажите в каждом случае мезоизомеры.

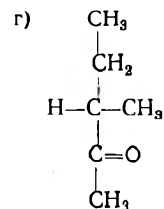
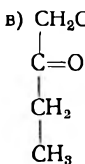
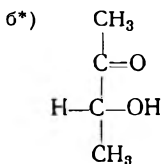
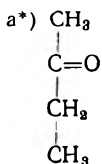
10.19*. Напишите структурные формулы нижеследующих соединений, укажите, для каких из них возможны мезоизомеры и напишите проекционные формулы мезоизомеров: а) 2,3-дибромбутана; б) 2,3-дибромпентана; в) 2,3-гександиола; г) 3,4-гександиола.

△ 10.20. Напишите структурные формулы: а*) 2,3,4-трихлорпентана; б) 3,4,5-гептантриола. Обозначьте звездочками асимметрические атомы углерода (в обоих соединениях их по два). Для каждого соединения напишите проекционные формулы всех пространственных изомеров и укажите мезоизомеры (для каждого соединения их может быть два).

△ 10.21. а*) Напишите схему реакции гидролиза мезоизомера 1,4-дихлор-2,3-диметилбутана при действии на него 1 молекулы КОН в водном растворе. Почему при этом получается рацемическая смесь зеркальных изомеров 4-хлор-2,3-диметил-1-бутанола? б) Выполните аналогичное задание для мезоизомера 2,4-дибромпентана. Назовите образующееся соединение.

△ 10.22*. На смесь зеркальных изомеров, полученную в 10.21, подействуйте еще 1 молекулой щелочи. Какое соединение и в виде какого пространственного изомера получится?

△ 10.23. Напишите схемы реакций гидрирования следующих соединений, используя проекционные формулы:

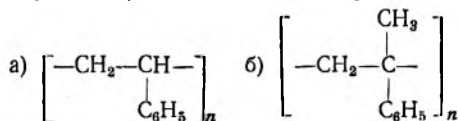


Какие в каждом случае пространственные изомеры (зеркальные изомеры, диастереомеры) образуются? Почему?

Пространственная изомерия полимеров

△ 10.24. Напишите проекционные формулы участка цепи полипропилена¹ $[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$ стереорегулярной структуры: а) изотактической; б) синдиотактической. Чем объясняется пространственная изомерия такого рода полимеров? Что такое атактический полимер? Как влияет пространственная структура на свойства полимера?

△ 10.25. Ниже представлены элементарные звенья: а) полистирола; б) поли-α-метилстирола:



Напишите для каждого из этих полимеров проекционные формулы участка цепи стереорегулярной структуры.

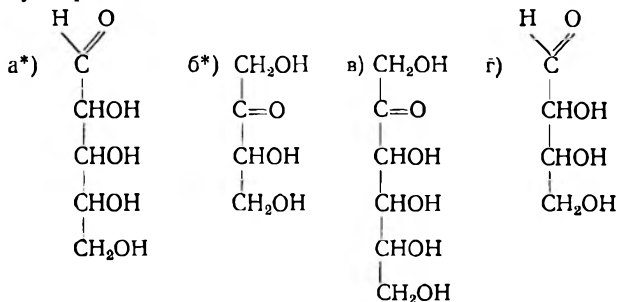
△ 10.26*. Напишите проекционную формулу участка цепи полиизобутилена¹ $[-CH_2-C(CH_3)_2-]_n$. Возможна ли пространственная изомерия этого полимера (поясните ответ)?

11. УГЛЕВОДЫ

МОНОСАХАРИДЫ

Классификация, изомерия и номенклатура

11.1. К каким группам моносахаридов по числу атомов углерода относятся соединения:



Какие из них являются альдозами и какие кетозами?

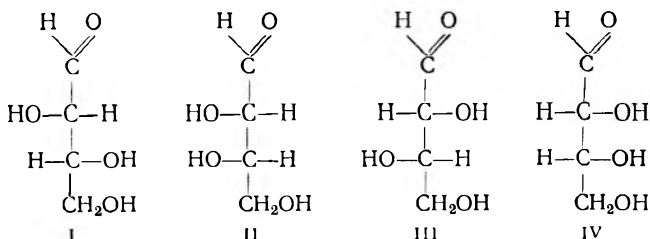
¹ Ср. упражнение и ответ 2.19.

11.2. Напишите структурные формулы следующих моносахаридов: а) альдогексозы; б) альдогептозы; в) кетопентозы; г) кетогептозы. В каком положении углеродной цепи находится карбонильная группа в природных кетозах?

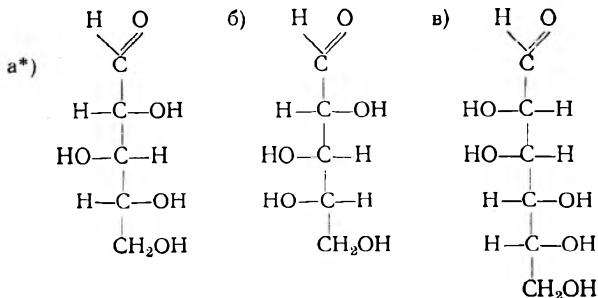
11.3*. Обозначьте звездочками асимметрические атомы углерода в формулах 11.1 и 11.2. Сколько пространственных изомеров отвечает каждой формуле? Возможны ли для какого-нибудь из этих моносахаридов мезо-формы?

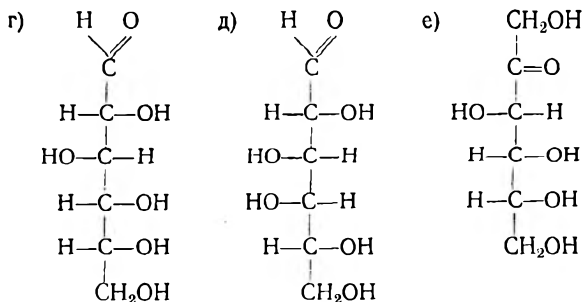
11.4*. Напишите проекционные формулы оптических антиподов кетотетразы. Обозначьте D-изомер и L-изомер.

11.5. Рассмотрите приведенные ниже проекционные формулы пространственных изомеров альдотетразы. Укажите пары оптических антиподов и диастереомеры. Обозначьте изомеры D-ряда и L-ряда. По какому признаку они определяются?



11.6. Рядом с каждой из приведенных ниже формул моносахаридов напишите формулу его оптического антипода:





Под каждой формулой, пользуясь учебником, подпишите название моносахарида. Символами D и L обозначьте принадлежность его к соответствующему стереическому ряду. Укажите, какие из приведенных диастереомерных альдоз являются эпимерами *?

11.7. Напишите проекционные формулы всех пространственно изомерных: а) кетопентоз; б) альдопентоз. Укажите оптические антиподы и диастереомеры. Обозначьте принадлежность к D- и L-ряду.

Т а у т о м е р и я

11.8. В чем заключается явление таутомерии? Напишите схемы образования возможных внутренних циклических полуацеталей (циклических форм с шести- и пятичленными циклами): а) для альдопентозы; б*) для кетопентозы. Укажите полуацетальный (гликозидный) гидроксил. Назовите циклические полуацетальные формы. В формулах всех таутомерных форм обозначьте звездочками асимметрические атомы углерода. Как изменяется число асимметрических атомов углерода в молекуле моносахарида при превращении оксикарбонильной формы в циклическую полуацетальную?

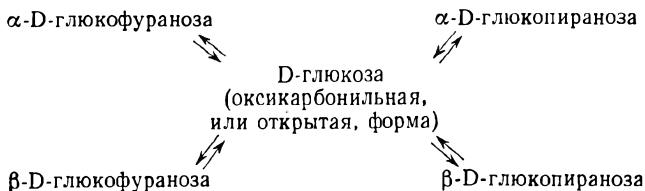
11.9. Что такое циклическая α-форма и циклическая β-форма моносахаридов? Напишите: а) α- и β-пиранозные формы альдопентозы D-ряда; б*) α- и β-фуранозные формы какой-нибудь кетопентозы D-ряда. Для каждой из этих циклических форм напишите схему превращения в оксикарбонильную форму.

11.10. Напишите схемы образования пиранозных и фуранозных α- и β-форм: а*) D-ксилозы; б) D-маннозы; в) D-арабинозы. Укажите полуацетальный (гликозидный) гидроксил. Назовите каждую таутомерную форму.

11.11*. Напишите схемы образования пиранозных и фуранозных α - и β -форм: а) D-фруктозы; б) какой-нибудь другой кетогексозы D-ряда (диастереомера D-фруктозы).

△ 11.12. Напишите проекционные формулы: а*) β -L-арабинопиранозы; б) α -L-глюкопиранозы. Для каждой из этих циклических форм напишите схему превращения в цепную оксикарбонильную форму.

11.13. а) В приведенной ниже схеме таутомерного равновесия в растворе D-глюкозы замените названия проекционными формулами:



В чем заключается явление мутаротации? Чем оно объясняется? б) Напишите схему таутомерного равновесия для D-арабинозы, используя проекционные формулы.

11.14. Напишите формулы: а) α -D-маннопиранозы; б) β -D-галактопиранозы; в) α -D-ксилопиранозы; д) α -D-ксилофуранозы; г) α -D-маннофуранозы; е) α -D-фруктопиранозы; ж*) β -D-фруктофуранозы. Представьте строение каждого из этих моносахаридов перспективной формулой (по Хеуорсу); з) представьте схему таутомерного равновесия D-арабинозы, используя перспективные формулы (по Хеуорсу) (см. 11.13).

Х и м и ч е с к и е с в о й с т в а

11.15. Напишите схемы окисления до альдоновых кислот: а*) D-рибозы; б) D-глюкозы; в) D-маннозы; г) D-галактозы; д) D-арабинозы. Назовите кислоты. Как реагируют альдозы и кетозы с окислителями при нагревании в щелочной среде? Какие окислители используются для аналитического определения моносахаридов ¹?

11.16. Напишите схемы окисления до альдоновых кислот: а) L-глюкозы; б) L-галактозы.

¹ При написании реакций окисления с участием окислителя медно-винного комплекса (раствор Фелинга) последний удобно условно изображать упрощенно, как CuO .

11.17. Напишите уравнения реакций гидрирования: а) D-маннозы; б) D-галактозы; в) L-ксилозы; г) D-глюкозы. Как называются образующиеся вещества?

△ 11.18*. Среди соединений, полученных в 11.17, укажите оптически активные формы и оптически неактивные (мезоформы).

11.19. Напишите схемы реакций гидрирования: а*) какой-нибудь кетопентозы L-ряда; б) D-фруктозы. Обратите внимание, что при этом возникает новый асимметрический C-атом.

△ 11.20. а*) Напишите схему реакции L-арабинозы с синильной кислотой. Почему получаются два оксинитрила? Укажите новый асимметрический атом, возникающий при этом. Напишите схему реакции с синильной кислотой: б) D-арабинозы; в) какой-нибудь альдогексозы D-ряда.

11.21*. В чем проявляются особые свойства полуацетального (гликозидного) гидроксила по сравнению со спиртовыми гидроксилами? Напишите схемы взаимодействия (в присутствии HCl как катализатора): а) α-D-глюкопиранозы с этиловым спиртом; б) β-D-глюкофуранозы с изопропиловым спиртом. К какому классу относятся образующиеся соединения? Дайте им индивидуальные названия.

11.22. Напишите схемы взаимодействия (в присутствии HCl как катализатора): а*) α-D-фруктопиранозы с метиловым спиртом; б) β-D-фруктофуранозы с этиловым спиртом; в) какой-нибудь кетопентозы L-ряда в любой циклической форме с метиловым спиртом. Назовите соединения, образующиеся в пп. «а», «б».

11.23. Какие гликозиды должны образоваться при действии метилового спирта в присутствии HCl: а*) на D-глюкозу; б) на D-галактозу; в) на D-фруктозу? Напишите все возможные реакции.

11.24*. Напишите схемы реакций, приведенных в 11.21 и 11.22, используя перспективные формулы Хеуорса.

11.25. Напишите структурные формулы: а*) метил-α-D-глюкофуранозид; б*) метил-β-D-глюкофуранозид; в) этил-α-D-маннопиранозид; г) пропил-β-D-галактопиранозид; д) метил-β-D-фруктофуранозид; е) метил-β-D-фруктопиранозид.

11.26*. Представьте строение соединений, указанных в 11.25, перспективными формулами Хеуорса.

△ 11.27. а*) Напишите схему реакции взаимодействия D-ксилозы (на примере α-D-ксилопиранозы) с избытком иодистого метила (в присутствии Ag₂O). Поясните строение полученного соединения. Назовите его. Напишите уравнение реакции гидролиза этого соединения (в присутствии HCl). Какая группа будет подвергаться гидролизу и какие группы не гидролизуются? Назовите полученное соединение. Выполните аналогичное задание: б) для β-D-галактопиранозы; в) для α-D-фруктопиранозы. Напишите схемы таутомерных равновесий для всех полученных конечных продуктов.

11.28. Напишите уравнения реакций с хлорангидридом уксусной кислоты: а*) для D-галактозы в β-пиранозной форме; б) для D-фруктозы в β-фуранозной форме; в) для α-D-глюкопиранозы. Назовите образующиеся соединения.

11.29. Напишите уравнения следующих реакций: а*) D-глюкозы в β-пиранозной форме с избытком уксусного ангидрида; б) D-фруктозы в β-пиранозной форме с избытком пропионового ангидрида. Назовите образующиеся соединения.

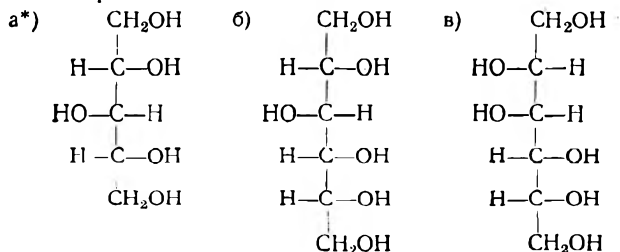
С п о с о б ы п о л у ч е н и я

△ 11.30. Напишите схему образования альдогексозы из муравьиного альдегида (синтез А. М. Бутлерова). Почему при этом образуется смесь стереомерных альдогексоз?

△ 11.31*. Напишите схему синтеза альдогексоз из L-арабинозы оксинитрильным методом. Сколько альдоз получается? Чем они отличаются друг от друга?

△ 11.32. Напишите схему синтеза альдопентоз из какой-нибудь альдотетрозы D-ряда.

△ 11.33. Напишите возможные схемы реакций образования альдоз и кетоз при окислении следующих многоатомных спиртов:



Назовите образующиеся при этом известные альдозы и кетозы.

ДИСАХАРИДЫ

11.34. Напишите схемы образования: а*) 4-(α -D-глюкопиранозил)-D-глюкозы (мальтозы); б) 4-(β -D-глюкопиранозил)-D-глюкозы (целлобиозы); в*) 4-(β -D-галактопиранозил)-D-глюкозы (лактозы). Назовите исходные моносакхариды.

11.35*. Напишите схемы из 11.34, применяя перспективные формулы Хеуорса.

11.36. Напишите формулы возможных таутомерных форм дисахаридов: а*) мальтозы; б) целлобиозы; в*) лактозы. Какой оптический эффект сопровождает их таутомерные превращения? К какому типу дисахаридов эти вещества относятся?

11.37. Напишите схемы гидролиза, используя структурные формулы: а) мальтозы; б) лактозы.

11.38. Напишите схемы реакций осторожного окисления дисахаридов: а*) мальтозы; б) целлобиозы; в) лактозы. Назовите образующиеся кислоты.

11.39. Напишите схемы реакций действия метилового спирта (в присутствии катализатора HCl): а*) на мальтозу; б) на целлобиозу; в) на лактозу. Назовите полученные соединения.

11.40*. Напишите схемы реакций, указанных в 11.39, используя перспективные формулы Хеуорса.

11.41. Напишите схемы реакций, протекающих при действии избытка хлорангидрида уксусной кислоты: а*) на мальтозу в ее α -форме; б) на лактозу в ее β -форме. Назовите продукты реакции (ср. 11.28).

11.42. Напишите схему образования дисахарида: α -D-глюкопиранозил- β -D-фруктофуранозид (сахароза). Назовите исходные моносакхариды. К какому типу дисахаридов относится сахароза?

11.43. Способна ли сахароза к таутомерии? Проявляет ли мутаротацию? В чем сходство и в чем различие сахарозы сравнительно с мальтозой в следующих химических свойствах: 1) отношение к гидролизу; 2) отношение к окислению реактивом Фелинга или аммиачным раствором оксида серебра; 3) образование гликозидов при действии спиртов в присутствии HCl; 4) способность образовывать простые и сложные эфиры.

11.44. Напишите схему реакции гидролиза сахарозы, используя структурные формулы. В чем заключается явление инверсии? Что такое инвертный сахар?

11.45. Напишите схемы реакций действия на сахарозу: а*) избытка хлористого ацетила (ср. 11.28 и 11.41); б) избытка уксусного ангидрида (ср. 11.29). Назовите продукты реакции.

Δ 11.46. Напишите схемы образования следующих дисахаридов: а*) 6-(α -D-глюкопиранозил)-D-глюкоза; б) 6-(β -D-галактопиранозил)-D-галактоза; в) 4-(β -D-глюкопиранозил)-D-манноза; г) 5-(α -D-ксилопиранозил)-D-ксилоза; д) 5-(β -D-ксилофуранозил)-D-ксилоза. К какому типу дисахаридов эти соединения относятся? Напишите возможные таутомерные формы каждого из написанных дисахаридов.

Δ 11.47. Напишите схемы образования следующих дисахаридов: а*) α -D-глюкопиранозил- α -D-глюкопиранозид; б) α -D-глюкофуранозил- β -D-глюкофуранозид; в) α -D-галактопиранозил- β -D-галактопиранозид; г) α -D-ксилопиранозил- β -D-ксилофуранозид. К какому типу дисахаридов эти соединения относятся? Могут ли они существовать в нескольких таутомерных формах? Охарактеризуйте их общие химические свойства.

Δ 11.48. Напишите схемы образования каких-нибудь принципиально возможных дисахаридов, построенных из двух молекул D-фруктозы: а) восстанавливающего дисахарида; б) невосстанавливающего дисахарида. Аналогично постройте какие-нибудь возможные восстанавливающий и невосстанавливающий дисахариды: в) из двух молекул D-маннозы; г) из двух молекул D-арабинозы; д) из одной молекулы D-глюкозы и одной молекулы D-ксилозы. Назовите написанные соединения.

НЕСАХАРОПОДОБНЫЕ СЛОЖНЫЕ УГЛЕВОДЫ (ПОЛИСАХАРИДЫ)

11.49. Напишите, используя структурные формулы, схемы образования из D-глюкозы; а) крахмала (амилозы); б) целлюлозы. Объясните различие в строении этих полисахаридов.

11.50. Напишите схемы из 11.49, используя перспективные формулы Хеуорса.

11.51. Какой полисахарид наряду с амилозой содержится в крахмале? В чем особенность строения этого полисахарида по сравнению с амилозой?

11.52. Напишите схемы образования амилопектина. Как связываются между собой цепи в точке разветвления в его молекуле?

11.53. Почему крахмал и целлюлоза не окисляются слабыми окислителями?

11.54. Напишите схемы гидролиза: а) крахмала; б) целлюлозы. Какие промежуточные продукты образуются? Что получается при полном гидролизе? Каково практическое значение этих реакций?

11.55. Напишите структурные формулы дисахаридов, которые образуются при неполном гидролизе: а) крахмала (амилозы); б) целлюлозы; в) какие два дисахарида должны получаться при неполном гидролизе амилопектина; напишите их формулы и назовите.

11.56. Напишите, используя структурные формулы моносахаридных звеньев, схемы образования полных эфиров целлюлозы: а*) азотнокислого; б) уксуснокислого. Каково их практическое применение?

11.57*. Представьте схемы реакций, указанных в 11.56, применяя перспективные формулы Хеуорса.

11.58. Объясните принципиальную сущность производства вискозного и медно-аммиачного волокон. Что такое регенерированная целлюлоза?

Δ 11.59. Напишите схему образования полисахарида инулина, построенного в основной части из остатков β-D-фруктофуранозы, связанных в положении 1→2.

Δ 11.60. Напишите схемы образования каких-нибудь возможных полисахаридов, построенных из остатков: а) β-D-ксилопиранозы; б) β-D-галактопиранозы.

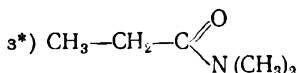
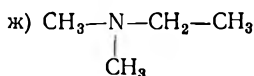
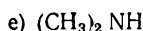
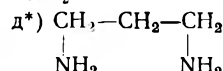
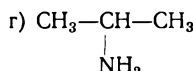
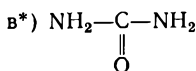
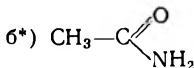
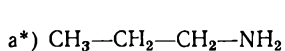
12. АМИНЫ ЖИРНОГО РЯДА

Изомерия и номенклатура

По международной заместительной номенклатуре наличие аминогрупп в аминах обозначают окончаниями -амин, -диамин и т. д., которые добавляют либо к названиям радикалов, соединенных с азотом аминогруппы, либо к названию принимаемого за основу углеводорода; в последнем случае положение аминогрупп указывается номерами атомов углерода в главной цепи, т. е. в основе (примеры — в ответах).

Названия аминов образуют также, присоединяя приставки амино- ($-\text{NH}_2$), алкиламино- ($-\text{NHR}$) и диалкиламино- ($-\text{NR}_2$)

12.1. Какие из соединений являются аминами:



12.2. Выведите формулы изомерных аминов:

12.3. Напишите формулы: а*) втор-бүтиламина:

12.4. Напишите формулы: а*) 2-амино-3-метилпен-

Химические свойства

74

основных свойств группа $-\text{NH}_2$ в амидах кислот и они практически нейтральны?

12.6. Напишите уравнения реакций образования из соответствующих аминов и кислот следующих солей: а*) бромистого *трет*-изобутиламмония; б) иодистого метилдиэтиламмония; в) хлористого изопропиламмония; г) хлористого диэтилпропиламмония.

12.7. Напишите уравнения реакций взаимодействия серной кислоты с 1 и 2 молекулами: а*) диэтиламина; б) пропиламина. Назовите полученные соединения.

12.8. Напишите уравнения реакций образования: а*) кислого сернокислого бутиламмония; б) сернокислого метиламмония.

12.9. Напишите уравнения реакций взаимодействия: а*) метилпропиламина с иодистым метилом; б) диметиламина с бромистым этилом; в) метилдиэтиламина с хлористым метилом. Назовите полученные соединения. Используя электронные формулы, напишите уравнения реакций алкилирования при действии хлористого метила: г) на диметиламин; д) на диметилэтиламин.

12.10. Напишите уравнения реакций получения хлористого метилдиэтиламмония, исходя: а*) из метилэтиламина; б) из диэтиламина; в) напишите уравнение реакции получения иодистого диметилдипропиламмония, исходя из подходящего третичного амина.

12.11. Какие реакции происходят при растворении в воде: а*) диэтиламина; б) триметиламина? Что представляют собой образующиеся соединения? Каковы их свойства?

12.12. Напишите уравнения реакций, происходящих при нагревании с раствором KOH : а*) хлористого диметиламмония; б*) сернокислого этиламмония; в) иодистого триметиламмония; г) бромистого метилдиэтиламмония; д) кислого сернокислого диметиламмония. Назовите образующиеся соединения.

Δ 12.13. Напишите уравнения реакций взаимодействия с AgOH : а) бромистого тетраметиламмония; б) хлористого диметилдиэтиламмония. Что представляют собой образующиеся соединения? Назовите их. Каковы их отличительные свойства? Почему в указанных реакциях нельзя вместо AgOH использовать NaOH или KOH ?

12.14. Сопоставьте отношение к действию азотистой кислоты: а*) бутиламина; б) амиламина; в) диметилизопропиламина; г*) диэтиламина; д*) диэтилпропиламина;

е) метилизопропиламина. Напишите и объясните реакции. Назовите образующиеся соединения.

Δ 12.15. а*) Какое строение имеет соединение состава C_3H_9N , если оно с соляной кислотой образует соль, а при действии азотистой кислоты превращается в 2-пропанол?

б) Какое строение имеет соединение состава C_3H_9N , если оно с соляной кислотой образует соль, а при действии азотистой кислоты превращается в пропиловый спирт?

в) Напишите возможные структурные формулы изомерных аминов состава $C_4H_{11}N$, если известно, что при взаимодействии их с азотистой кислотой образуется спирт и выделяется азот. Напишите уравнения реакций этих изомеров с азотистой кислотой. Назовите образовавшиеся спирты.

Δ 12.16. а*) Напишите возможные структурные формулы изомерных соединений $C_4H_{11}N$, которые с серной кислотой образуют соли, а при взаимодействии с азотистой кислотой — нитрозамины (три изомера);

б) Напишите изомерные соединения $C_5H_{13}N$, которые с азотистой кислотой образуют нитрозамины, а с соляной кислотой — соли (шесть изомеров). Напишите реакции.

Δ 12.17. а*) Определите строение соединения состава C_3H_9N , которое с соляной кислотой образует соль, но в отличие от соединений того же состава, приведенных в 12.15, при действии азотистой кислоты не претерпевает изменений. Напишите уравнение реакции с соляной кислотой; б) Определите строение соединения $C_6H_{13}N$, которое не реагирует с азотистой кислотой, а при алкилировании его иодистым этилом образует иодистый диметилэтилпропиламмоний. Напишите уравнения реакций с соляной кислотой и иодистым этилом.

12.18¹. Напишите уравнения реакций, протекающих при действии хлорангидрида уксусной кислоты: а*) на этиламин; б) на диэтиламин; в) на изопропиламин. Назовите образующиеся соединения. К какому классу соединений они относятся? Будет ли идти такая реакция с триэтиламином?

12.19¹. Напишите уравнения реакций: а*) метиламина с уксусным ангидридом; б) метилэтиламина с пропионовым ангидридом. Назовите образующиеся соединения. Возможна ли такая реакция для триэтиламина?

¹ Ср. 8.25 и 8.26.

Способы получения

12.20*. Какие амины могут быть получены при действии аммиака на иодистый этил? Напишите последовательно все реакции. Назовите промежуточные и конечные продукты.

12.21. а*) Напишите последовательные уравнения реакций алкилирования аммиака (1 моль) *трет*-изобутил-йодидом (1 моль) и разложения образующегося продукта действием NaOH. б) Напишите аналогичные реакции, используя для алкилирования пропилхлорид. Назовите промежуточно образующиеся соли и конечные амины.

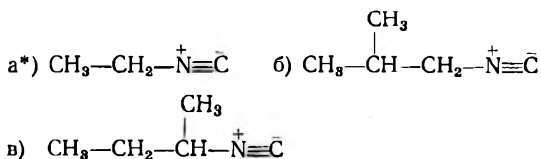
12.22. Напишите последовательные уравнения реакций получения: а*) метилэтиламина из этиламина; б) метилдиэтиламина из диэтиламина; в*) диметилэтиламина из этиламина; г) диметилизопропиламина из 2-пропанамина. Назовите промежуточно образующиеся соли.

12.23. Напишите последовательные уравнения реакций получения гидроокисей четырехзамещенного аммония, исходя: а*) из триметиламина и иодистого этила; б) из метилдиэтиламина и иодистого метила. Назовите образующиеся соединения.

Δ 12.24. Напишите схемы реакций получения аминов восстановлением нитросоединений: а*) 1-нитропропана; б) 2-нитробутана; в) 2-нитро-2-метил-пентана. Назовите образующиеся амины. Какого типа амины могут быть получены этим методом?

12.25. Напишите схемы реакций получения аминов восстановлением: а*) нитрила уксусной кислоты; б) нитрила изомасляной кислоты; в) динитрила янтарной кислоты; г*) динитрила адипиновой кислоты. Назовите образующиеся амины. Какого типа амины могут быть получены этим методом?

Δ 12.26. Напишите схемы реакций получения аминов восстановлением изонитрилов:



Назовите исходные изонитрилы и образующиеся амины. Какого типа амины могут быть получены этим методом?

13. АМИНОКИСЛОТЫ И ПЕПТИДЫ. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИАМИДЫ

АМИНОКИСЛОТЫ

Изомерия и номенклатура

Примеры образования названий

Рассмотрим, как образуются названия следующих соединений:



Аминокислоты — соединения со смешанными функциями. Их номенклатура аналогична номенклатуре оксикислот (с. 55—56). Главная группа — карбоксильная, поэтому наличие аминогрупп обозначается не окончаниями, а приставками амино-, диамино- и т. д. Для природных аминокислот общеупотребительны тривиальные названия.

По рациональной номенклатуре для приведенных выше соединений получаем названия: а) α -амино- β -метилвалериановая кислота (изолейцин); б) α, γ -диаминомасляная кислота.

По международной заместительной номенклатуре для нашего примера: а) 2-амино-3-метилпентановая кислота; б) 2,4-диаминобутановая кислота.

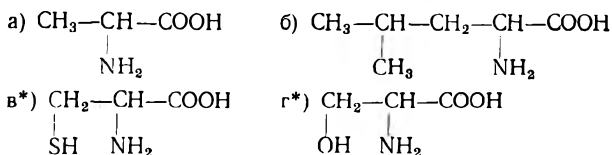
13.1. Напишите формулы аминокислот: а) аминокусусной; б) α -аминопропионовой; в*) α -аминовалериановой; г) β -аминовалериановой; д) γ -аминокапроновой; е) δ -амино- α -метилвалериановой. Назовите кислоты по заместительной номенклатуре. Укажите тривиальные названия кислот «а», «б».

13.2*. Выведите все изомеры аминокислот состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ (их пять). Назовите их, обозначая положение аминогрупп греческими буквами. Какие из них обладают оптической активностью? Обозначьте звездочкой асимметрический атом углерода.

13.3. Напишите формулы двухосновных моноаминокислот: а) аминоянтарной; б*) α -аминоглутаровой. Укажите их тривиальные названия.

13.4. Напишите формулы одноосновных диаминокислот: а) α, δ -диаминовалериановой кислоты; б*) α, ε -диаминокапроновой кислоты. Укажите тривиальное название последней.

13.5. Назовите аминокислоты по рациональной и по заместительной номенклатурам:



Укажите известные вам тривиальные названия этих аминокислот.

13.6*. В формулах аминокислот, приведенных в 13.5, обозначьте звездочкой асимметрический атом углерода. Напишите для каждой из этих аминокислот проекционные формулы D- и L-изомеров.

13.7. Напишите проекционные формулы аминокислот: а) L-глутаминовой (α -аминоглутаровой) кислоты; б) D-лизина (α , ϵ -диаминокапроновой кислоты).

Х и м и ч е с к и е с в о й с т в а

13.8. В чем заключается амфотерность аминокислот? Напишите формулы аминокислот в виде биполярных ионов: а) глицина; б*) аланина; в) α -аминоизомасляной кислоты. Для каждого соединения представьте его превращение в катион при избытке водородных ионов (в кислой среде) и в анион при избытке гидроксильных ионов (в щелочной среде).

13.9. Напишите уравнения реакций действия соляной кислоты: а*) на глицин; б) на аланин; в) на глутаминовую кислоту; г) на γ -аминомасляную кислоту. Назовите полученные соединения.

13.10. Напишите уравнения реакций KOH: а*) с β -аминопропионовой кислотой; б) с лизином; в) с аланином; г) с лейцином. Назовите образующиеся соединения.

13.11. Напишите схемы реакций, при которых образуются: а*) метиловый эфир β -аминопропионовой кислоты; б) этиловый эфир аланина; в) изопропиловый эфир γ -аминовалериановой кислоты; г) полный метиловый эфир глутаминовой кислоты.

13.12. Напишите формулы: а*) амид аланина; б) амид α -аминомасляной кислоты; в*) хлорангидрид глицина; г) хлорангидрид α -аминокапроновой кислоты; д) диамид глутаминовой кислоты.

13.13. Напишите уравнения реакций действия азотистой кислоты: а*) на глицин; б) на аланин; в) на α -аминомасляную кислоту. Назовите образующиеся соединения.

13.14. Напишите уравнения реакций взаимодействия следующих соединений: а*) глицина и хлористого ацетила; б) аланина и хлорангидрида пропионовой кислоты; в) γ -аминовалериановой кислоты и бромангидрида масляной кислоты. Как в общем виде называются реакции этого типа?

13.15. Напишите уравнения реакций ацетилирования при действии уксусного ангидрида на аминокислоты: а*) глицин; б) аланин; в) глутаминовую кислоту. Назовите образующиеся соединения.

13.16. Напишите уравнения реакций, протекающих при нагревании: а) γ -аминовалериановой кислоты; б) δ -аминовалериановой кислоты; в) β -аминоизомасляной кислоты; г) β -аминовалериановой кислоты; д) глицина¹; е) α -аминомасляной кислоты¹. Назовите образующиеся соединения. Чем объясняется различие в превращениях аминокислот при нагревании в зависимости от положения аминокруппы?

13.17. Напишите формулы лактамов кислот: а) γ -аминомасляной; б*) δ -аминоизокапроновой; в) ϵ -аминокапроновой. Для каждого напишите уравнение реакции гидролиза. Назовите образующиеся соединения.

С п о с о б ы п о л у ч е н и я

13.18. Напишите уравнения реакций получения аминокислот, исходя: а) из α -хлормасляной кислоты; б) из γ -бромвалериановой кислоты; в) из α -хлоризомасляной кислоты; г) из ϵ -хлоркапроновой кислоты. Назовите аминокислоты.

13.19*. Напишите схему последовательных реакций, протекающих при оксинитрильном (циангидринном) синтезе α -аминокислот, если в качестве исходных соединений взять: а) пропионовый альдегид; б) метилэтилкетон; в) изомасляный альдегид. Назовите аминокислоты и промежуточные соединения.

¹ См. также 24.17.

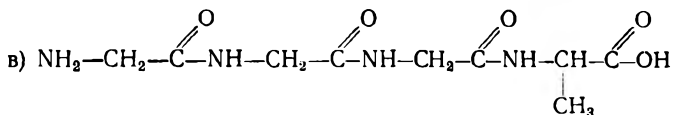
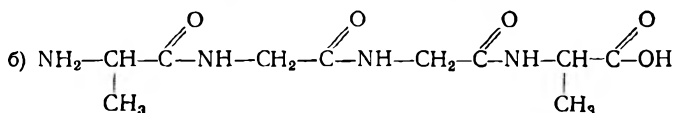
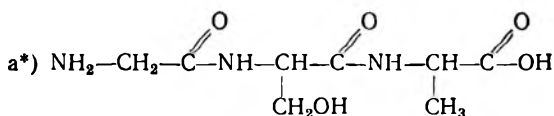
ПЕПТИДЫ

13.20. Напишите схемы образования дипептидов: а*) из глицина; б) из аланина; в) из серина (β -оксиаланина). Назовите дипептиды.

13.21. Напишите схемы образования двух возможных дипептидов: а*) из молекулы глицина и молекулы аланина; б) из молекулы глицина и молекулы лейцина (α -аминоизокапроновой кислоты). Назовите дипептиды.

13.22. Напишите формулы трех возможных трипептидов, образованных: а*) из 1 молекулы глицина и 2 молекул аланина; б) из 2 молекул глицина и 1 молекулы аланина. Назовите трипептиды.

Δ **13.23.** Назовите пептиды:



13.24*. Напишите схемы реакций гидролиза пептидов, приведенных в 13.23. Назовите образующиеся аминокислоты. Укажите условия гидролиза.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИАМИДЫ

13.25. Напишите схему получения полиамида путем поликонденсации ω -аминоэнантовой (7-аминогептановой) кислоты. Как называется образующийся полимер?

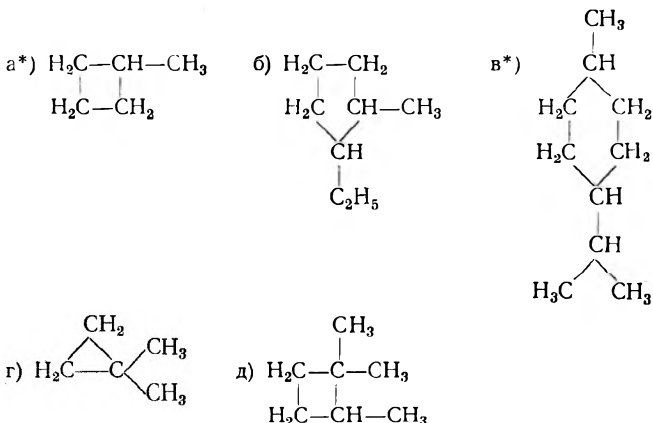
13.26. Напишите схемы образования полиамидов при поликонденсации: а) адипиновой (гександиовой) кислоты с гексаметилендиамином; б*) янтарной (бутандиовой) кислоты с этилендиамином. Как называется полимер, образующийся при поликонденсации соединений («а»)?

13.27. Напишите схему образования полиамидов при полимеризации: а) лактама ϵ -аминокапроновой кислоты; б*) лактама α -метил- δ -аминовалериановой кислоты. Назовите полимеры.

14. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ЦИКЛОПАРАФИНЫ

14.1. Назовите следующие циклопарафины:



Укажите тривиальное название углеводорода (в).

14.2. Напишите структурные формулы: а) 1,2-диметил-1-этилциклогексана; б) 1,1-диэтилциклобутана; в) 1-этил-2-изопропилциклобутана; г) 1,1-диметил-2-этилциклопентана; д) 1,1,2,2-тетраметилциклогептана.

14.3. Выведите возможные структурные изомеры циклопарафинов состава C_6H_{12} : а*) с четырехчленным циклом (4 изомера); б) с трехчленным циклом (6 изомеров); в) с пятичленным циклом (возможны ли изомеры?). Назовите все углеводороды.

14.4.* Для каких циклопарафинов, выведенных в 14.3, возможна геометрическая (*цис*-, *транс*-) изомерия? Напишите перспективные формулы геометрических изомеров. Назовите их.

14.5. Напишите перспективные формулы: а) *транс*-1-метил-3-этилциклопентана; б) *цис*-1-метил-4-изопропилциклогексана; в) возможных геометрических изомеров 1,2,3-триметилциклопентана.

14.6. Напишите уравнения реакций, протекающих при действии 1 молекулы брома: а*) на циклопентан; б) на циклогексан; в) на циклогептан. Какого типа реакции при этом протекают? Назовите образующиеся соединения.

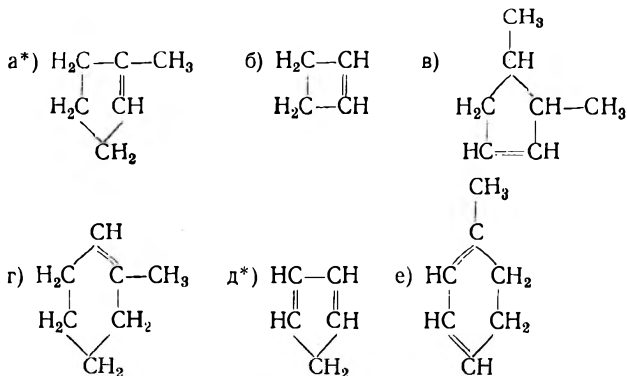
14.7. Какое течение реакций возможно при действии 1 молекулы брома: а) на циклопропан; б*) на 1,2,3-триметилциклопропан; в) на метилциклопропан; г) на циклобутан (при нагревании). Напишите уравнения реакций. Объясните причину особенности химических свойств соединений с трех- и четырехчленными циклами.

14.8. Напишите уравнения реакций раскрытия цикла при каталитическом гидрировании: а) циклопропана; б*) циклобутана; в) циклопентана. Для какого из этих циклопарафинов реакция протекает легко? Наиболее трудно? Почему?

14.9. Напишите уравнения реакций получения циклопарафинов, взяв в качестве исходных: а) 1,3-дибромпропан; б*) 1,4-дибром-2-метилбутан; в) 1,5-дибром-2,2-диметилпентан; г) 1,5-диiod-2-метилгексан; д) 2,6-дихлор-4-этилгептан. Назовите циклопарафины.

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

14.10. Назовите ¹ следующие соединения:



14.11. Напишите формулы : а*) 3-метилциклогексена; б) 4-метилциклопентена; в*) 1,4-циклогексадиена; г) 1-метил-1,3-циклопентадиена; д) 1,2,3-триметилциклогептена; е) 1,3,5-циклогептатриена.

14.12. Напишите формулы всех возможных изомеров, отличающихся положением двойной связи, для следую-

¹ По правилам номенклатуры ИЮПАК в непредельных углеводородах атомы углерода, за которыми следует двойная связь, должны быть обозначены наименьшими номерами. В алициклических углеводородах с одной двойной связью такой углерод всегда обозначается цифрой 1, которую поэтому в названиях можно не указывать.

щих соединений: а*) этилциклогексен; б) этилциклобутен; в) этилциклопентен. Назовите соединения.

14.13. Напишите уравнения реакций, протекающих при действии 1 молекулы брома: а*) на цикlopентен; б) на циклогексен; в*) на 1,3-циклогексадиен; г) на 1,4-циклогексадиен. Назовите полученные соединения. Объясните особенность протекания реакции в случае («в»).

ТЕРПЕНЫ

Δ 14.14. Напишите формулу строения углеродной цепи, характерной для ациклических терпенов. Покажите, как эта цепь может быть составлена из углеродных цепей молекул изопрена. Сколько атомов углерода содержится в молекулах терпенов? Как подразделяются терпены по форме углеродного скелета? Пользуясь примерами, приведенными в учебнике, сделайте вывод: к каким классам органических соединений относятся терпены и их производные. Укажите природный источник терпенов и их производных. Каково практическое применение этих соединений?

Δ 14.15. Напишите формулу строения характерного для моноциклических терпенов углеродного скелета ментана. Представьте схему образования скелета ментана из цепи ациклических терпенов. Приведите примеры соединений, относящихся к моноциклическим терпенам и их производным.

Δ 14.16. Напишите схемы превращения углеродного скелета ментана в углеродные скелеты пинана и камфана, характерные для бициклических терпенов. Приведите примеры соединений, относящихся к бициклическим терпенам и их производным.

Δ 14.17. Напишите уравнения реакций взаимодействия: а) α-пинена с 1 молекулой брома; б) камфоры с 1 молекулой H_2 в присутствии гидрирующего катализатора.

15. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА БЕНЗОЛА

Изомерия и номенклатура

15.1. Выведите формулы изомерных углеводородов: а) диметилбензолов; б*) метилэтилбензолов; в) этилизопропилбензолов. Назовите каждый углеводород, указав взаимное расположение радикалов цифрами, а также обозначениями *орто*-, *мета*-, *пара*-. Почему в бензоле

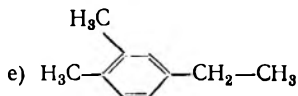
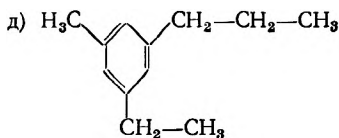
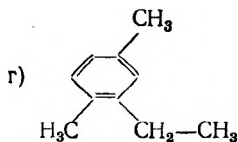
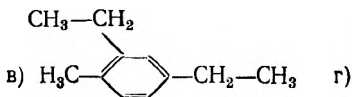
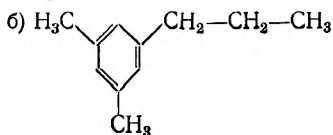
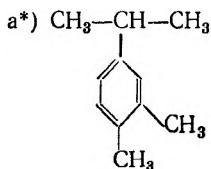
все углерод-углеродные связи равноценны и формула бензола, по Кекуле, с чередующимися простыми и двойными связями является лишь условной формулой? Объясните выровненность углерод-углеродных связей в кольце бензола.

15.2. Выведите и назовите все изомерные: а*) триметилбензолы; б) тетраметилбензолы; в) метилдиэтилбензолы.

15.3. Выведите и назовите все углеводороды ряда бензола, имеющие состав C_9H_{12} (восемь изомеров).

15.4. Напишите формулы: а*) *n*-этил-*трет*-изобутилбензола; б) *о*-метилизопропилбензола; в) *м*-диэтилбензола; г) *о*-этил-*втор*-бутилбензола. Назовите их, пользуясь цифровыми обозначениями положения радикалов.

15.5. Назовите следующие соединения:



15.6. Напишите формулы: а*) 2-фенилбутана; б) 2-метил-2-фенилпропана; в) 2-*о*-толилбутана; г*) 1-*п*-толилпропана; д) триметилфенилметана; е) фенилэтилена; ж) диметил-*м*-толилметана. Назовите каждое соединение как производное бензола.

Химические свойства

15.7. Напишите для бензола уравнения реакций (с образованием однозамещенных производных): а) сульфирования; б) нитрования; в) бромирования; г) хлорирования. Укажите условия протекания каждой реакции. Назовите образующиеся соединения.

15.8. Напишите уравнения реакций бромирования толуола (с образованием монобромзамещенных): а) при нагревании без катализатора; б) при действии в качестве катализатора железа или алюминия. Назовите образующиеся соединения.

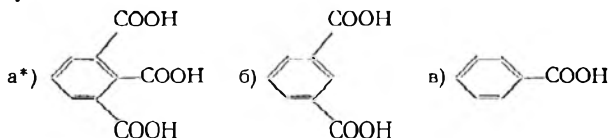
15.9. Напишите для бензола уравнения реакций присоединения: а) 3 молекул брома; б) 3 молекул хлора. Укажите условия, при которых протекают эти реакции. Назовите образующиеся соединения.

15.10. Какие из приведенных ниже углеводородов легко обесцвечивают раствор брома и какие не обесцвечивают: а*) фенилэтилен (стирол); б) этилбензол; в) *n*-толилацетилен; г) *n*-метилэтилбензол; д) 1-фенил-2-бутен? Напишите соответствующие уравнения реакций присоединения брома. Назовите образующиеся галогенпроизводные.

15.11. Напишите уравнения реакций исчерпывающего каталитического гидрирования: а) бензола; б) толуола; в) *m*-ксилола; г*) фенилэтилена (стирола); д) метилфенил-ацетилена. Назовите образующиеся углеводороды. В какой последовательности будут идти реакции гидрирования связей в соединениях «г» и «д»?

15.12. Напишите схемы реакций энергичного окисления (с полным окислением боковых цепей): а) толуола; б*) изопропилбензола; в) *n*-метилизопропилбензола; г) *m*-метилизобутилбензола; д) *n*-этилпропилбензола. Что представляют собой продукты окисления?

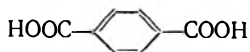
15.13. Напишите формулы и названия ароматических углеводородов C_9H_{12} , которые при окислении образуют следующие кислоты:



Напишите соответствующие схемы реакции.

Δ 15.14. а*) Ароматический углеводород состава C_9H_{10}

легко обесцвечивает раствор брома, присоединяя 1 молекулу Br_2 , а при окислении образует кислоту



Напишите формулу и название этого углеводорода, а также схемы указанных реакций, подтверждающих его строение. б) Некоторые изомерные углеводороды состава $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ ведут себя при химических реакциях так же, как описано в п. «а». Напишите формулу одного такого углеводорода, а также схемы аналогичных реакций, подтверждающих его строение.

Δ 15.15. а*) Ароматический углеводород состава C_9H_8 обесцвечивает раствор брома, присоединяя 2 молекулы Br_2 , а при окислении образует кислоту $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$; с аммиачным раствором оксида серебра дает характерный осадок. Напишите формулу и название углеводорода, а также схемы реакций. б) Некоторые изомерные углеводороды состава $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ ведут себя при реакциях так же, как описано в п. «а». Напишите формулу одного из углеводородов, отвечающих этому условию, а также схемы соответствующих реакций. в*) Два ароматических углеводорода состава $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ легко обесцвечивают раствор брома, при этом каждый присоединяет по две молекулы Br_2 . При присоединении двух молекул водорода тот и другой превращаются в *n*-диэтилбензол. Один из этих углеводородов образует характерный осадок с аммиаком полухлористой меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Выведите формулы обоих углеводородов. Напишите схемы указанных реакций, подтверждающих строение углеводородов.

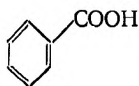
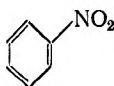
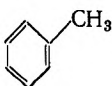
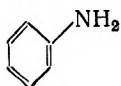
15.16. Напишите схемы: а) полимеризации стирола (фенилэтилена или винилбензола); б) полимеризации *n*-хлорстирола; в) сополимеризации стирола с 1,3-бутадиеном; г) сополимеризации стирола с нитрилом акриловой кислоты (акрилонитрилом). Укажите практическое значение получающихся полимеров.

П р а в и л а з а м е щ е н и я в б е н з о л ь н о м я д р е

15.17. Напишите схемы реакций (с введением одной новой замещающей группы): а*) нитрования этилбензола; б) бромирования фенола (оксибензола); в*) сульфиро-

рования нитробензола; г) сульфирования анилина (аминобензола); д) хлорирования бензолсульфокислоты; е) нитрования бензойной (бензолкарбоновой) кислоты; ж) хлорирования хлорбензола. Назовите образующиеся соединения. Объясните каждую реакцию с точки зрения правил замещения в бензольном ядре.

15.18. а) Напишите и объясните реакции последовательного нитрования бензола с введением одной, двух и трех нитрогрупп. Назовите нитросоединения. Какая из этих реакций протекает легче, какие труднее и почему? б) Напишите реакции бромирования (в присутствии катализатора) при действии 1 молекулы брома на следующие соединения:



Какие из приведенных соединений вступают в реакцию бромирования и другие реакции электрофильного замещения быстрее и какие медленнее по сравнению с бензолом?

15.19. В каком из трех изомерных ксилолов метильные группы проявляют согласованное влияние на реакции замещения? Напишите для этого изомера реакции нитрования с последовательным образованием: а*) мононитропроизводных; б) динитропроизводных; в) тринитропроизводного. Назовите все образующиеся нитропроизводные.

15.20. Напишите и объясните реакции нитрования (с введением одной новой нитрогруппы): а*) *o*-нитротолуола; б) *n*-нитротолуола; в) 1-окси-2,4-динитробензола; г) 1-окси-2,6-динитробензола. Назовите образующиеся соединения.

15.21. Напишите, как будут преимущественно протекать реакции бромирования: а*) *o*-бромфенола; б) *n*-хлоранилина; в) *m*-нитрофенола; г) *n*-крезола (*n*-окситолуола); д) *n*-бромфенола.

15.22. Исходя из бензола и используя последовательно необходимые реакции, получите: а*) *o*- и *n*-бромнитробензолы; б) *m*-бромнитробензол.

15.23. Исходя из толуола, получите: а) *о*- и *п*-нитробензойные кислоты; б*) *м*-нитробензойную кислоту.

Способы получения углеводородов ряда бензола

15.24. Напишите уравнения реакций получения ароматических углеводородов ряда бензола путем каталитического дегидрирования алициклических углеводородов: а) циклогексана; б) циклогексена; в) 1,4-диметилциклогексана; г) ментана. Назовите образующиеся углеводороды.

15.25. Какие углеводороды ряда бензола могут образоваться при реакции каталитической дегидроциклизации ациклических углеводородов: а) гексана; б) гептана; в) октана; г) 2-метилгексана; д) 4-метилгептана?

15.26. а) Напишите уравнение реакции образования бензола при полимеризации ацетилена. б*) Какой ароматический углеводород может образоваться при аналогичной полимеризации метилацетилена? Напишите реакцию.

15.27. Напишите схемы реакций получения следующих ароматических углеводородов, используя способ Вюрца — Фиттига: а*) этилбензола; б) изопропилбензола; в) 2-метил-2-фенилбутана. Какие побочные продукты образуются в каждом случае? Напишите соответствующие схемы реакции.

15.28. Напишите схемы реакций алкилирования бензола галогеналкилами по способу Фриделя—Крафтса для получения следующих углеводородов: а*) пропилбензола; б) *втор*-бутилбензола; в) изобутилбензола. Укажите условия проведения реакции.

15.29. Какой углеводород образуется при алкилировании бензола: а*) пропиленом; б) изобутиленом? Напишите уравнения реакций. Укажите условия их протекания; в) напишите уравнение реакции получения этим способом этилбензола.

15.30. Напишите уравнения реакций каталитического дегидрирования (отщепления 1 молекулы H_2): а*) этилбензола; б) изопропилбензола. Назовите образующиеся соединения.

16. МНОГОЯДЕРНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

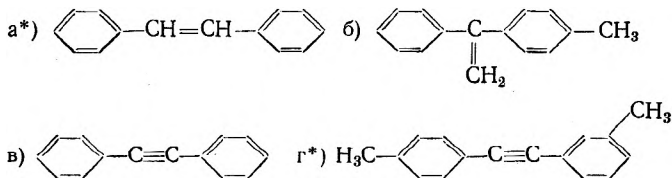
МНОГОЯДЕРНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ С НЕКОНДЕНСИРОВАННЫМИ ЯДРАМИ

16.1. Напишите формулы: а) дифенила (или бифенила); б) дифенилметана; в) 1,2-дифенилэтана; г) 1,1-дифенилэтана; г) трифенилметана; д) 1,4-дифенилбутана.

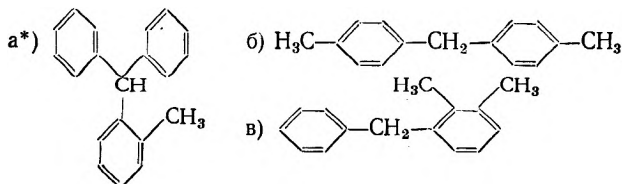
16.2. Напишите формулы: а*) ди-*n*-толила; б) ди-*m*-толила; в) ди-*o*-толила. Назовите эти соединения, рассматривая их как производные дифенила и пользуясь нумерацией или обозначениями *орто*-, *мета*- и *пара*-.

16.3. Напишите формулы: а*) 2-метилдифенила; б) *n*-метилдифенила; в) 2,3'-диметилдифенила; г*) *o*, *n'*-диметилдифенила.

16.4. Назовите следующие соединения:



16.5. Назовите следующие соединения:



МНОГОЯДЕРНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ЯДРАМИ

16.6. Напишите формулы: а) метилнафталинов (два изомера) и назовите их, пользуясь цифровыми и буквенными обозначениями положения заместителей; б*) α -изопропилнафталина; в*) 2-этилнафталина; г) 1-пропилнафталина; д) β -изобутилнафталина.

Δ 16.7*. Напишите формулы десяти возможных изомерных диметилнафталинов. Назовите их, пользуясь цифровыми обозначениями.

16.8. Напишите формулы: а) 1,5-диэтилнафталина; б) 1-метил-4-изопропилнафталина.

16.9. Напишите уравнения реакций, протекающих при действии на нафталин 1 молекулы: а*) хлора; б) брома; в) азотной кислоты (в виде нитрующей смеси). Объясните реакции. Назовите образующиеся соединения.

16.10*. Какие моносulьфокислоты можно получить при сульфировании нафталина в зависимости от температурных условий? Напишите уравнения реакций.

16.11. Учитывая влияние заместителей на течение реакций электрофильного замещения, а также особенности молекулы нафталина, укажите, какие соединения образуются при введении одного нового заместителя в результате реакций: а*) сульфирования 1-оксинафталина; б) нитрования 2-оксинафталина; в) бромирования 1-аминонафталина; г*) нитрования 1-нитронафталина; д) нитрования 2-нафталинсульфокислоты. Напишите и объясните реакции. Назовите продукты.

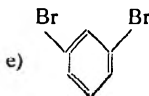
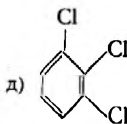
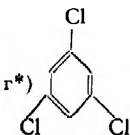
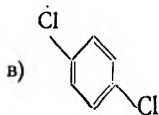
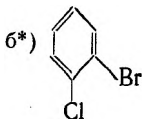
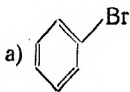
16.12. Напишите схемы реакций окисления: а) нафталина с образованием о-фталевой кислоты; б) антрацена с образованием антрахинона.

16.13. Напишите уравнения реакций гидрирования нафталина: а) 2 молекулами водорода; б) 5 молекулами водорода. Укажите условия и назовите продукты реакций.

16.14. Напишите формулы возможных изомерных метилантраценов (три изомера).

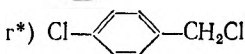
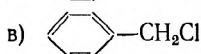
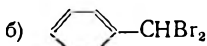
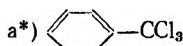
17. АРОМАТИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕН-, НИТРО- И СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫЕ

17.1. Назовите следующие соединения:

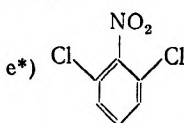
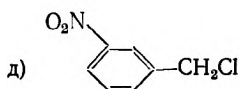
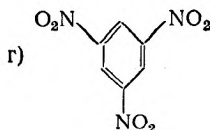
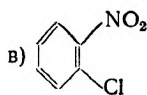
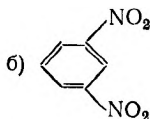
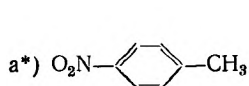


17.2. Выведите формулы и назовите все монобромпроизводные: а*) толуола (четыре изомера); б) *o*-ксилола (три изомера); в) *m*-ксилола (четыре изомера); г) *n*-ксилола (два изомера).

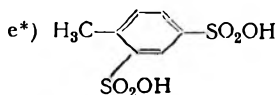
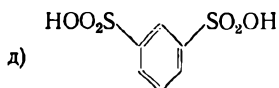
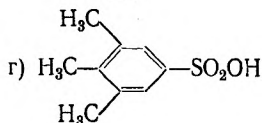
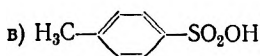
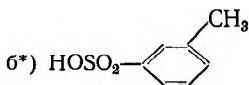
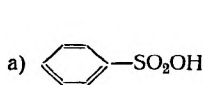
17.3. Назовите следующие соединения:



17.4. Назовите следующие соединения:



17.5. Назовите следующие соединения:



17.6. Напишите формулы: а*) *o*-толуолсульфокислота; б) *m*-бромбензолсульфокислота; в*) 3,5-динитробензолсульфокислота; г) 1,3,5-бензолтрисульфокислота.

17.7. Напишите формулы: а*) *n*, *n'*-дибромдифенилметана; б) 4,4'-динитродифенила; в*) 1,1-ди(*n*-хлорфе-

нил)-2,2,2-трихлорэтана; г) 4,4'-тринитротрифенилметана; д) 2-бром-4'-нитротрифенилметана; е) 2,4,6-трихлордифенилметана.

17.8. Напишите формулы: а*) 7-хлор-1-нитронафталина; б) 1,5-нафталиндисульфокислоты; в*) 1-антраценсульфокислоты; г) 2-антраценсульфокислоты; д) 9-нитроантрацена; е) 1,5-антрацендисульфокислоты; ж) 2,6-антрацендисульфокислоты. Назовите соединения «в», «г» и «д», используя буквенные обозначения положения заместителей.

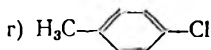
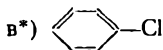
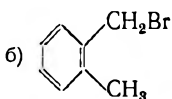
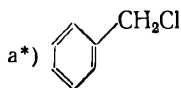
17.9. Напишите и объясните реакции получения из толуола: а*) *о*-бромтолуола; б*) бромистого бензила (фенилбромметана); в) бромистого бензилидена (фенилдибромметана); г) *п*-хлортолуола; д) (*п*-бромфенил)-дибромметана; в) (*о*-хлорфенил)-трихлорметана.

17.10. Напишите схемы последовательных реакций получения, исходя из бензола, следующих соединений (с учетом направляющего влияния заместителей): а*) *м*-бромнитробензола; б) *п*-хлорнитробензола; в*) *о*-бромбензолсульфокислоты; г) *м*-хлорбензолсульфокислоты; д) *м*-нитробензолсульфокислоты; е) 2,4-динитрохлорбензола. В п. «б», «в», «е» укажите, какие соединения образуются одновременно в качестве побочных продуктов.

17.11. Напишите схемы реакций получения из соответствующих углеводородов следующих соединений: а) 2,4-динитротолуола; б) *о*-бромнитробензола; в) 1,3,5-тринитробензола; г) *п*-нитроэтилбензола. Какие условия требуются для проведения этих реакций (с учетом влияния заместителей на скорость реакций замещения)?

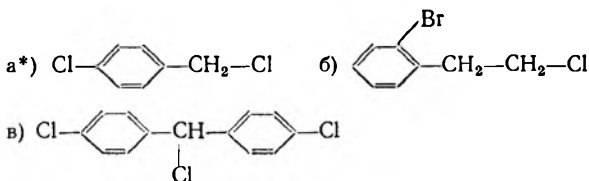
17.12. Напишите уравнения реакций получения из соответствующих углеводородов следующих соединений: а) *п*-толуолсульфокислоты; б) *о*-этилбензолсульфокислоты; в) *м*-бензолдисульфокислоты. Укажите условия проведения реакций.

17.13. Напишите уравнения реакций действия щелочи на:



Укажите условия протекания реакций.

17.14. Напишите уравнения реакций, которые будут происходить, если следующие соединения кипятить с водным раствором щелочи:



Какие из атомов галогена не вступят в реакцию? Почему?

17.15. Напишите уравнения реакций образования солей при действии: а*) раствора едкого натра (без нагревания) на бензолсульфокислоту; б) раствора поташа (карбоната калия) на *n*-толуолсульфокислоту; в) раствора соды (карбоната натрия) на α -нафталинсульфокислоту¹.

17.16. Напишите схемы последовательных реакций получения, исходя из бензола, *n*-алкилбензолсульфонатов натрия с алкилом: а*) $C_{12}H_{25}$ —; б) $C_{18}H_{37}$ —. Для чего применяются щелочные алкилбензолсульфонаты с длинноцепными алкилами?

18. ФЕНОЛЫ И АРОМАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

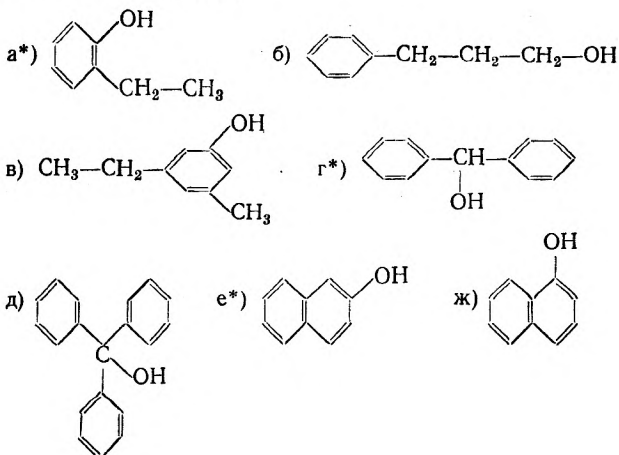
Номенклатура и изомерия

18.1. а*) Выведите формулы всех изомерных фенолов и ароматического спирта состава C_7H_8O . Дайте им возможные названия (в том числе и тривиальные); б) выведите формулы пяти изомерных ароматических спиртов состава $C_8H_{10}O$ и назовите их; в) выведите формулы всех фенолов состава $C_8H_{10}O$, имеющих в бензольном кольце один алкильный радикал, и назовите их.

18.2. Какие из приведенных ниже соединений относятся к фенолам и какие к ароматическим спиртам; на-

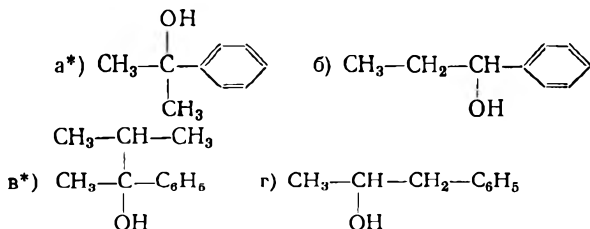
¹ О реакции щелочного плавления сульфокислот см. 18.20 и 18.21. О реакции восстановления нитросоединений см. 21.14—21.19.

зовите все соединения:



18.3. Напишите формулы следующих ароматических спиртов: а*) метилфенилкарбинола; б) фенилбензилкарбинола; в) метил-*n*-нитрофенилкарбинола.

18.4. Назовите следующие соединения:



18.5. Напишите формулы: а) *m*-хлорфенола; б) 2-хлорфенола; в) 1-нитро-2-нафтола; г) 4-хлор-1-нафтола; д) *n*-бромбензилового спирта. Дайте этим соединениям другие возможные названия.

Х и м и ч е с к и е с в о й с т в а ¹

18.6. Как относятся к действию водного раствора щелочи: а*) *n*-крезол; б) резорцин (*m*-диоксибензол); в) α -нафтол; г*) бензиловый спирт; д) 2-фенилэтанол? Напишите реакции. Назовите полученные соединения. В каких случаях реакция практически не идет? Почему?

¹ Реакции окисления фенолов см. 19.12.

18.7. Напишите уравнения реакций, протекающих при действии: а) соляной кислоты на фенолят натрия; б*) разбавленной серной кислоты на *о*-крезолят натрия; в*) угольной кислоты на β -нафтолят калия; г) соляной кислоты на натриевые феноляты всех изомерных диоксибензолов; д) разбавленной серной кислоты на натриевые феноляты всех изомерных α , α -диоксинафталинов.

18.8. Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии: а) фенолята натрия с хлорангидридом уксусной кислоты; б*) *n*-крезолята натрия с хлорангидридом изомасляной кислоты; в) натриевого фенолята гидрохинона (*n*-диоксибензола) с хлорангидридом пропионовой кислоты. К какому классу соединений относятся полученные продукты? Назовите их.

18.9. Напишите уравнения реакций, протекающих при действии уксусного ангидрида: а) на фенол; б*) на α -нафтол; в) на пирокатехин (*о*-диоксибензол). Назовите образующиеся соединения.

18.10. Используя соответствующие феноляты и галогенангидриды кислот, получите: а*) фениловый эфир изовалериановой кислоты; б) α -нафтиловый эфир пропионовой кислоты; в) *n*-нитрофениловый эфир уксусной кислоты. Назовите исходные соединения.

18.11. Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии: а*) фенолята натрия с хлористым этилом; б) *n*-крезолята натрия с бромистым изопропилом; в) β -нафтолята натрия с хлористым метилом. Назовите образующиеся соединения. К какому классу соединений они относятся?

18.12. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно получить: а*) дифениловый эфир; б) фенил-*n*-толиловый эфир. К какой группе эфиров относятся эти соединения? Назовите исходные соединения.

18.13. Напишите уравнения реакций гидрирования ароматического ядра следующих соединений: а*) фенола; б) *n*-крезола; в) 2,4-диметилфенола. Назовите полученные соединения.

18.14*. Какие однозамещенные производные фенола образуются, если его: а) хлорировать; б) бромировать; в) сульфировать; г) нитровать? Напишите и объясните реакции. Укажите условия протекания реакций. Назовите получающиеся соединения.

18.15*. Какие соединения могут быть получены при действии: а) избытка брома на фенол; б) избытка азотной

кислоты на *м*-крезол; в) избытка азотной кислоты на *п*-крезол. Объясните реакции. Назовите образующиеся соединения.

18.16. Напишите уравнения реакций, протекающих при действии: а*) 1 молекулы брома на *п*-фенолсульфокислоту; б) 1 молекулы хлора на *о*-нитрофенол; в) 1 молекулы азотной кислоты (реакция нитрования) на резорцин (*м*-диоксибензол). Объясните реакции. Назовите образующиеся соединения.

Δ 18.17. а) Напишите схему образования феноло-формальдегидной смолы. Как называется протекающая в этом случае реакция образования высокомолекулярных соединений? В чем ее особенность? б) Напишите схему образования смолы при взаимодействии *п*-крезола с уксусным альдегидом. Возможно ли здесь образование трехмерного полимера типа резита? в) Можно ли получить феноло-альдегидную смолу из 2,4-диметилфенола?

Способы получения фенолов¹

18.18. Напишите уравнения реакций и укажите условия получения фенолов: а*) из бромбензола; б) из *о*-хлортолуола; в) из *м*-нитрохлорбензола; г) из α -хлорнафталина. Назовите образующиеся фенолы.

18.19. Напишите уравнения реакций получения фенолов: а*) из 2,4-динитрохлорбензола; б) из 2,4,6-тринитрохлорбензола. Чем отличаются условия проведения этих реакций от условий реакций в 18.18? Почему? Назовите образующиеся соединения.

18.20. Напишите уравнения реакций и укажите условия получения фенолов: а) из бензолсульфокислоты; б*) из *п*-толуолсульфокислоты; в) из 2,4-диметилбензолсульфокислоты; г) из *м*-бензолдисульфокислоты; д) из 2,4-толуолдисульфокислоты.

18.21. Из каких сульфокислот методом щелочного плавления можно получить: а*) β -нафтол; б) 1,5-диоксинафталин? Напишите схему реакций. Назовите исходные сульфокислоты.

18.22. Напишите схему последовательных реакций, с помощью которых можно получить: а*) из толуола *п*-крезол; б) из нитробензола *м*-нитрофенол; в*) из

¹ Получение фенолов из первичных ароматических аминов см. 22.7—22.10.

нафталина α -нафтол; г) из антрацена 1-оксиантрацен. Объясните реакции. Назовите все промежуточные продукты.

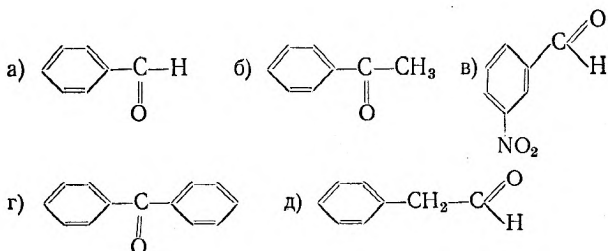
18.23. Напишите схему последовательных реакций, с помощью которых можно получить из бензола: а*) *n*-фенолсульфокислоту; б) *m*-нитрофенол; в) 2,4-дихлорфенол; г) пикриновую кислоту (2,4,6-тринитрофенол). Объясните реакции.

19. АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ. ХИНОНЫ

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Номенклатура и изомерия

19.1. Назовите следующие соединения:



К каким из этих соединений относятся тривиальные названия: бензофенон, ацетофенон?

19.2. Напишите формулы: а) *o*-оксибензальдегида; б) этилфенилкетона; в) *o*-бензальдегидсульфокислоты; г) β -фенилакрилового альдегида; д) 3-метокси-4-оксибензальдегида¹. К каким из них относятся тривиальные названия: ванилин, салициловый альдегид, коричный альдегид?

Химические свойства

19.3. Напишите схемы реакций окисления: а*) *n*-нитробензойного альдегида; б) фенилуксусного альдегида; в) *o*-хлорбензойного альдегида. Назовите полученные соединения.

¹ Метоксигруппа $\text{CH}_3\text{O}-$.

19.4. Какие реакции можно использовать, чтобы отличить друг от друга: а*) бензойный альдегид и дифенилкетон; б) фенилуксусный альдегид и метилфенилкетон?

19.5. Напишите реакции восстановления: а*) *n*-бромбензойного альдегида; б) метилфенилкетона; в) дифенилкетона; г) фенилуксусного альдегида. Назовите полученные ароматические спирты.

19.6. Какие соединения получаются при действии синильной кислоты: а*) на бензойный альдегид; б) на пропилфенилкетон? Напишите уравнения реакций.

Δ 19.7. а) Напишите схемы реакций, с помощью которых из бензойного альдегида можно получить бензиловый спирт, бензойную кислоту; б) напишите, как те же соединения получаются из бензойного альдегида по реакции Канниццаро. Каковы условия последней реакции?

С п о с о б ы п о л у ч е н и я

19.8. Напишите схемы реакций получения альдегидов: а) из бензилового спирта; б*) из хлористого бензилидена (фенилдихлорметана); в) из *n*-толилкарбинола; г) из 1,1-дибром-2-фенилэтана.

19.9. Напишите и объясните последовательные реакции, при помощи которых из толуола можно получить: а) бензальдегид (через бензиловый спирт); б*) *n*-нитробензальдегид (через нитротолуол); в) *n*-хлорбензальдегид; г) *m*-бензальдегидсульфокислоту.

19.10. Напишите уравнения реакций получения ароматических кетонов по способу Фриделя — Крафтса: а) из бензола и хлорангидрида уксусной кислоты; б) из толуола и хлорангидрида масляной кислоты. Назовите полученные кетоны.

19.11. Получите из соответствующих ароматических углеводородов и хлорангидридов кислот следующие соединения: а*) изобутил-*n*-толилкетон; б) дифенилкетон. Назовите исходные соединения. Объясните реакции.

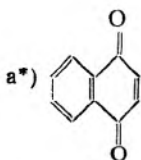
Х И Н О Н ы

19.12. Напишите схемы реакций образования хинонов: а) из *n*-диоксибензола (гидрохинона); б) из *o*-диоксибензола (пирокатехина), назовите получающиеся хиноны; в*) объясните невозможность образования хи-

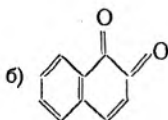
нона из *м*-диоксибензола (резорцина); г) напишите уравнения реакций образования всех возможных хинонов из изомерных двухатомных фенолов $C_7H_6O_2$.

19.13. Напишите схемы реакций восстановления: а) *п*-бензохинона; б) *о*-бензохинона; в) 2,5-диметил-1,4-бензохинона; г) 2,3,5,6-тетрахлорбензохинона.

Δ 19.14. Ниже приведены формулы двух хинонов нафталинового ряда:



1,4-нафтохинон



1,2-нафтохинон

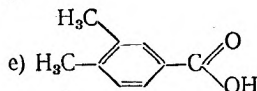
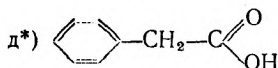
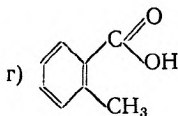
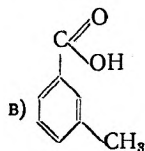
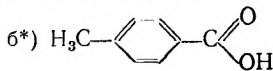
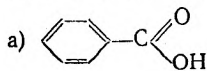
Из каких оксипроизводных нафталина они могут быть получены? Напишите схемы реакций. Назовите исходные соединения.

Δ 19.15. Напишите формулы: а*) 9,10-антрахинона; б) 1,2-диокси-9,10-антрахинона. Для каждого из них напишите уравнения реакций восстановления. Назовите образующиеся соединения¹.

20. АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ОКСИКИСЛОТЫ

Номенклатура и изомерия

20.1. Назовите следующие соединения:



¹ См. также 23.10—23.11.

20.2. Напишите формулы кислот: а*) *о*-бензолдикарбоновой; б) *м*-бензолдикарбоновой; в) *п*-бензолдикарбоновой. Укажите их тривиальные названия.

20.3. Напишите формулы кислот: а) *о*-бромбензойной; б) *п*-аминобензойной; в) *м*-нитробензойной; г) *о*-сульфобензойной; д*) 3-бромфталевой; е) нитротерефталевой.

20.4. Выведите формулы всех изомерных оксibenзойных кислот. Назовите их. Какая из них называется салициловой кислотой?

Δ 20.5. Напишите формулы кислот: а*) 3,4,5-триоксибензойной; б) 2-оксиизофталевой. Какая из них называется галловой кислотой?

Х и м и ч е с к и е с в о й с т в а

20.6. Напишите уравнения реакций образования солей при взаимодействии: а) бензойной кислоты с гидроксидом натрия; б*) *п*-бромбензойной кислоты с гидроксидом кальция; в*) фталевой кислоты с гидроксидом бария; г) терефталевой кислоты с 1 молекулой гидроксида калия. Назовите образующиеся соли.

20.7. Напишите схемы реакций, протекающих при действии пятихлористого фосфора PCl_5 на кислоты: а*) бензойную; б) *п*-нитробензойную; в*) фталевую; г) терефталевую. Назовите образующиеся соединения.

20.8. Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии: а*) хлорангидрида бензойной кислоты (хлористого бензоила) с натриевой солью этой кислоты; б) бромангидрида *п*-толуолкарбоновой (*п*-толуиловой) кислоты с калиевой солью этой кислоты. Назовите образующиеся соединения.

20.9. Напишите уравнения реакций, протекающих при действии воды: а) на бензойный ангидрид; б) на фталевый ангидрид. Назовите образующиеся соединения.

20.10. Напишите уравнения реакций взаимодействия: а*) бензойного ангидрида с этиловым спиртом; б) фталевого ангидрида с метиловым спиртом.

20.11. Напишите уравнения реакций, которые протекают в присутствии концентрированной серной кислоты при взаимодействии следующих соединений: а) бензойной кислоты и пропилового спирта; б) *о*-толуолкарбоновой (*о*-толуиловой) кислоты и метилового спирта; в) фенилуксусной кислоты и изобутилового спирта. Назовите образующиеся соединения.

20.12. Напишите схемы реакций образования: а*) диметилового эфира фталевой кислоты; б) диэтилового эфира терефталевой кислоты.

20.13. Напишите уравнения реакций, протекающих при действии аммиака: а*) на хлорангидрид бензойной кислоты (хлористый бензоил); б) на бромангидрид *п*-толуолкарбоновой кислоты; в*) на дихлорангидрид фталевой кислоты; г) на дихлорангидрид изофталевой кислоты.

20.14. Получите последовательными реакциями из аммониевой соли бензойной кислоты ее амид, затем нитрил (ср. 8.24 и 8.28).

20.15. Напишите и сопоставьте реакции, протекающие при действии на салициловую кислоту: а*) едкого натра; б*) карбоната натрия (сода). Объясните различия в протекании этих реакций. Назовите образующиеся соединения.

в) Напишите аналогичные уравнения реакций с галловой кислотой.

20.16. Напишите уравнения реакций получения: а*) метилового эфира салициловой кислоты; б*) ацетилсалициловой кислоты; в) полного уксуснокислого эфира галловой кислоты.

Δ 20.17*. На нитриевую фенолят-соль салициловой кислоты (см. ответ 20.15) подействуйте избытком иодистого метила. Что представляет собой полученный продукт? Напишите и объясните реакцию его гидролиза в кислой среде. Назовите конечное соединение.

20.18*. Напишите для бензойной кислоты уравнения реакций: а) сульфирования; б) нитрования; в) бромирования. Объясните реакции. Назовите образующиеся соединения.

20.19. Напишите для салициловой кислоты схемы реакций: а*) бромирования; б) нитрования. Назовите образующиеся соединения. Почему эти реакции с салициловой кислотой протекают легче, чем с бензойной кислотой?

С п о с о б ы п о л у ч е н и я ¹

20.20. Напишите схемы реакций получения замещенных ароматических кислот путем окисления:

¹ О получении незамещенных одноосновных и многоосновных бензолкарбоновых кислот путем окисления ароматических углеводов см. 15.12, 15.13 и 16.12 «а». Об образовании ароматических кислот при окислении альдегидов см. 19.3,

а) *n*-бромтолуола; б) *m*-нитроэтилбензола; в) 2,4-динитротолуола; г) 2,5-дихлор-*n*-ксилола. Назовите образующиеся соединения. Объясните реакции.

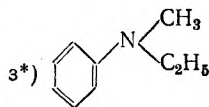
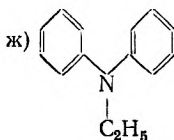
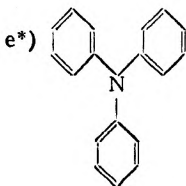
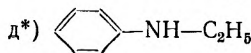
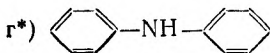
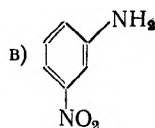
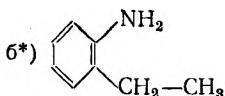
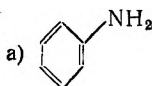
20.21. Напишите и объясните последовательные реакции, при проведении которых, исходя из толуола, можно получить кислоты: а*) *n*-нитробензойную; б*) *m*-нитробензойную; в) *o*-хлорбензойную; г) *m*-хлорбензойную. Назовите все промежуточные и конечные соединения; д) как из *m*-ксилола получить 2-хлор-1,3-бензолдикарбоновую кислоту; напишите схемы реакций.

Δ 20.22. Напишите схемы реакций получения кислот, взяв в качестве исходных: а*) бензотрихлорид (фенилтрихлорметан); б) (*n*-нитрофенил)трибромметан. Назовите образующиеся кислоты.

21. АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

К л а с с и ф и к а ц и я , и з о м е р и я , н о м е н к л а т у р а

21.1. Какие из нижеприведенных соединений являются первичными, вторичными и третичными аминами, какие следует считать ароматическими и какие жирноароматическими аминами:



Назовите соединения известными вам способами.

21.2. Напишите формулы: а*) *o*-метиланилина; б) *m*-толиламина; в) *n*-метиланилина; г*) *m*-броманилина; д) 2,4-динитроанилина; е) фенилбензиламина; ж) дифенил-

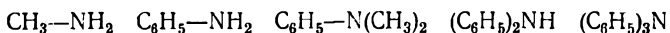
метиламина; з*) дипропиланилина; и) метилпропиланилина. Дайте каждому соединению другие названия, выражающие его строение. Какие из этих соединений называются толуидинами?

21.3. Напишите формулы: а) α -нафтиламина; б) 2-нафтиламина; в*) метил-1-нафтиламина; г*) диметил- β -нафтиламина; д) диэтил- α -нафтиламина. Укажите первичные, вторичные и третичные амины. Какие другие систематические названия можно дать этим соединениям?

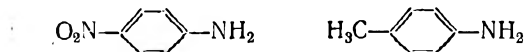
21.4. Напишите формулы: а*) *о*-фенилендиамин; б) *м*-фенилендиамин; в) *п*-фенилендиамин; г*) 2,4-толилендиамин¹; д*) 4,4'-диаминодифенила; е) 4,4',4''-триаминотрифенилметана. Какое из этих соединений называется бензидином? Какие другие систематические названия можно дать этим соединениям?

Х и м и ч е с к и е с в о й с т в а

21.5. Напишите уравнения реакций образования солей при действии: а*) соляной кислоты (хлористого водорода) на *п*-толуидин; б) бромистого водорода на α -нафтамин; в) иодистого водорода на диметиланилин; г*) серной кислоты на 1 и на 2 молекулы *о*-толуидина; д) серной кислоты на 1 и на 2 молекулы диэтиланилина. Назовите полученные соединения как соли аминов и как соли замещенного аммония; Δ е) учитывая характер заместителей, связанных с атомом азота, укажите, какие из приведенных ниже аминов должны являться более сильными и какие более слабыми основаниями по сравнению с аммиаком и с анилином:



Δ ж) учитывая электронодонорный или электроноакцепторный характер заместителей в бензольном кольце, укажите, какой из приведенных ниже аминов более сильный и какой более слабое основание по сравнению с анилином:



21.6. Напишите уравнения реакций образования солей при взаимодействии: а*) *п*-фенилендиамин с 1 и с 2 молекулами бромистого водорода; б) 2,4-диаминотолу-

¹ Толилсн — двухвалентный радикал толуола за счет бензольного ядра $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$.

ола с 1 и с 2 молекулами хлористого водорода; в*) *m*-фенилендиамин с серной кислотой, г) 4,4'-диаминодифенила (бензидина) с серной кислотой.

21.7. Напишите уравнения реакций, которые протекают, если нагревать с раствором едкого натра следующие соли: а*) хлористый фениламмоний; б) бромистый *n*-толиламмоний; в) иодистый β -нафтиламмоний; г) сернокислый *o*-толиламмоний; д*) сернокислую соль *m*-диаминобензола (*m*-фенилендиамин); е) бромистоводородную соль 2,4-диаминотолуола (2,4-толилендиамин). Назовите образующиеся амины.

21.8. Напишите уравнения реакций действия азотистой кислоты на следующие вторичные и третичные ароматические амины ¹: а*) этиланилин; б) бензилфениламин; в*) диэтиланилин; г) метилэтиланилин. Назовите продукты реакций. В чем особенность действия азотистой кислоты на третичные жирно-ароматические амины сравнительно с третичными аминами жирного ряда?

21.9. Напишите уравнения реакций: а*) анилина с хлорангидридом бензойной кислоты (хлористым бензоилом); б) *n*-толуидина с хлорангидридом уксусной кислоты (хлористым ацетилом); в) метиланилина с хлористым бензоилом; д) этил-*n*-толиламина с хлористым ацетилом. Как называются реакции этого типа? К какому классу соединений относятся образующиеся вещества? Назовите их.

21.10. Напишите уравнения реакций ацетилирования аминов при действии уксусного ангидрида: а*) на *n*-толуидин; б) на *n*-хлоранилин; в) на α -нафтиламин; г) на дифениламин. Назовите образующиеся соединения.

21.11. Напишите уравнения реакций взаимодействия: а*) *n*-толуидина и 1 молекулы хлористого метила; б) α -нафтиламина и 1 молекулы иодистого этила; в) этиланилина и 1 молекулы иодистого метила; г) этил-*n*-толиламина и 1 молекулы иодистого этила. Назовите образующиеся соединения. На каждое из них подействуйте раствором едкого кали при нагревании. Назовите вновь образующиеся соединения. Как называется реакция превращения ароматических аминов во вторичные или третичные жирно-ароматические амины?

¹ О действии азотистой кислоты на первичные ароматические амины см. 22.1—22.3.

21.12. Напишите уравнения реакций сульфирования (действие концентрированной серной кислоты при нагревании): а) анилина; б) диметиланилина; в) α -нафтил-амин. Назовите образующиеся сульфокислоты. К каким из них относятся тривиальные названия: сульфаниловая кислота, нафтионовая кислота?

21.13. Напишите уравнения реакций действия на анилин: а) избытка хлора; б) избытка брома. Назовите образующиеся соединения. Чем объясняется легкость галогенирования анилина?

С п о с о б ы п о л у ч е н и я

21.14. Напишите схемы реакций получения ароматических аминов путем восстановления: а) нитробензола; б*) *n*-нитротолуола; в) α -нитронафталина; г) *o*-хлорнитробензола; д) *n*-нитробензойной кислоты. Назовите образующиеся соединения. Как называется реакция восстановления нитросоединений в амины? Как ее осуществляют в технике?

21.15. Напишите схемы реакций последовательного превращения нитрогрупп в аминокгруппы при восстановлении: а*) *m*-динитробензола; б) 4,4'-динитродифенила; в) 1,5-динитронафталина; г) 2,6-динитротолуола. Назовите все образующиеся соединения.

21.16. Напишите схему последовательных реакций, с помощью которых можно получить, исходя из бензола: а*) *m*-хлоранилин; б*) *n*-хлоранилин; в) *m*-броманилин; г) *o*-броманилин; д) *m*-аминобензолсульфокислоту; е) 1-хлор-2,4-диаминобензол (4-хлор-*m*-фенилендиамин). Назовите все промежуточные соединения. Объясните реакции.

21.17. Напишите схему последовательных реакций, с помощью которых можно получить, исходя из толуола, следующие амины: а) *n*-толуидин; б) 2,4-диаминотолуол (2,4-толилендиамин). Назовите промежуточные продукты. Объясните реакции.

21.18. Напишите схему последовательных реакций, с помощью которых из толуола можно получить кислоты: а*) *n*-аминобензойную; б) *m*-аминобензойную; в) 2,6-диаминобензойную.

21.19. Напишите схемы последовательных реакций получения, исходя из нафталина: а) α -нафтиламина; б) 1,5-диаминонафталина (1,5-нафтилендиамина)¹.

22. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ И АЗОСОЕДИНЕНИЯ. АЗОКРАСИТЕЛИ

Получение диазосоединений

22.1. Напишите уравнения реакций получения диазосоединений при действии раствора азотистокислого натрия (нитрита натрия) на следующие растворенные в соляной кислоте первичные ароматические амины: а) анилин; б*) *n*-толуидин; в) *m*-нитроанилин; г*) *n*-хлоранилин; д) α -нафтиламин; е) 2,4-диметиланилин. Как называют реакцию получения диазосоединений? В каких температурных условиях ее проводят. Почему? Назовите полученные соединения как соли диазония и как диазосоединения из соответствующих аминов.

22.2. Напишите уравнения реакций диазотирования соответствующих аминов, чтобы получить следующие диазосоединения: а*) хлористый β -нафтилдиазоний; б) хлористый *n*-нитрофенилдиазоний; в) хлористый *n*-бромфенилдиазоний; г) хлористый *m*-толилдиазоний; д) бромистый *o*-хлорфенилдиазоний; е) кислый сернокислый 2,4-динитрофенилдиазоний; ж) сернокислый 2,6-дихлорфенилдиазоний.

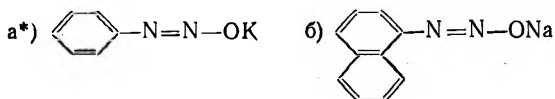
22.3. Напишите уравнения реакций диазотирования (в солянокислом растворе): а*) *m*-фенилендиамина (1,3-диаминобензола); б) 4,4'-диаминодифенила (бензидина).

22.4. Напишите формулы диазосоединений: а*) из 4-нитро-1-нафтиламина; б) из 1-нитро-2-нафтиламина. Назовите их как соли диазония. Напишите уравнения реакций получения.

Δ 22.5. Напишите схемы последовательных реакций, протекающих при действии избытка щелочи на следующие соли: а) хлористый фенилдиазоний; б*) хлористый *m*-нитрофенилдиазоний; в) хлористый *n*-хлорфенилдиазоний; г) хлористый α -нафтилдиазоний. Что представляют собой продукты взаимодействия солей диазония с 1 и с 2 молекулами щелочи.

¹ Нафтилен — двухвалентный радикал нафталина $-\text{C}_{10}\text{H}_6-$.

Δ 22.6. Напишите схемы последовательных реакций, протекающих при действии избытка соляной кислоты на следующие диазотаты:



Назовите образующиеся соединения.

Реакции диазосоединений с выделением азота

22.7. Напишите уравнения реакций, протекающих, если нагревать в водных растворах следующие диазосоединения: а*) хлористый *m*-толилдиазоний; б) хлористый *n*-бромфенилдиазоний; в) хлористый α-нафтилдиазоний; г) бромистый 2,6-диметилфенилдиазоний; д) кислый сернокислый 2,4-динитрофенилдиазоний. Назовите образующиеся соединения.

22.8. Напишите последовательные уравнения реакций получения фенолов через диазосоединения, взяв в качестве исходных веществ следующие амины: а*) β-нафтиламин; б) анилин; в) *n*-толуидин; г) *m*-хлоранилин; д) *n*-нитроанилин. Назовите промежуточные соли диазона и получаемые фенолы.

22.9. Напишите схемы последовательных реакций, с помощью которых можно через диазосоединения получить: а*) *o*-крезол из толуола; б) фенол из бензола; в) α-нафтол из нафталина; г) *m*-хлорфенол из бензола; д) *n*-бромфенол из бензола; е) *m*-фенолсульфокислоту из бензола; ж) *n*-оксибензойную кислоту из толуола; з) *m*-оксибензойную кислоту из толуола. Назовите промежуточные соединения.

22.10. Напишите схемы последовательных реакций, с помощью которых можно через диазосоединения получить: а*) *m*-нитрофенол из бензола; б) резорцин (*m*-диоксибензол) из бензола; в) 2,4-диоксихлорбензол (4-хлоррезорцин) из бензола; г) 2,6-диокситолуол (2-метилрезорцин) из толуола. Назовите промежуточные соединения. Объясните реакции.

Δ 22.11. Напишите схемы реакций, с помощью которых из галогенида *n*-толилдиазония можно получить: а*) *n*-хлортолуол, б) *n*-бромтолуол; в*) нитрил *n*-толуиловой (*n*-толуолкарбоновой) кислоты; г) *n*-иодтолуол.

Напишите схемы последовательных реакций получения через диазосоединения: д) хлорбензола из бензола; е) *о*-иодтолуола из толуола; ж) *м*-нитроидбензола из бензола; з) нитрила *п*-хлорбензойной кислоты из хлорбензола. Укажите условия проведения реакций.

Реакция азосочетания. Азосоединения (азокрасители)

22.12. Напишите уравнения реакций азосочетания хлористого фенилдиазония со следующими фенолами и аминами: а*) с *о*-крезолом; б) с *м*-крезолом; в) с *м*-хлорфенолом; г) с *о*-нитрофенолом; д) с 2,6-динитрофенолом; е*) с диметиланилином; ж) с *о*-нитродиметиланилином; з) с метилэтиланилином. Объясните течение реакций. Укажите условия азосочетания. Назовите полученные соединения (азокрасители) как производные азобензола.

22.13. Напишите уравнения реакций азосочетания: а*) хлористого *м*-хлорфенилдиазония с *п*-крезолом; б) хлористого *п*-оксифенилдиазония с *п*-нитрофенолом; в) хлористого *п*-толилдиазония с *п*-бромфенолом; г) бромистого фенилдиазония с 2,4-диметилфенолом. Назовите полученные азосоединения как производные азобензола. Объясните реакции.

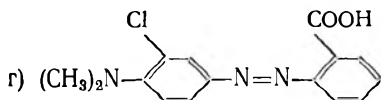
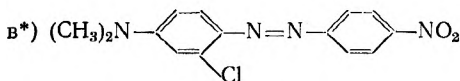
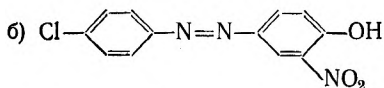
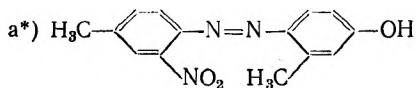
22.14*. Напишите формулы: а) толуола; б) бензолсульфокислоты; в) *п*-хлорфенола; г) *о*-нитрофенола; д) 2,4,6-трибромфенола; е) диэтиланилина (диэтиламинобензола); ж) 1-диэтиламино-2,4,6-триметилбензола; з) бензойной кислоты; и) салициловой (*о*-оксибензойной) кислоты; к) *п*-оксибензойной кислоты. Какие из них не вступают в азосочетание с диазосоединениями, какие сочетаются и почему?

22.15. Напишите уравнения реакций азосочетания: а*) диазосоединения из α -нафтиламина с β -нафтолом; б) диазосоединения из *м*-нитроанилина с α -нафтолом.

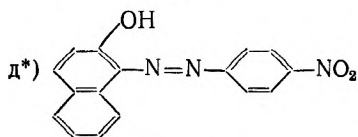
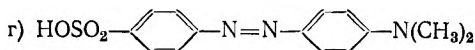
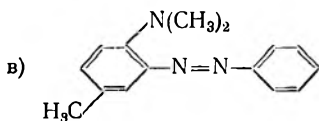
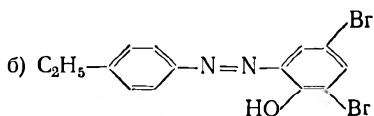
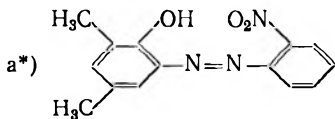
22.16. Напишите схемы последовательных реакций получения азокрасителей, беря в качестве азосоставляющей фенол, а в качестве диазосоставляющей: а*) *м*-нитроанилин; б) *п*-толуидин; в) 4-нитро-1-нафтиламин. Назовите все промежуточные соединения и красители.

Δ 22.17. Подобрав необходимые в каждом случае диазосоставляющую и азосоставляющую, напишите после-

довательные реакции синтеза азокрасителей:



Δ 22.18. Напишите схемы последовательных реакций синтеза приведенных ниже азокрасителей, подобрав соответствующие диазосоставляющие и азосоставляющие:



Δ 22.19. Объясните последовательный ход процессов «холодного» крашения на примерах 22.18.

Реакции образования диазиносоединений

Δ 22.20. Напишите уравнения реакций взаимодействия при недостатке кислоты: а*) хлористого фенилдиазония с анилином; б) хлористого *m*-толилдиазония с *m*-толуидином. Чем отличаются образующиеся вещества от азосоединений? К какому классу веществ их следует отнести?

Δ 22.21. Напишите схемы превращения диазиносоединений, получаемых в 22.20, в соответствующие азосоединения.

23. ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫЕ И АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

23.1. Напишите для трифенилметана: а*) действие 1 молекулы хлора; б) действие 1 молекулы брома; в) окисление. Назовите образующиеся соединения.

23.2. Напишите уравнения реакций действия на трифенилкарбинол кислот: а*) соляной; б) бромистоводородной. Назовите образующиеся соединения.

23.3. Напишите схемы реакций, с помощью которых можно получить аминопроизводные трифенилметана: а*) из 4-нитротрифенилметана; б) из 4,4'-динитротрифенилметана; в) из 4,4',4''-тринитротрифенилметана. Назовите полученные азосоединения.

23.4. Напишите схему реакции окисления для 4,4',4''-триаминотрифенилметана. На полученное соединение (назовите его) подействуйте соляной кислотой. Что представляет собой образующееся соединение? Как оно называется? Какое из веществ в этой задаче является лейкооснованием и какое карбинольным основанием красителя?

23.5. Напишите формулы: а) 4,4',4''-триамино-3-метилтрифенилметан; б*) 4,4'-бис (диметиламино)трифенилметан¹; в) 4,4',4''-трис (диметиламино)трифенилметан¹. Какое из этих соединений является лейкооснованием красителя малахитового зеленого, какое — фуксина и какое — кристаллического фиолетового?

23.6. Напишите схему последовательных реакций превращения лейкосоединений, которые приведены

¹ Приставкой бис- обозначают наличие двух, а приставкой трис- — трех одинаковых сложных заместителей (вместо обычно употребляемых приставок ди- и три-).

в 23.5, а, б*, в, в соответствующие красители. Назовите промежуточно образующиеся карбинольные основания и получаемые красители.

23.7. Какие соединения образуются при действии щелочи и при действии восстановителей на красители: а) фуксин; б*) малахитовый зеленый; в) кристаллический фиолетовый. Напишите схемы реакций. Назовите образующиеся соединения.

23.8. Напишите схему получения фенолфталеина конденсацией фталевого ангидрида с 2 молекулами фенола. К какой группе красителей относится фенолфталеин?

23.9. Напишите уравнения реакций превращения бесцветной формы фенолфталеина в окрашенную и окрашенной — в бесцветную. Укажите в окрашенной форме хромофорную систему и ауксохромные группы.

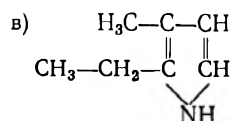
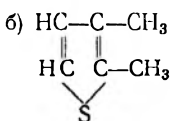
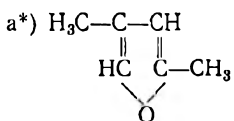
23.10. Напишите формулы: а*) 1,2-диоксиантрахинона; б) 1,2,6-триоксиантрахинона; в) 1,2,7-триоксиантрахинона. Какое из написанных соединений представляет собой краситель ализарин? К какой группе красителей относятся ализарин и другие приведенные здесь соединения?

23.11. Напишите формулы следующих антрахиноновых красителей: а*) 1,5-диамино-4,8-диокси-3-антрахиносультфокислота; б) 4,8-диамино-1,5-диокси-2,6-антрахинондисультфокислота.

24. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

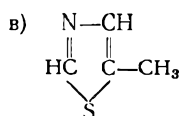
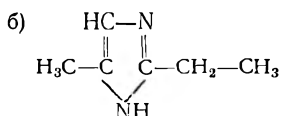
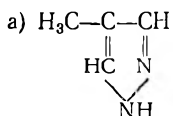
Пятичленные гетероциклы

24.1. Назовите приведенные ниже соединения, применяя для обозначения положения заместителей как цифры, так и буквы греческого алфавита:



24.2. Напишите формулы: а*) β, β'-диметилтиофена; б) α, α'-диметилфурана; в) α-этилпиррола; г*) N-метилпиррола; д) N-этилпиррола. Назовите эти соединения, применяя цифровые обозначения положения заместителей.

24.3*. Назовите приведенные ниже гетероциклы с двумя гетероатомами, обозначая положение заместителей цифрами:



24.4. Напишите уравнения реакций гидрирования: а*) фурана; б) 2-этилфурана; в) тиюфена; г) α, α' -диметилтиюфена; д) β, β' -диэтилпиррола; е) 2,3-диметилпиррола. Назовите образующиеся соединения.

24.5. Напишите уравнения реакций (с 1 молекулой реагента): а*) хлорирования фурана; б) сульфирования тиюфена; в) нитрования тиюфена. Назовите образующиеся соединения.

24.6. Напишите для фурфурола (2-фуральдегида) уравнения реакций: а) окисления; б*) восстановления альдегидной группы. Назовите образующиеся соединения.

Δ 24.7. Напишите уравнение реакции окисления индола (бензпиррола) в индоксил (β -оксииндол) и схему таутомерных превращений индоксила.

Δ 24.8. Напишите схему образования красителя индиго при окислении индоксила (β -оксииндола) кислородом воздуха.

Δ 24.9. Напишите уравнения реакций превращения синего индиго в белое (лейкоиндиго) и обратного превращения белого индиго в синее. В чем заключается способ кубового крашения?

Шести ч л е н н ы е г е т е р о ц и к л ы

24.10. Напишите формулы: а) α -пирана; б) γ -пирана; в) тетрагидропирана; г*) из какого соединения с открытой цепью может быть получен тетрагидропиран? Напишите реакцию.

24.11. Выведите все изомерные: а*) метилпиридины; б) диметилпиридины. Назовите соединения, обозначая положение заместителей как цифрами, так и буквами греческого алфавита.

24.12. Напишите схемы реакций окисления: а*) β -метилпиридина; б) α -метилпиридина; в) α, α' -диметилпиридина. В чем аналогия этих реакций с реакциями окисления гомологов бензола? Назовите образующиеся

соединения. Которое из них называется никотиновой кислотой?

24.13. Напишите для пиридина уравнения следующих реакций с введением одной замещающей группы: а*) бромирования; б) хлорирования; в) нитрования; г) сульфирования. Назовите образующиеся соединения.

24.14. Напишите уравнения реакций образования солей пиридина при действии на него кислот: а) соляной; б*) серной. Напишите электронные формулы пиридина и пиррола. Почему пиррол в отличие от пиридина не обладает основными свойствами.

24.15. Напишите уравнения реакций исчерпывающего гидрирования: а*) пиридина; б) α -метилпиридина; в) 2,4-диметилпиридина. Назовите образующиеся соединения.

24.16. Напишите схемы исчерпывающего гидрирования гетероциклов: а*) пиазина; б) пиримидина. Назовите образующиеся соединения.

24.17. Напишите формулу 2,5-дикетопиперазина и реакции образования его или его производных при нагревании следующих α -аминокислот жирного ряда ¹: а) глицина; б*) α -аминомасляной кислоты; в) аланина. Назовите образующиеся соединения.

Δ 24.18. Напишите формулы: а) 2,6-диоксипиримидина (урацил); б) 2,6-диокси-5-метилпиримидина (тимин); в) 6-амино-2-оксипиримидина (цитозин). Напишите таутомерные формы этих соединений. Как называется этот вид таутомерии и соответствующие ей таутомерные формы?

Конденсированные гетероциклические системы и алкалоиды

Δ 24.19. Напишите формулы: а) бензо- γ -пирона (хромон); б) 2-фенилхромона (флаван); в) 5,7-диоксифлавона; г) 5,7,3',4'-тетраоксифлавона. Какие из этих соединений относятся к флавоновым красителям? Что представляют собой антоцианы?

Δ 24.20. Напишите формулы: а) пурина (с нумерацией атомов в циклах); б) 9-метилпурина; в) 6-аминопурина (аденин).

¹ См. также 13,16, д. е.

Δ 24.21. Напишите таутомерные формы: а) 2-амино-6-оксипурина (гуанин); б) 2,6-диоксипурина (ксантин); в) 2,6,8-триоксипурина (мочевая кислота). В формулах покажите стрелками переход атомов водорода.

Δ 24.22. Напишите формулы алкалоидов: а) кофеина (1,3,7-триметилксантин); б) теобромина (3,7-диметилксантин). Для какого из этих соединений возможна кетонольная таутомерия?

Δ 24.23. Напишите (схематически) реакцию окисления до никотиновой кислоты алкалоидов: а*) никотина; б) анабазина.

25. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Δ 25.1. Напишите проекционные формулы оксикарбонильной формы моносахаридов, входящих в состав нуклеиновых кислот: а) D-рибозы; б) 2-дезоксид-рибозы.

Δ 25.2. Представьте моносахариды, названные в 25.1 в таутомерной форме, в которой они находятся в нуклеиновых кислотах, изобразив их формулами: а) окисными (с кислородным мостиком); б) перспективными (по Хеуорсу).

Δ 25.3. Напишите схемы образования и формулы рибонуклеозидов: а) уридина; б) цитидина. В какой таутомерной форме участвуют здесь гетероциклические (пиримидиновые) основания урацил и цитозин?

Δ 25.4. Напишите схемы образования и формулы дезоксирибонуклеозидов: а) 2-дезоксидцитидина; б) 2-дезоксидтимидина. В какой таутомерной форме участвуют здесь гетероциклические (пиримидиновые) основания цитозин и тимин?

Δ 25.5. Напишите схемы образования и формулы: а) аденозина; б) 2-дезоксигуанозина. Как называются входящие в их состав гетероциклические (пуриновые) основания?

Δ 25.6. Напишите формулы и реакции гидролиза нуклеотидов: а) аденозин-3-фосфорной (адениловой) кислоты¹; б) аденозин-5-фосфорной кислоты¹. Назовите продукты гидролиза.

Δ 25.7. Используя соответствующие нуклеотиды, содержащие остаток цитозина, напишите схемы образования: а) РНК; б) ДНК.

¹ Иначе: аденозин-3-фосфат; аденозин-5-фосфат.

К главе I

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

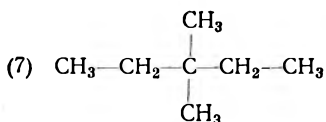
трет-изопентил ²

5) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$ 6) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

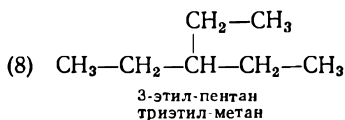
2, 4-диметил-пентан
диметил-изобутил-метан
или диизопропил-метан

2, 2-диметил-пентан
триметил-пропил-метан

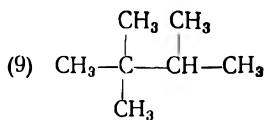
² трет-Пентил,



3, 3-диметил-пентан
диметил-диэтил-метан

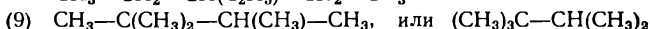
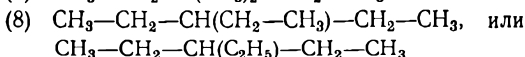
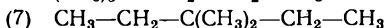
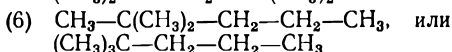
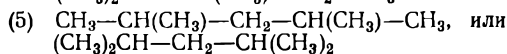
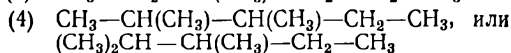
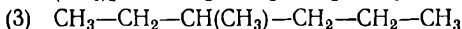
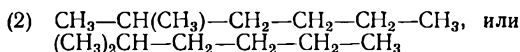


3-этил-пентан
триэтил-метан

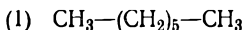


2, 2, 3-триметил-бутан
триметил-изопропил-метан

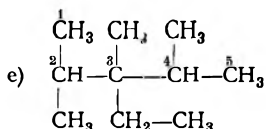
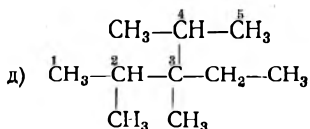
Структурные формулы изомерных гептанов можно представить еще более упрощенно, изображая боковые группы (заместители) в скобках:



Иногда с целью экономии места в скобках пишут и повторяющиеся группировки атомов, например:

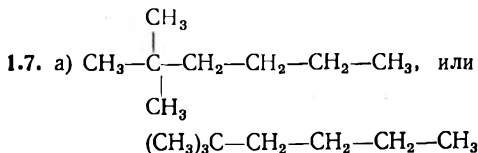


1.6. Формулы «д» и «е» выражают строение одного и того же углеводорода. По заместительной номенклатуре это 2,3,4-триметил-3-этилпентан. В каждой формуле главная цепь должна быть выбрана и пронумерована следующим образом:

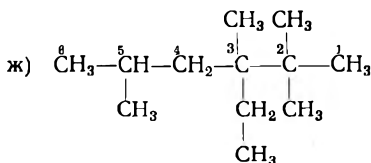
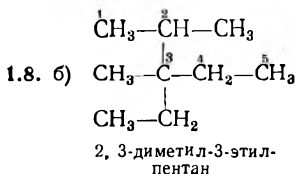
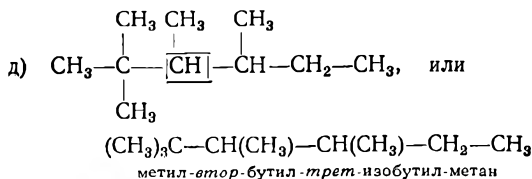


По рациональной номенклатуре формулам «д» и «е» отвечает название метил-этил-диизопропил-метан. Формулы «б» и «г» выражают строение одного и того же углеводорода. По заместительной

номенклатуре это 2,4,4,5-тетраметил-гептан, по рациональной — диметил-втор-бутил-изобутил-метан.



триметил-бутил-метан



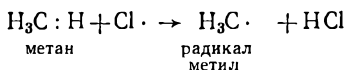
2, 2, 3, 5-тетраметил-3-этил-гексан

1.9. а) 2,5-Диметил-3,4-диэтил-гексан (но не 3,4-диизопропил-гексан); б) 3,3,5,6-тетраметил-7-этил-нонан.

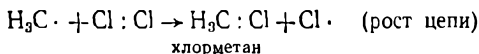
1.10. б) Реакция галогенирования предельных углеводородов протекает по свободно-радикальному механизму:



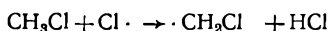
Атом (радикал) галогена атакует водород в молекулах углеводорода:



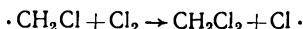
Взаимодействие образующегося свободного углеводородного радикала с молекулой галогена приводит к получению моногалоген-производного:



Вновь образовавшийся $\text{Cl}\cdot$ может реагировать далее либо со следующей молекулой углеводорода, либо, по той же схеме, с образовавшимся моногалогенпроизводным:



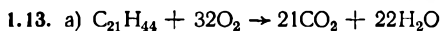
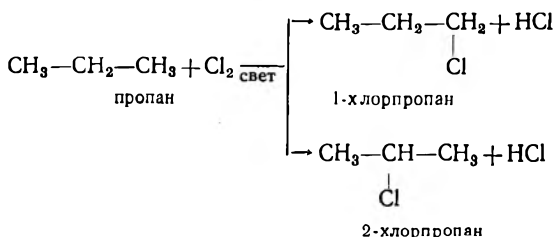
радикал
хлорметилен



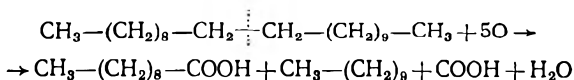
дихлор-
метан

Так получается дигалогенпроизводное. Реакция прекращается при обрыве цепи в результате соединения углеводородных радикалов друг с другом или под влиянием других факторов, но может идти и до образования три- и тетрагалогенпроизводных. Обычно получаются смеси моно- и полигалогензамещенных углеводородов.

1.11. а) При хлорировании пропана возможно образование двух монохлорпроизводных:

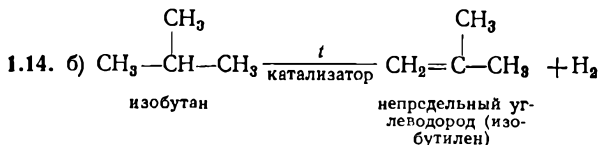


б) Например:



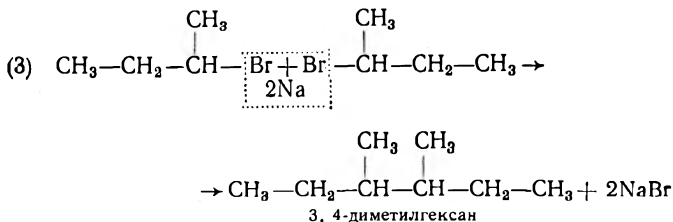
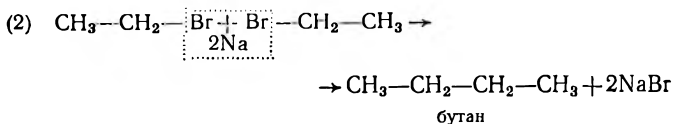
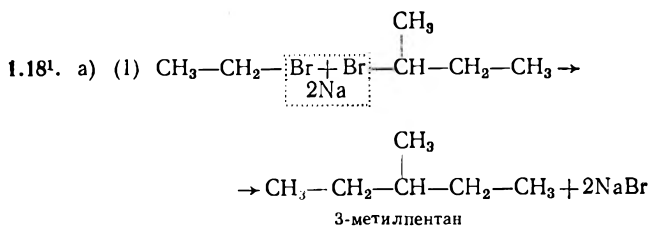
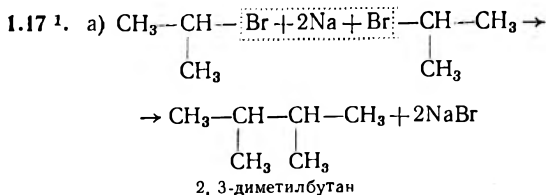
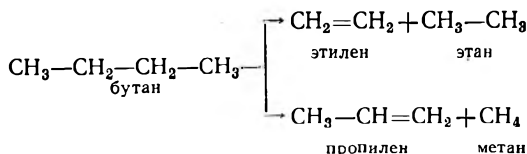
Одновременно могут протекать реакции разрыва углеродной цепи и между другими соседними углеродными атомами, в результате получается смесь нескольких карбоновых кислот.

Реакции окисления углеводородов являются сложными свободно-радикальными процессами; промежуточно образуются перекисные соединения.



1.15. Крекинг — распад предельных углеводородов под влиянием высоких температур и при участии катализаторов. Это сложный процесс, протекающий с промежуточным образованием свободных радикалов и с перераспределением водорода между «осколками»

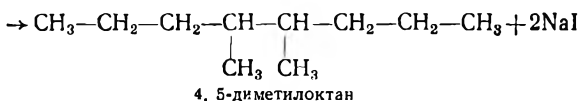
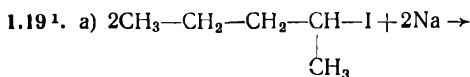
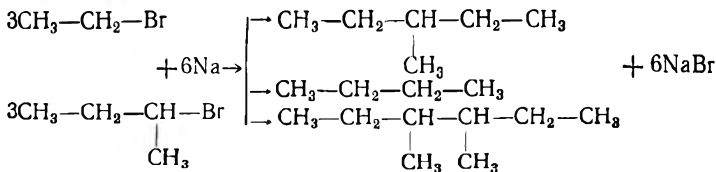
молекул. В результате получается смесь предельных и этиленовых углеводородов с более короткими цепями.



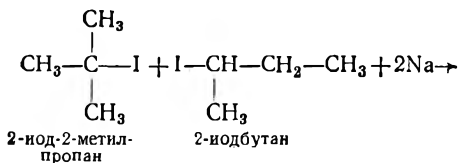
Образование углеводородов из смеси бромистого этила и втор-бромистого бутила может быть также представлено такой суммар-

¹ В ответах 1.17—1.20 приводятся упрощенные схемы синтеза Вюрца. На самом деле механизм реакции сложнее.

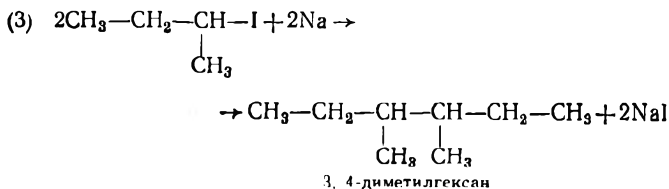
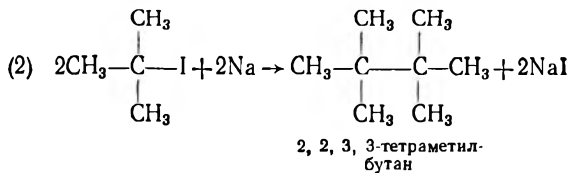
ной схемой:



1.20¹. а) (1) Основная (целевая) реакция:

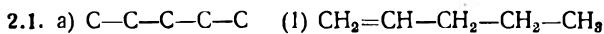


Побочные реакции:

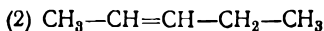


¹ См. примечание на с. 120.

К главе 2

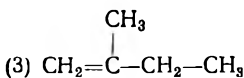
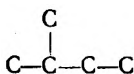


1-пентен
пропил-этилен



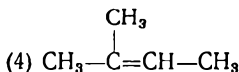
2-пентен

симм-метил-этил-этилен



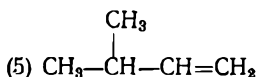
2-метил-1-бутен

несимм-метил-этил-этилен



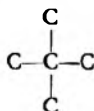
2-метил-2-бутен

триметил-этилен

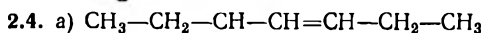


3-метил-1-бутен

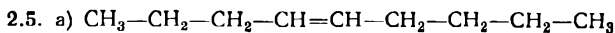
изопропил-этилен



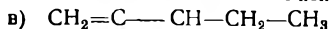
В таком скелете из пяти атомов углерода двойная связь невозможна.



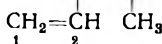
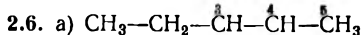
симм-этил-втор-бутил-этилен



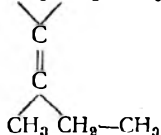
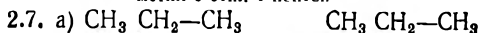
4-нонен



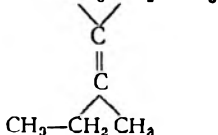
2, 3-диметил-1-пентен



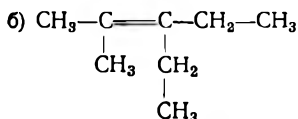
4-метил-3-этил-1-пентен



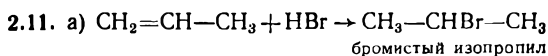
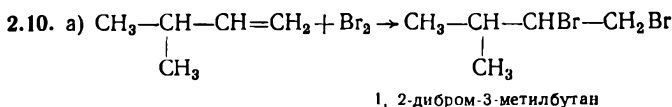
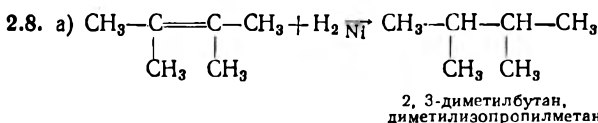
цис-3, 4-диметил-3-гексен



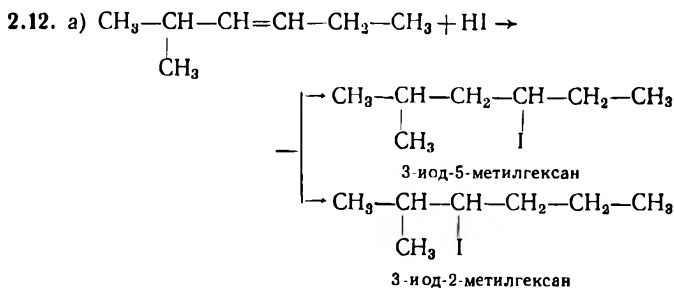
транс-3, 4-диметил-3-гексен



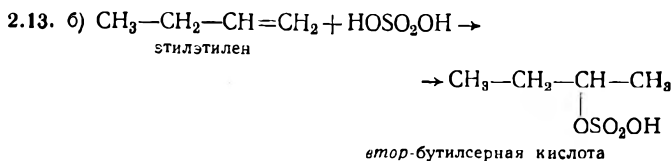
Геометрическая изомерия невозможна, так как при атомах углерода, связанных двойной связью, имеются одинаковые радикалы.



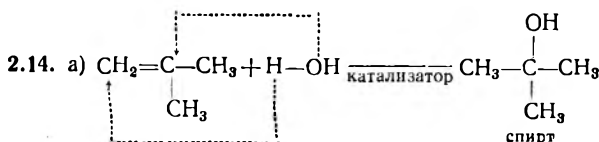
Реакция протекает по правилу Марковникова.

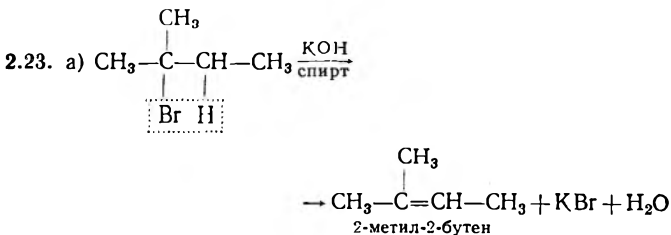
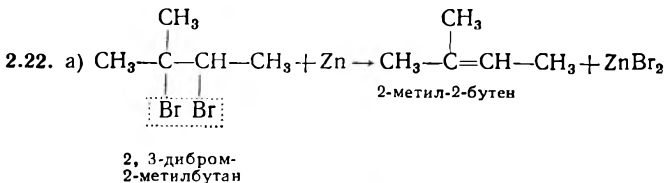
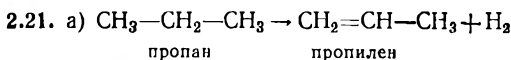
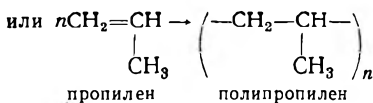
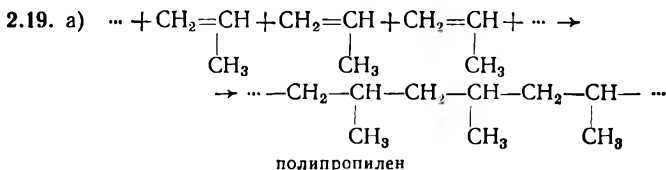
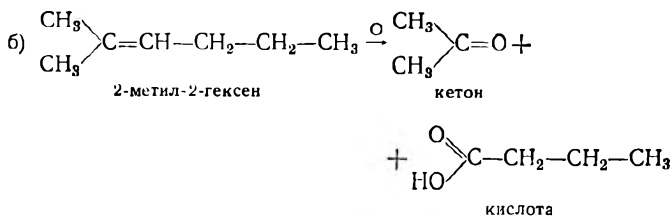


Так как в исходном соединении при двойной связи имеются две одинаковые по содержанию водорода группы (CH), возможно образование двух изомерных иодпроизводных.



Водород из серной кислоты присоединяется к атому углерода при двойной связи по правилу Марковникова.



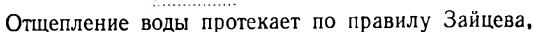


Несредельный углеводород образуется в результате отщепления HBr. Реакция протекает по правилу Зайцева: водород отщепляется преимущественно от углерода с меньшим числом атомов водорода (в этом примере от группы CH₂, а не от группы CH₃, также соседней с группой CBr). В результате отщепления бромистого водорода действием щелочи получаются бромид калия и вода.

2.24. а) В этом случае следует ожидать образования смеси двух этиленовых углеводородов, так как по соседству с группой CCl имеются две одинаковые по содержанию водорода группы CH₂, и

$$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{спирт}]{\text{KOH}}$$

3-хлоргексан



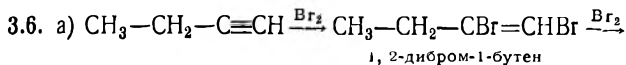
3.1. a) (1) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

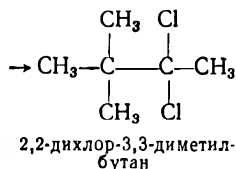
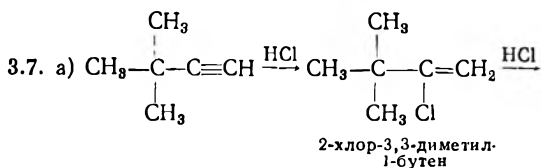
(2) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (3) $\text{CH}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
2-пентин, метил-этил-ацетилен

3.3. а)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

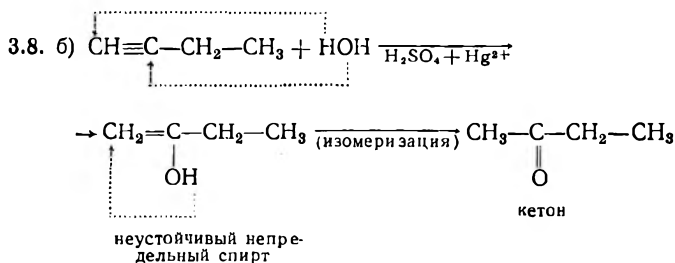
метил-трет-изобутил-ацетилен

3.5. а) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{H}_2]{\text{Ni}} \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{H}_2]{\text{Ni}}$
 изопропилацетилен изопропилэтилен

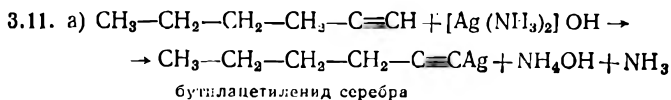
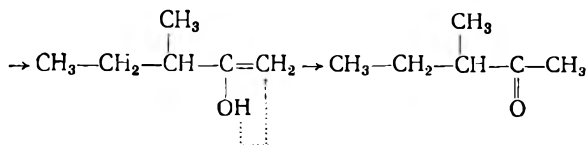
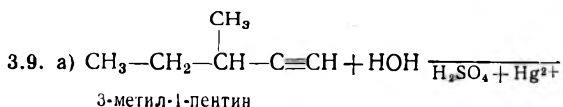




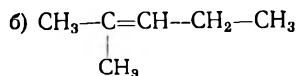
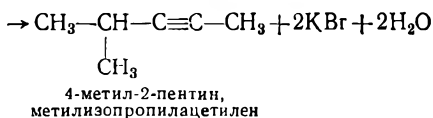
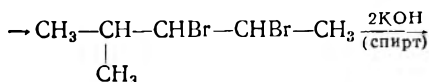
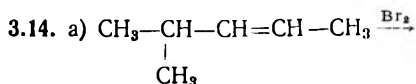
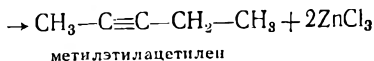
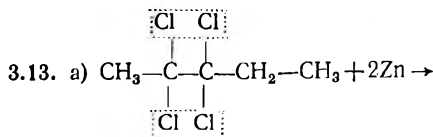
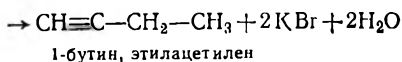
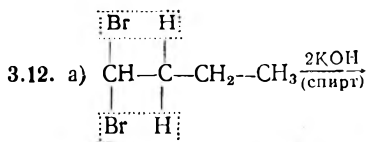
Присоединение галогеноводорода протекает по правилу Марковникова.



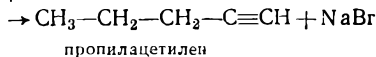
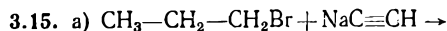
Присоединение воды по месту тройной связи в этом случае протекает согласно правилу Марковникова.



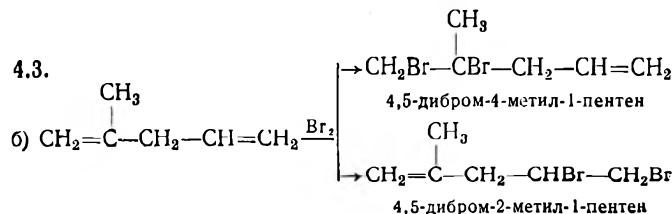
г) Ацетиленида не образует.



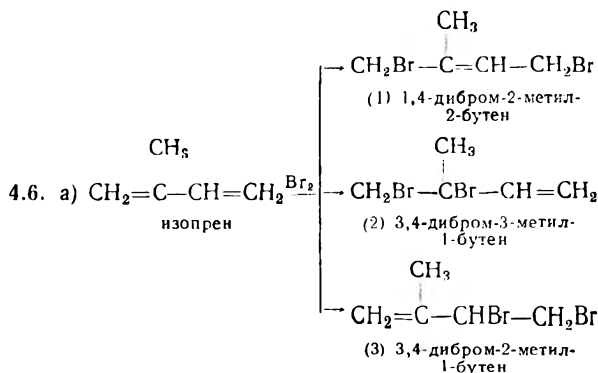
Не может быть использован для получения ацетиленового углеводорода этим методом, так как образование тройной связи у третичного углеродного атома невозможно.



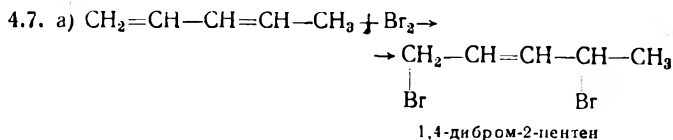
К г л а в е 4



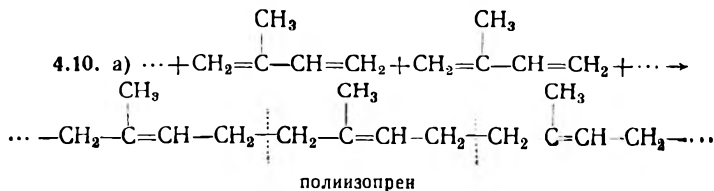
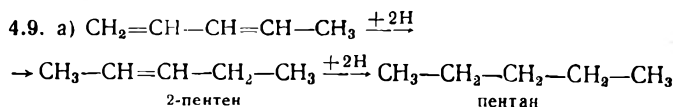
При действии 1 молекулы Br_2 получится смесь двух изомеров вследствие несимметричного строения исходного углеводорода с изолированными двойными связями.



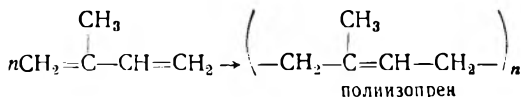
Изопрен — диеновый углеводород с сопряженными двойными связями. Реакция (1) 1,4-присоединение; реакции (2) и (3) 1,2-присоединение.



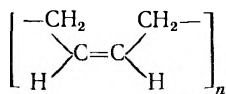
4.8. См. ответ 4.6. «а».



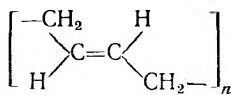
или



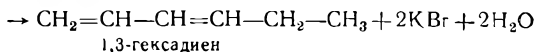
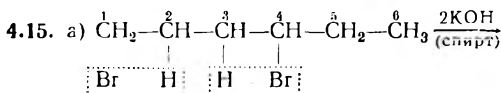
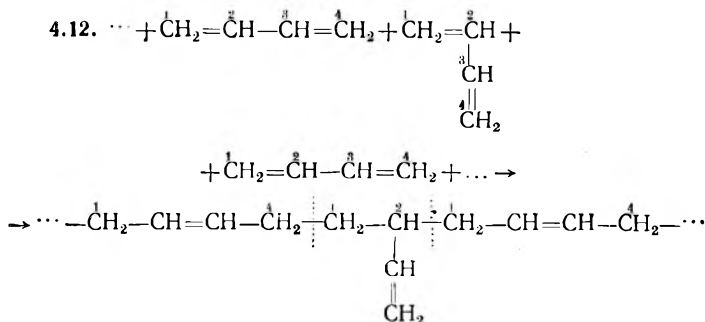
4.11. а)



цис-поли-1,3-бутадиен



транс-поли-1,3-бутадиен

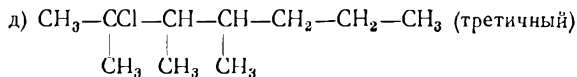


Поскольку в этом случае правило Зайцева не проявляется (при C³ и C⁵ — одинаковое число атомов H), в принципе может образоваться 1,4-гексадиен (с изолированными двойными связями). Однако реакция должна протекать, как показано, с преимущественным образованием 1,3-гексадиена: этот углеводород имеет систему сопряженных π-связей, что приводит к дополнительной стабилизации молекулы.

К главе 5

5.3. а) 3-Хлорпентан (вторичный); д) 1-хлор-2,3-диметилбутан (первичный).

5.4. а) CH₃—CH₂—CH₂I (первичный);



- 5.5. а) (1) CHCl₂—CH₂—CH₂—CH₃ 1,1-дихлор-бутан;
 (2) CH₃—CCl₂—CH₂—CH₃ 2,2-дихлор-бутан;
 (3) CH₂Cl—CHCl—CH₂—CH₃ 1,2-дихлор-бутан;
 (4) CH₂Cl—CH₂—CHCl—CH₃ 1,3-дихлор-бутан;
 (5) CH₂Cl—CH₂—CH₂—CH₂Cl 1,4-дихлор-бутан;
 (6) CH₃—CHCl—CHCl—CH₃ 2,3-дихлор-бутан;

(7) $\text{CHCl}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ 1,1-дихлор-2-метил-пропан;



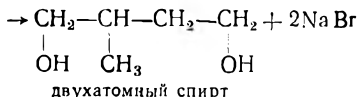
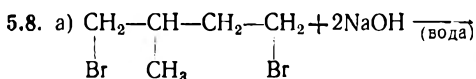
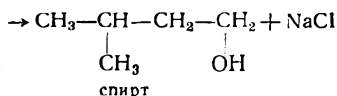
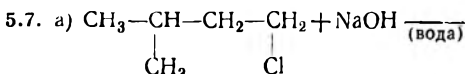
(8) $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}-\text{CH}_3$ 1,2-дихлор-2-метил-пропан;



(9) $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 1,3-дихлор-2-метил-пропан.



5.6. а) 1,5-Дихлорпентан; в) 2,2-диод-3,3-диметилбутан;
ж) 1,2,2,2-тетрафтор-1,1-дихлорэтан.



5.10. а) При одинаковом положении в углеродной цепи наиболее подвижен иод, затем бром и наименее — хлор. Легче всего замещается галоген при третичном атоме углерода.

5.16. б) $\text{CHBr}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 1-бром-1-пропен;

$\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_3$ 2-бром-1-пропен;

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ 3-бром-1-пропен (бромистый аллил)

5.18. а) $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

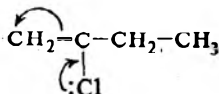


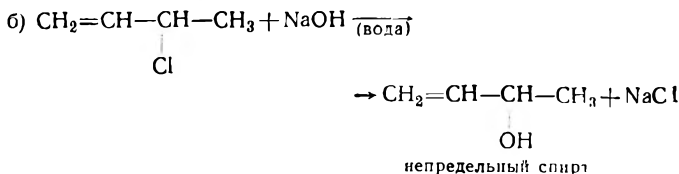
в) $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ хлоропрен

5.19. а) $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

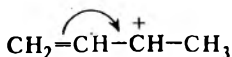


Не гидролизруется водным раствором щелочи, так как в этом соединении галоген находится у углерода при двойной связи. Замещение галогена затруднено вследствие сопряжения его неподеленных электронных пар с π -электронами кратной связи:

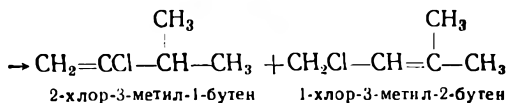
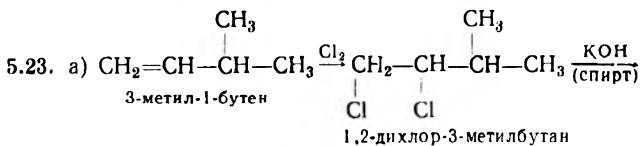
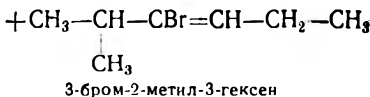
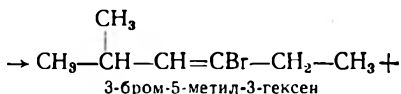
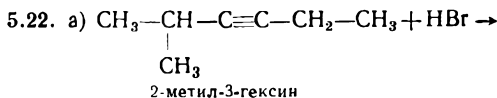
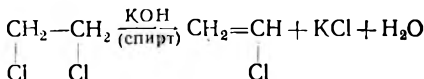
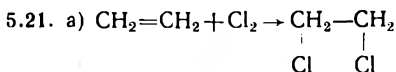




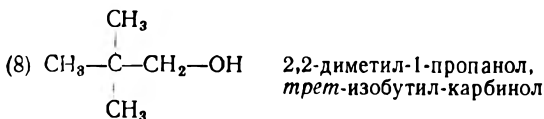
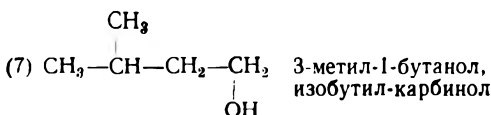
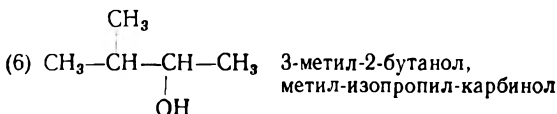
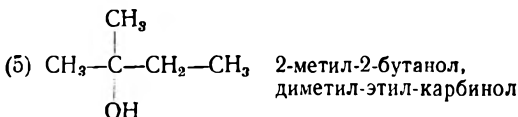
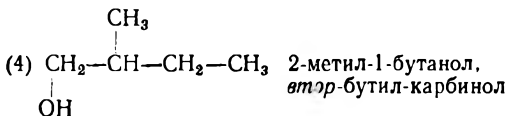
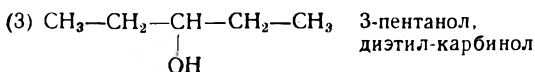
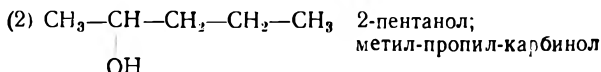
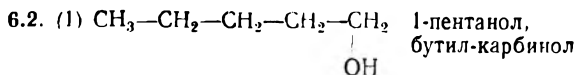
В этом соединении галоген подвижен, так как находится у насыщенного атома углерода. Это объясняется отсутствием в данном случае сопряжения неподеленных электронных пар галогена с π -электронами кратной связи; кроме того, при гидролизе промежуточно образуется относительно устойчивый ион (карбокатион)



что также способствует протеканию реакции.

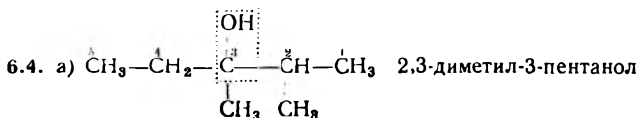


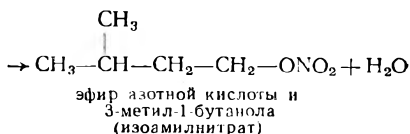
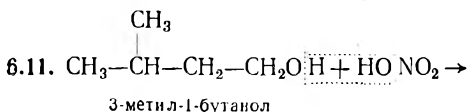
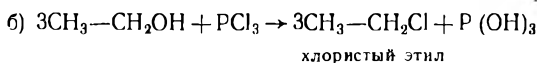
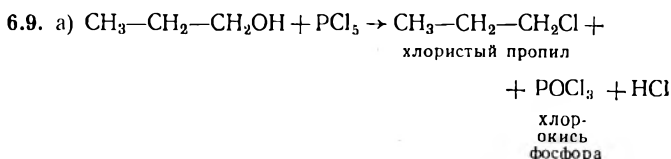
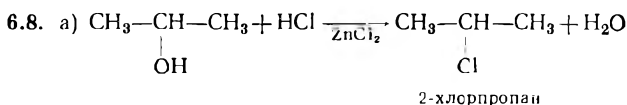
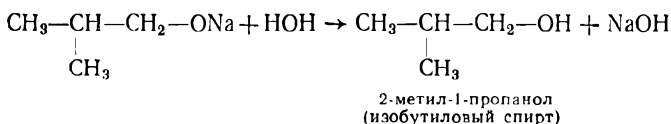
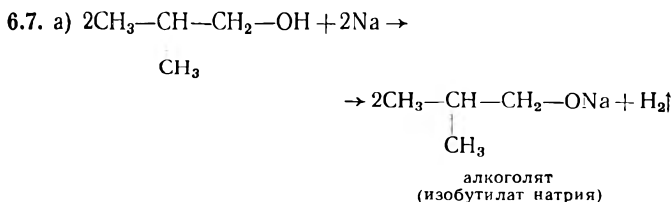
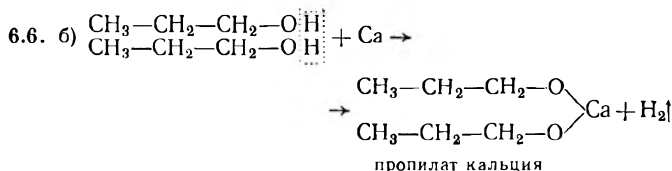
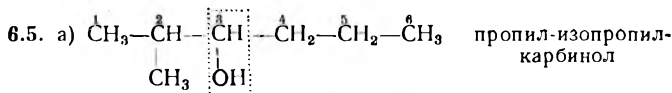
К главе 6

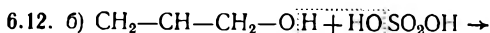


Спирты (1), (4), (7), (8) — первичные, (2), (3), (6) — вторичные.
 (5) — третичный.

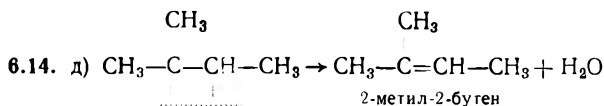
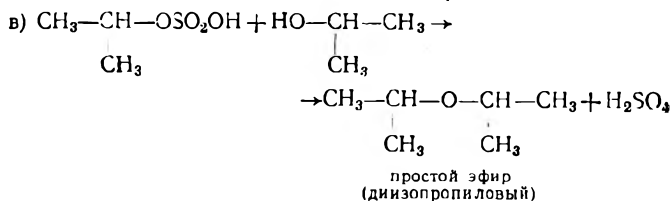
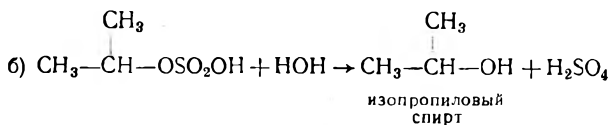
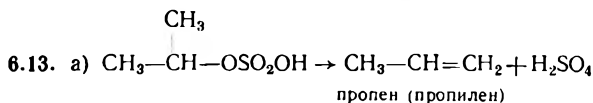
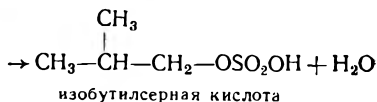
6.3. а) 2,3-диметил-2-бутанол, диметил-изопропил-карбинол (третичный спирт); г) 4-метил-2-пентанол, метил-изобутил-карбинол (вторичный спирт).





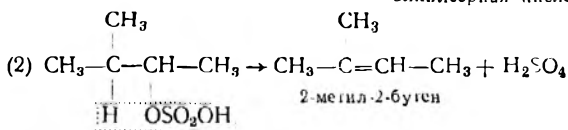
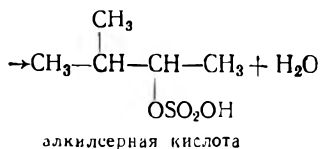
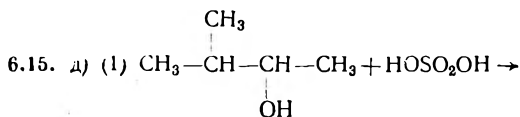


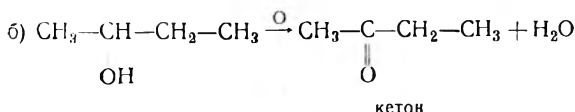
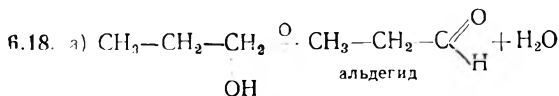
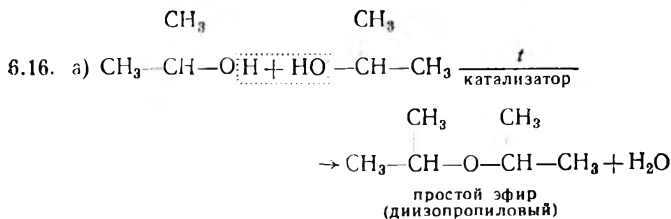
2-метил-1-пропанол



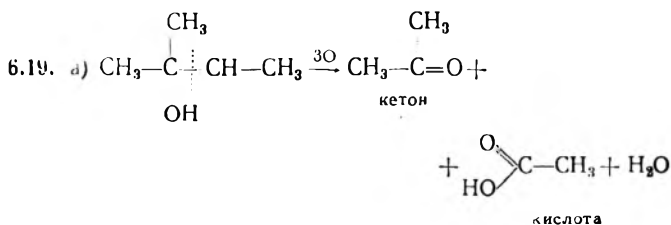
3-метил-2-бутанол

Отщепление воды протекает по правилу Зайцева.

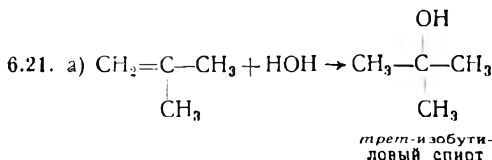
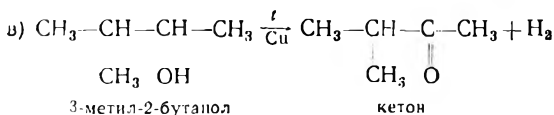
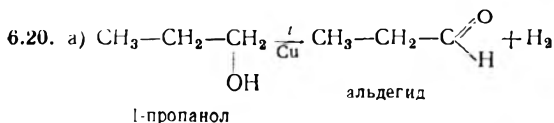




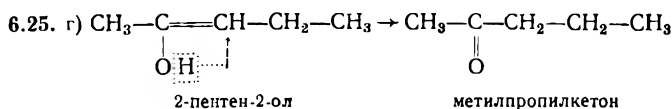
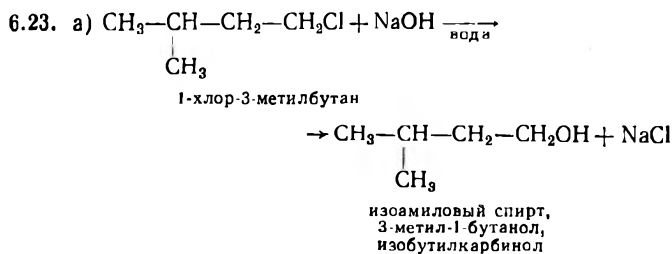
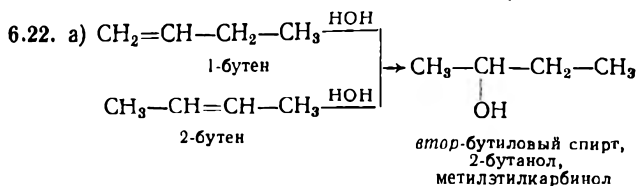
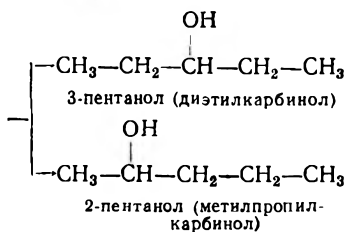
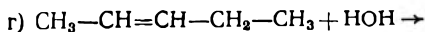
в) Это третичный спирт, окисляется трудно — с распадом углеводной цепи (см. ответ 6.19а).



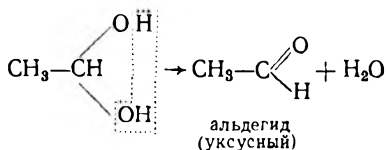
(одно из возможных направлений окисления).



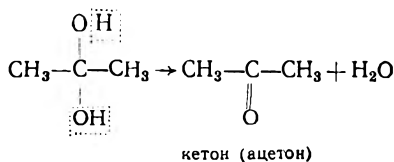
(см. ответы 2.14 а и 2.15 а),



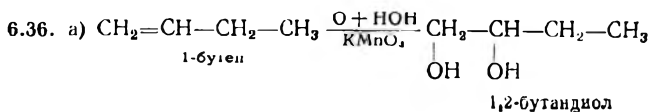
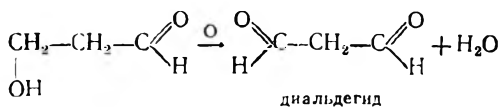
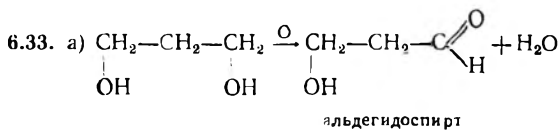
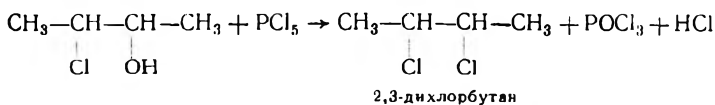
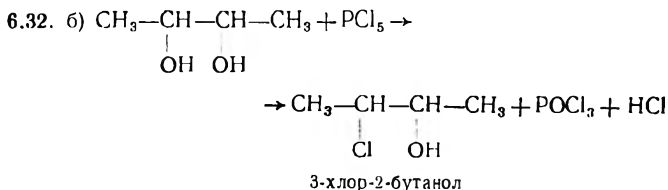
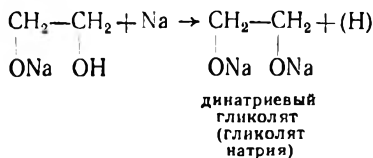
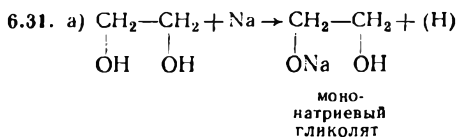
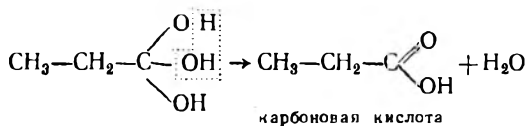
6.28. в) Не существует в свободном виде:



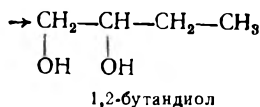
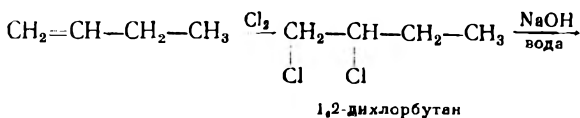
е) Не существует в свободном виде:



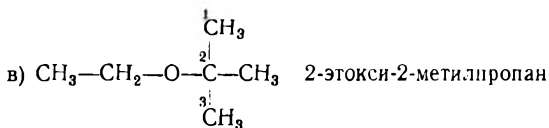
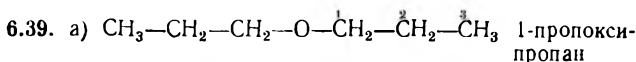
6.29. б) Не существует в свободном виде:



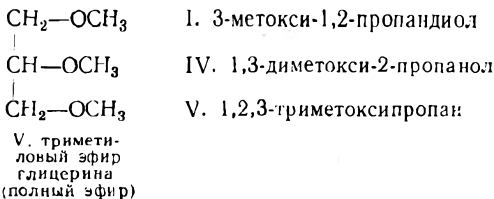
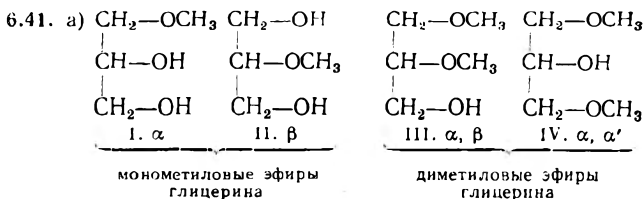
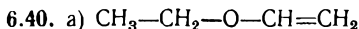
или



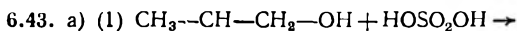
6.37. а) Метилэтиловый эфир; метоксиэтан; д) диэтиловый (или этиловый) эфир; этоксиэтан. Изомеры: «б», «в», «г» $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$; «д», «е» $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.



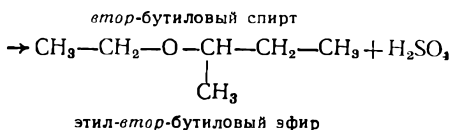
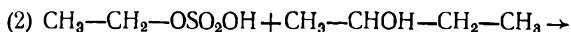
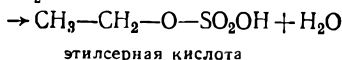
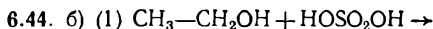
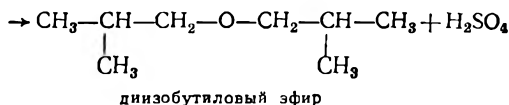
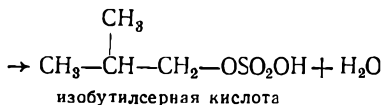
Смешанные простые эфиры «б», «в».



6.42. Простые эфиры в обычных условиях не реагируют с металлическим натрием; спирты реагируют, образуя алкоголяты.



изобутиловый спирт

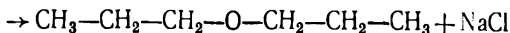


Одновременно образуются диэтиловый и ди-втор-бутиловый эфиры.



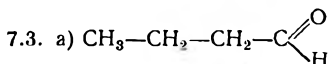
пропилат натрия

хлористый пропи́л

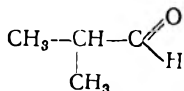


дипропиловый эфир

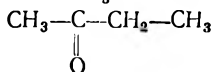
К л а в е 7



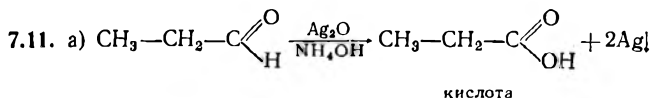
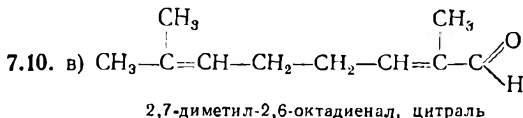
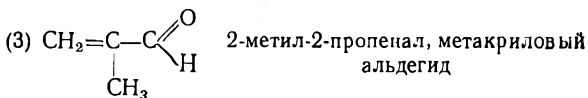
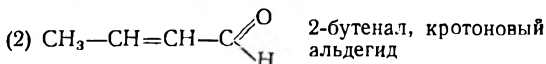
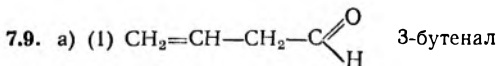
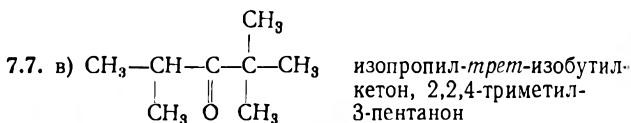
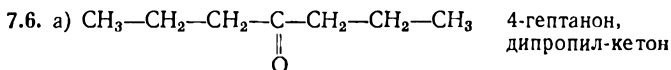
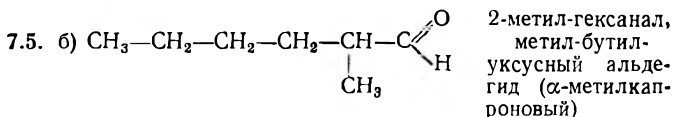
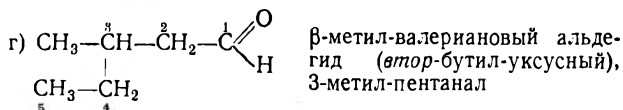
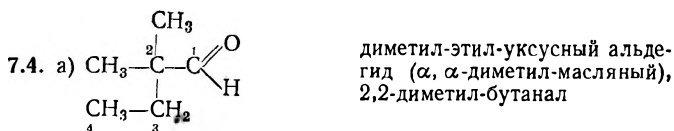
бутанал, этил-уксусный альдегид, масляный альдегид



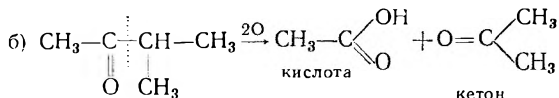
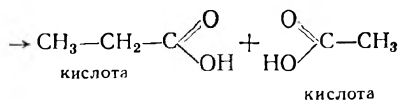
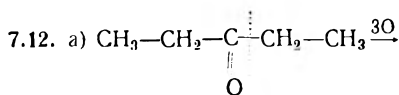
2-метил-пропанал, диметил-уксусный альдегид, изомасляный альдегид



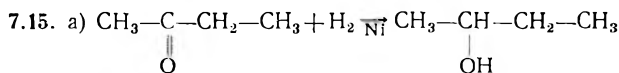
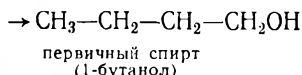
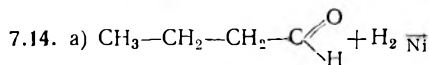
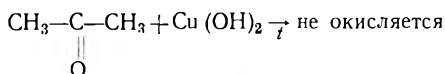
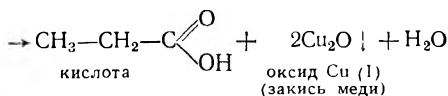
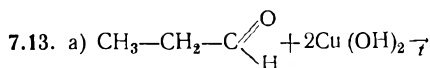
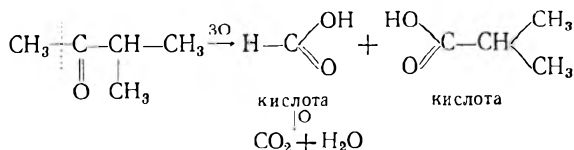
2-бутанон, метил-этил-кетон



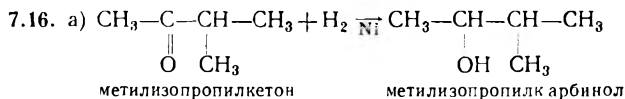
Реакция «серебряного зеркала»; ее дают только альдегиды, так как кетоны оксидом серебра не окисляются — при действии этого реактива на них осадок серебра («зеркало») не образуется.



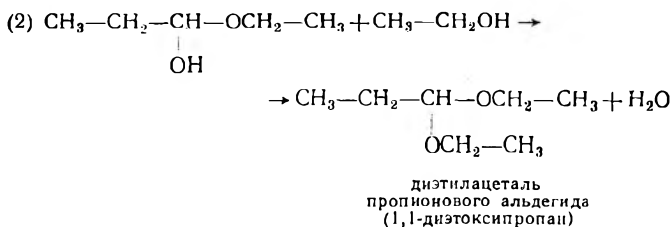
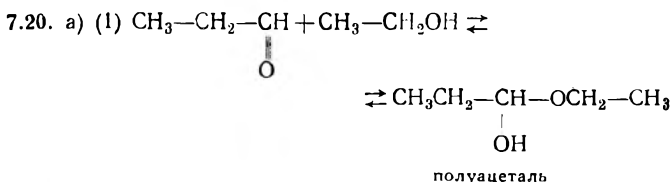
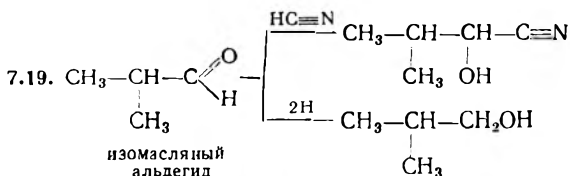
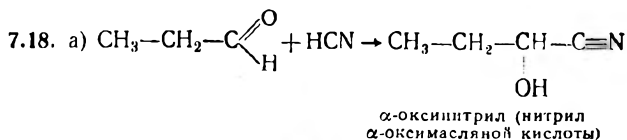
или



вторичный спирт
(метилэтилкарбинол)

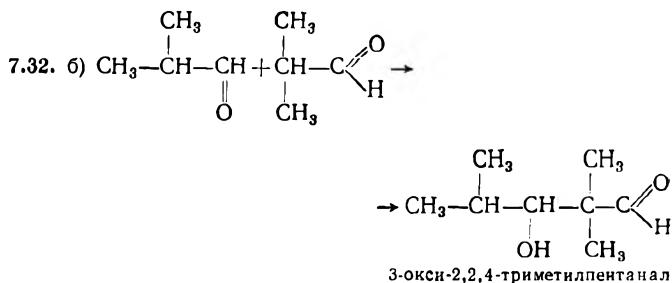
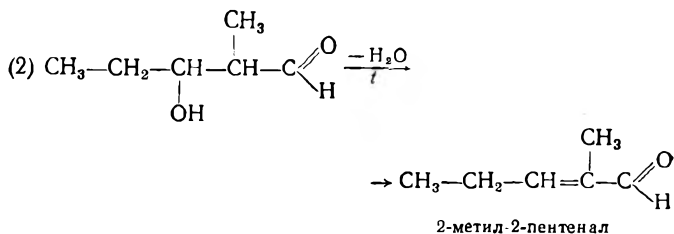


7.17. Только два первичных спирта и один вторичный спирт.
Формулы исходных альдегидов и кетона см. в ответе 7.3, а.
Этим путем не могут быть получены третичные спирты.



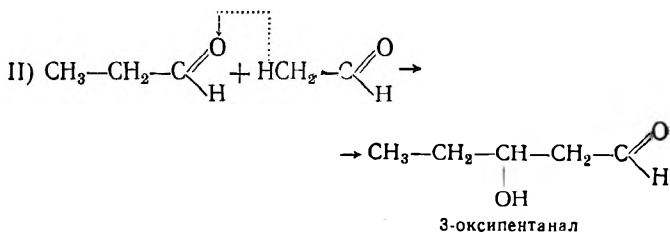
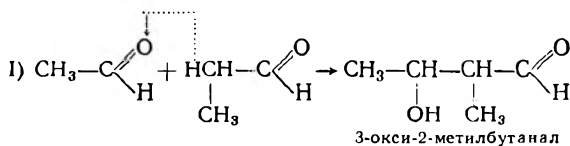
Ацетали подвергаются гидролизу в кислой среде (в щелочной не гидролизуются); получаются 2 молекулы спирта и исходный альдегид (или кетон); промежуточно образуется неустойчивый двухатомный спирт (ср. ответ 6.28). Простые эфиры не подвергаются гидролизу ни в кислой, ни в щелочной среде.

7.22. Пропионовый альдегид. Ср. ответы 7.13, а и 7.14, а.

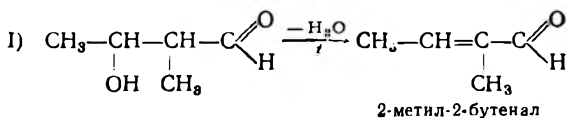


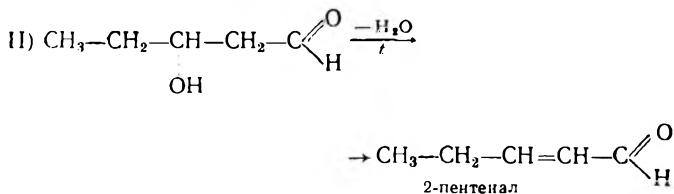
Реакция кротоновой конденсации в этом случае невозможна, так как в образующемся альдоле у углерода, соседнего с альдегидной группой, нет водорода.

7.33. а) Между уксусным и пропионовым альдегидами альдольная конденсация возможна по двум направлениям:

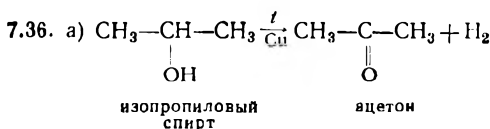
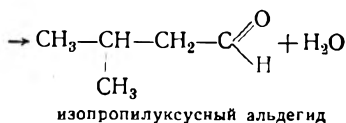
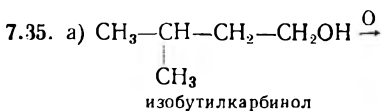
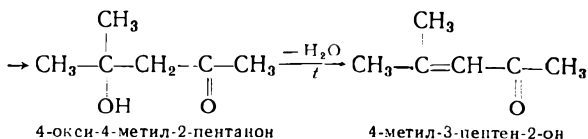
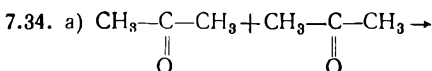
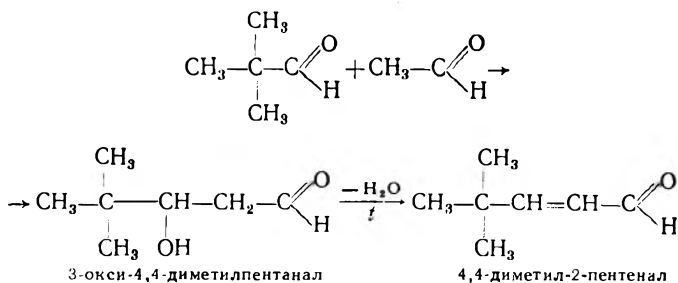


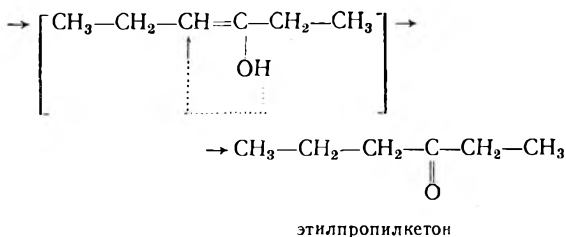
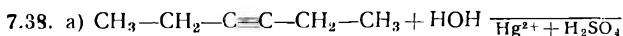
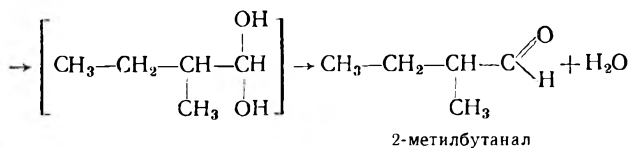
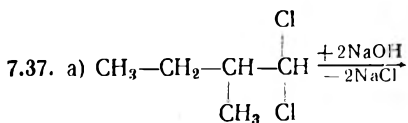
Кротоновая конденсация:





в) Между уксусным и триметилюксусным альдегидами альдольная конденсация, а затем кротоновая возможны только по одному направлению (так как в триметилюксусном альдегиде нет водорода в α -положении к карбонилу):



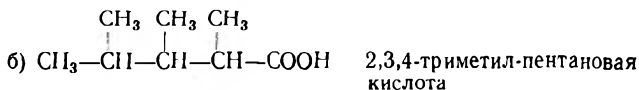
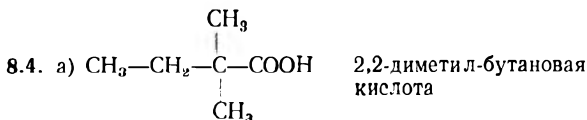
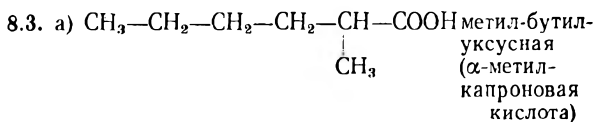


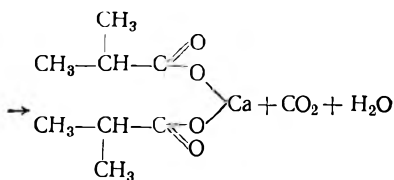
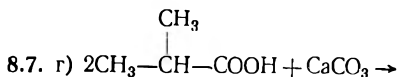
Смесь кетонов может образоваться в случаях «б» и «в».

К главе 8

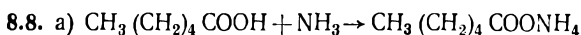
8.1. а) Пропановая (пропионовая) кислота; в) 2-метил-бутановая кислота.

8.2. в) Метил-этил-уксусная (α -метил-масляная) кислота.

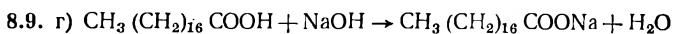




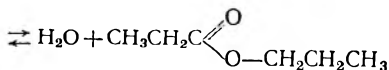
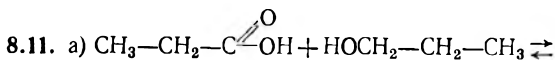
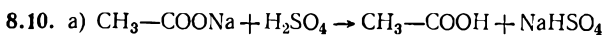
изомаслянокислый
кальций



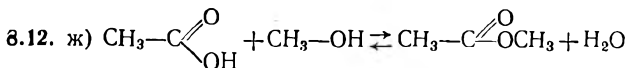
капроновокислый
аммоний



стеариновокислый
натрий
(стеарат натрия)



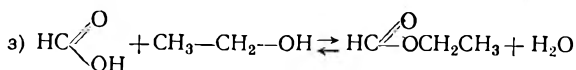
пропионовопропиловый эфир
(пропилпропионат)



уксусная
кислота

метиловый
спирт

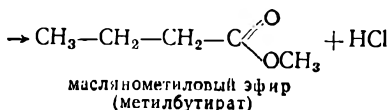
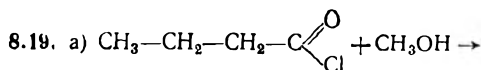
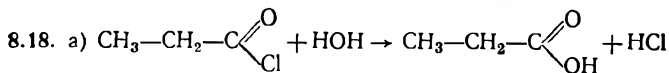
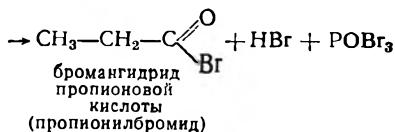
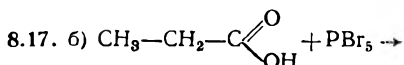
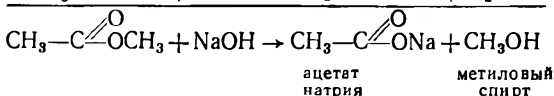
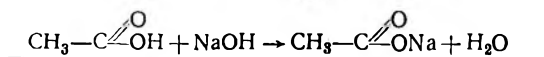
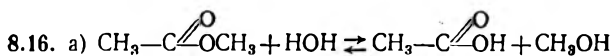
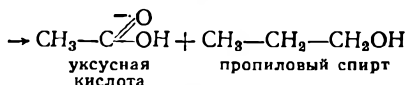
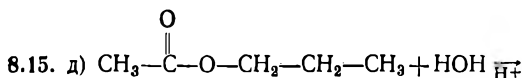
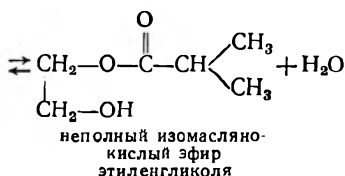
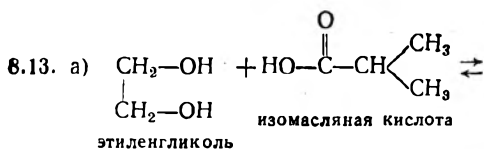
метилацетат
(уксуснометиловый
эфир)

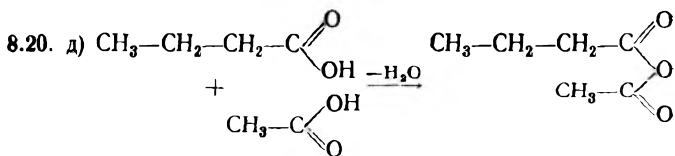


муравьиная
кислота

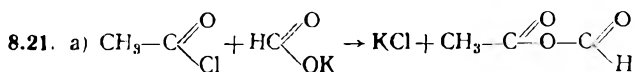
этиловый спирт

этилформиат
(муравьиноэти-
ловый эфир)

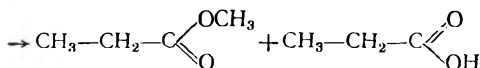
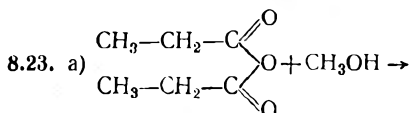
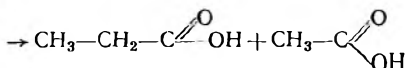
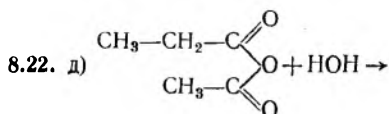




смешанный ангидрид
уксусной и масляной
кислот

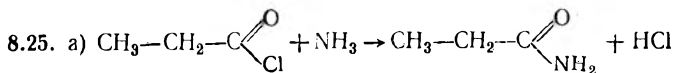


смешанный ангидрид
муравьиной и уксусной
кислот

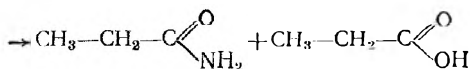
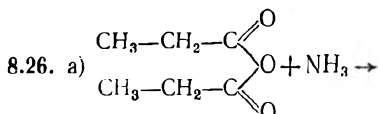


пропионовометиловый
эфир

пропионовая
кислота

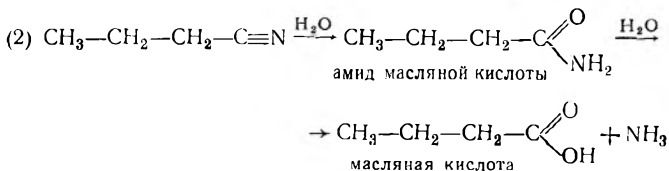
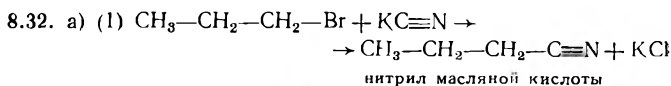
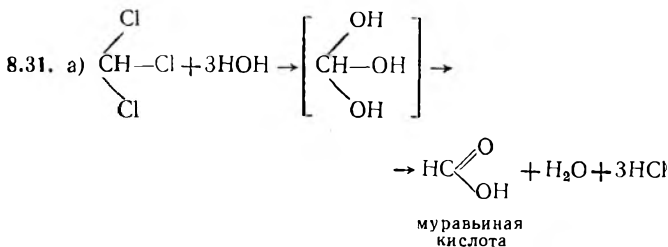
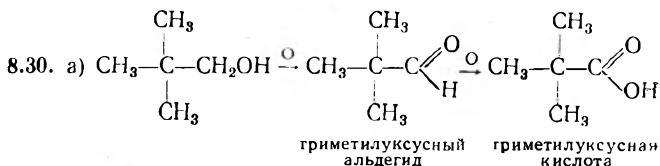
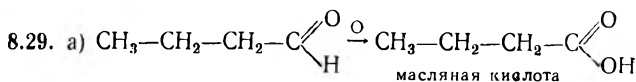
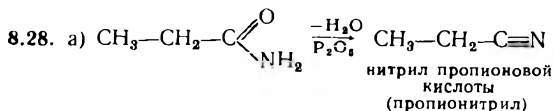
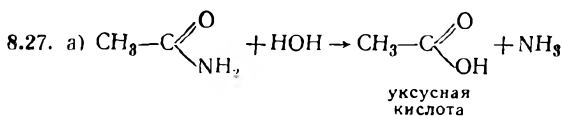


амид пропионовой
кислоты

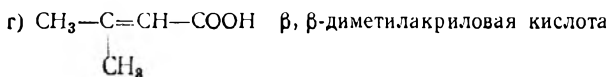
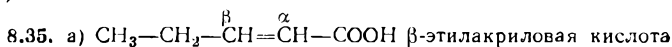


амид пропионовой
кислоты

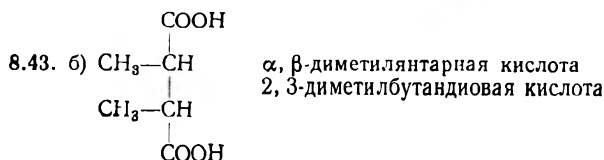
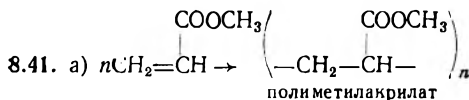
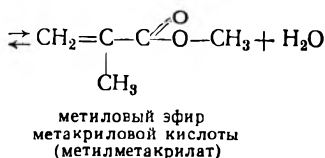
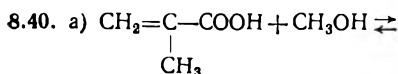
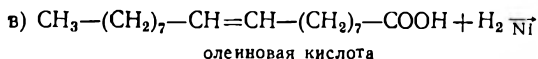
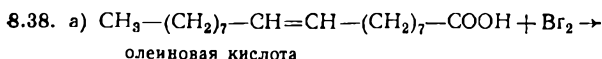
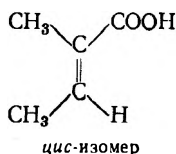
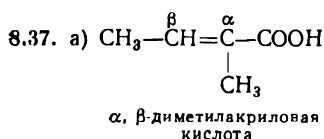
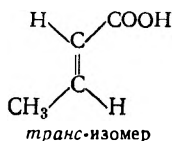
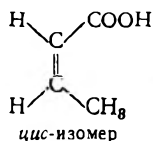
пропионовая кислота



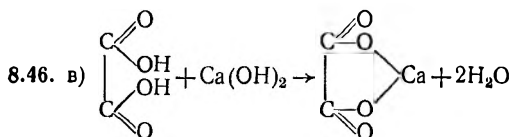
8.33. а) Пропеновая кислота (акриловая кислота); г) 2-метил-2-гексеновая кислота; д) 2,4-гексадиеновая кислота (сорбиновая кислота).



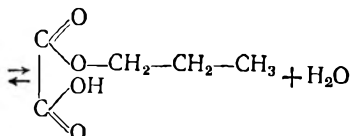
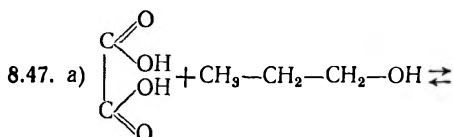
8.36. *цис-транс*-Изомерия возможна для «а», «в», «г» и «е»,
а) 2-бутеновая (кротоновая) кислота:



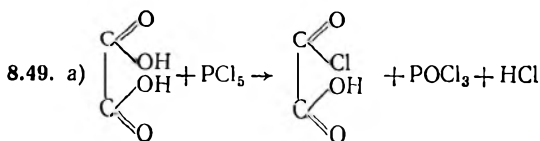
8.44. а) $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ глутаровая кислота



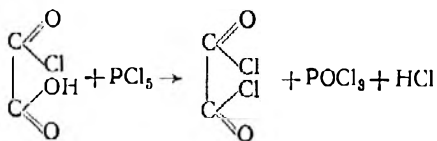
кальциевая
соль щавелевой
кислоты
(оксалат
кальция)



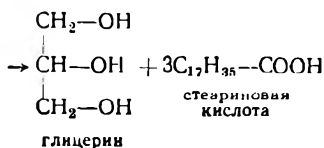
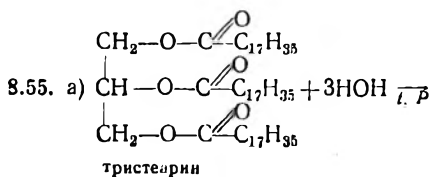
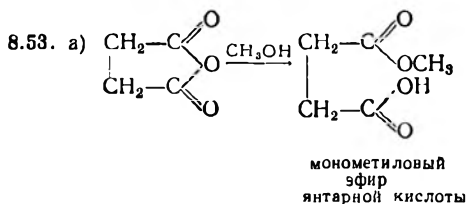
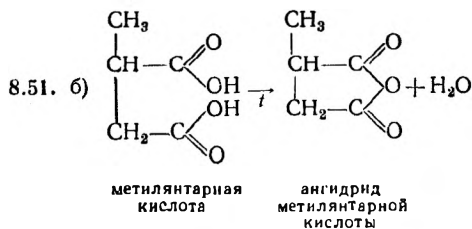
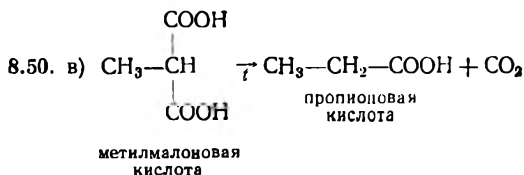
неполный (кислый)
пропиловый эфир
щавелевой кислоты,
монопропиловый эфир
щавелевой кислоты,
монопропилоксалат

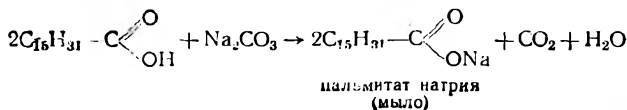
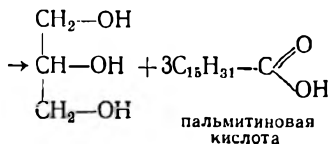
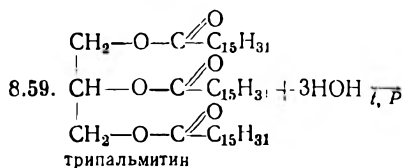
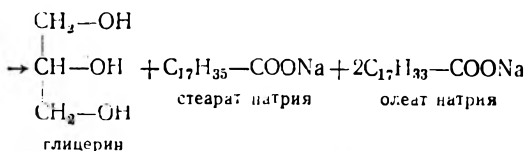
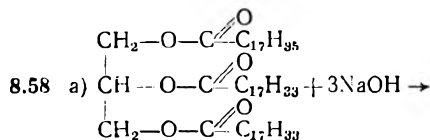
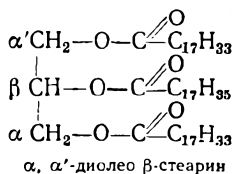
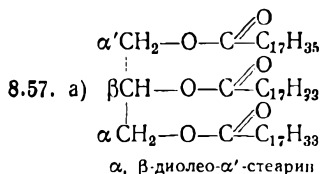
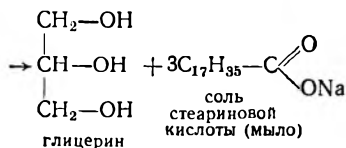
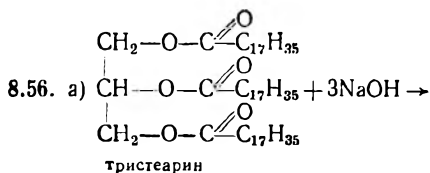


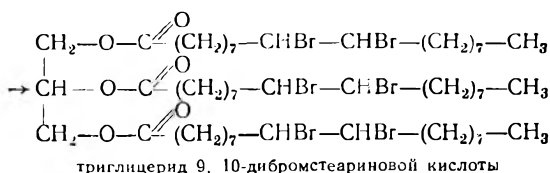
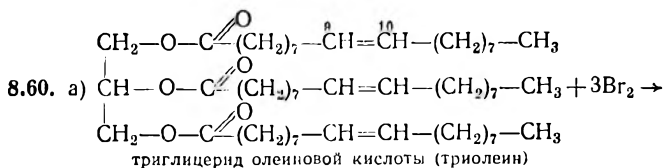
моноклоран-
гидрид щавелевой
кислоты



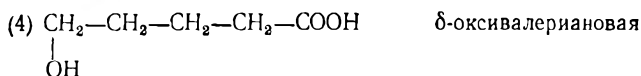
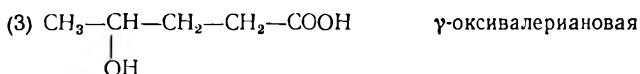
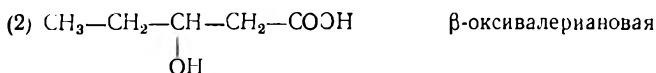
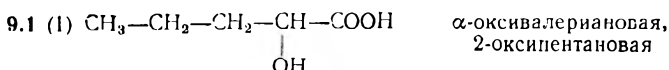
дихлоран-
гидрид
щавелевой
кислоты



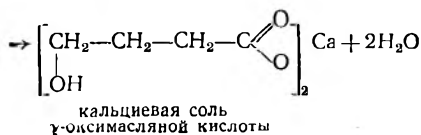
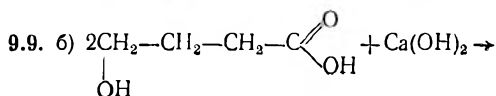
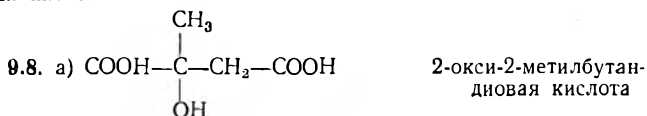




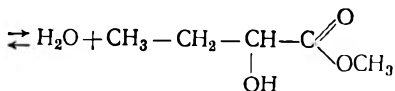
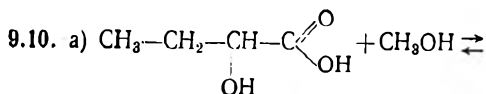
К г л а в е 9



9.5. б) β-Окси-α-метилмасляная кислота; 3-окси-2-метилбутановая кислота

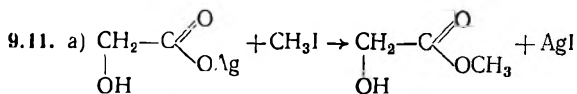


(ср. ответы 8,7; 8,8)

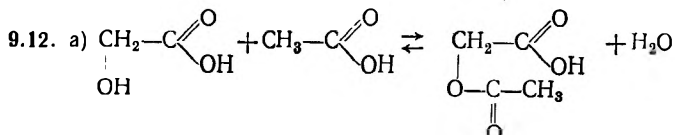


метиловый эфир
α-оксимасляной кислоты

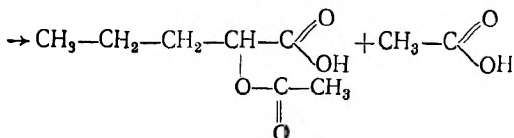
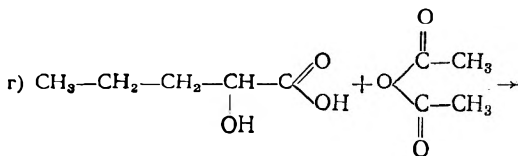
(ср. ответы 8.11; 8.12; 8.47)



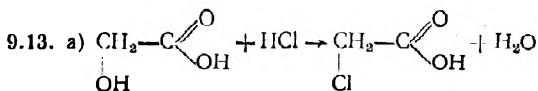
метиловый эфир
оксиуксусной
кислоты



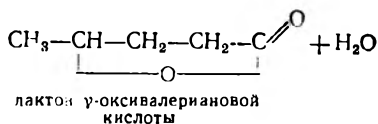
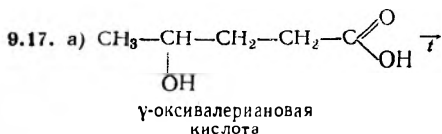
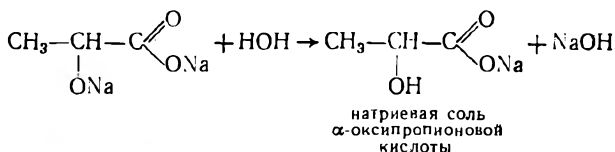
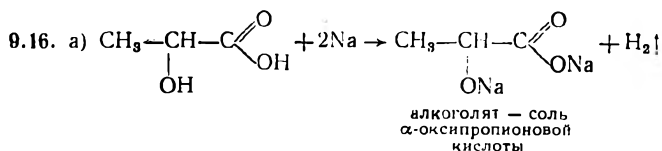
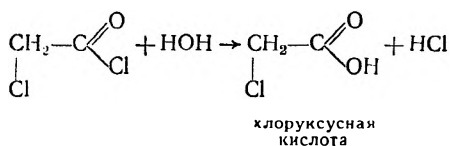
уксуснокислый эфир
оксиуксусной кислоты
(ацетилоксиуксусная
кислота)



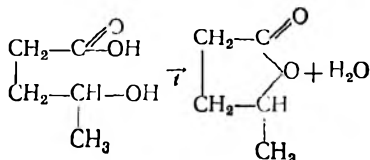
ацетил-α-оксивалериановая
кислота

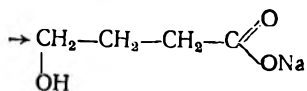
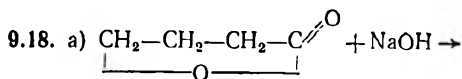


хлоруксусная
кислота



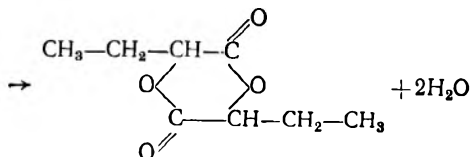
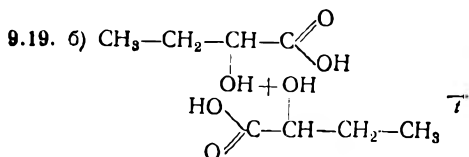
То же самое можно написать иначе:



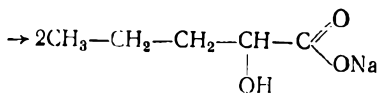
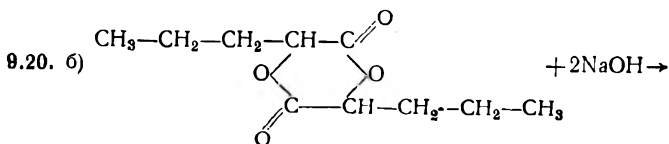


натриевая соль
γ-оксимасляной кислоты

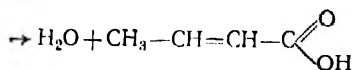
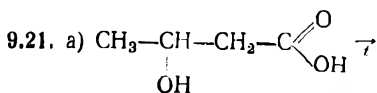
(ср. ответ 8.16)



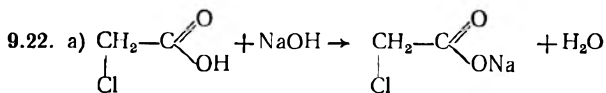
лактид α-оксимасляной
кислоты



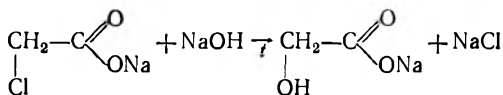
натриевая соль
α-оксивалериановой кислоты



кетоновая
(2-бутеновая) кислота

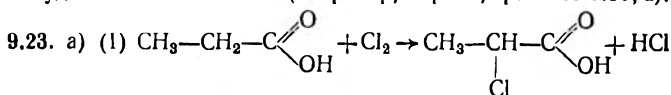


натриевая соль
хлоруксусной кислоты

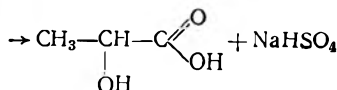
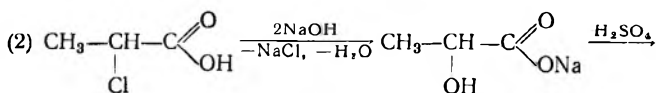


натриевая соль
оксиуксусной
(гликолевой)
кислоты

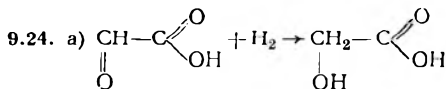
Для получения свободной оксикислоты на соль действуют ка-
кой-нибудь сильной кислотой (например, серной, ср. ответ 8.10, а).



α -хлорпропионовая
кислота

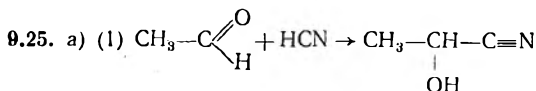


молочная кислота

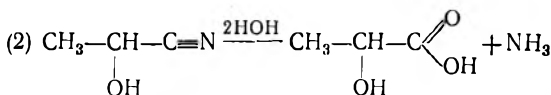


глиоксальная
кислота

гликолевая
кислота



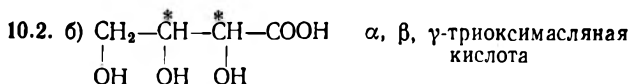
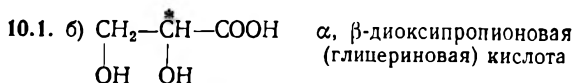
α -оксинитрил
(нитрил молочной
кислоты)



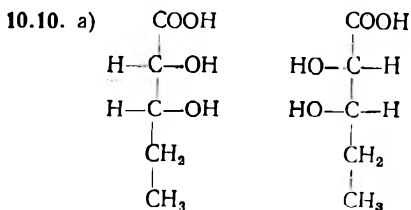
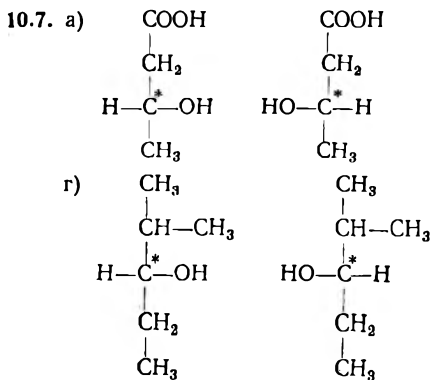
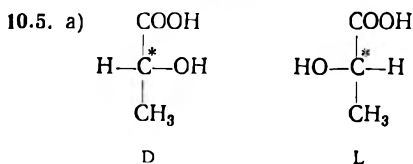
молочная кислота

(ср. ответ 8.32, а)

К главе 10

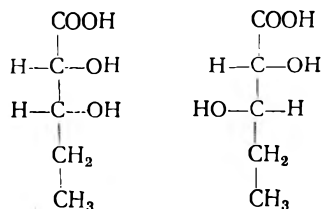


10.3. а) Асимметрического атома углерода нет. Каждый атом углерода в этом соединении связан хотя бы с двумя одинаковыми атомами (в группе $-\overset{\text{O}}{\text{C}}=$ две валентности углерода насыщены одинаково).



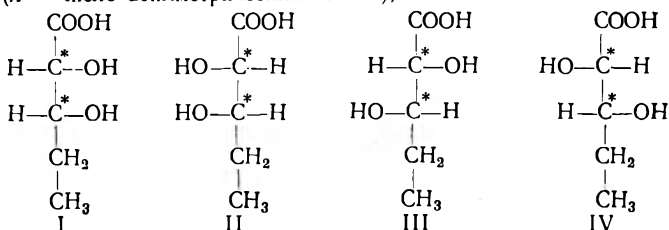
оптические антиподы
(зеркальные изомеры)

10.11. а)



диастереомеры (незеркальные пространственные изомеры)

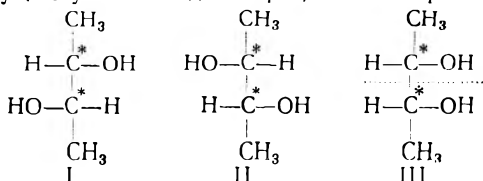
10.12. В α , β -диоксивалериановой кислоте два асимметрических атома углерода, поэтому число стереомеров $N = 2^n = 2^2 = 4$ (n — число асимметрических атомов);



I и II, III и IV — пары оптических антиподов (зеркальных изомеров); I и III, I и IV, II и III, II и IV — диастереомеры (незеркальные пространственные изомеры).

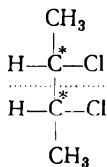
10.14. а) В 2,3,4-трихлоргексане три асимметрических атома углерода, следовательно, для этого соединения число возможных стереомеров $N = 2^n = 2^3 = 8$ (n — число асимметрических атомов).

10.15. 2,3-Бутандиол имеет два асимметрических атома углерода, но существует не в виде четырех, а только трех стереомеров:

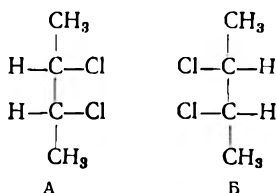


I и II — оптические антиподы (зеркальные изомеры); III — мезоизомер, не имеет оптического антипода, так как его молекула, несмотря на наличие асимметрических атомов, в целом симметрична.

10.16. а) Приведенное соединение представляет собой мезоформу, так как молекула его в целом симметрична и может быть разделена плоскостью симметрии (как показано пунктиром) на две зеркально построенные части:

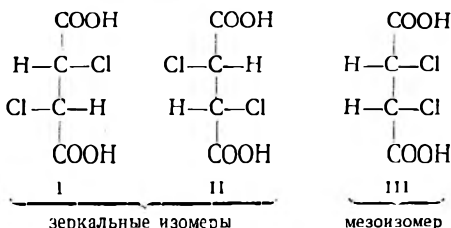
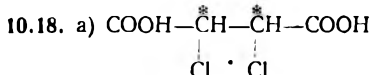
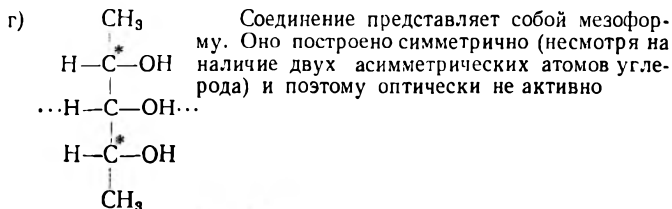


Так как это соединение симметрично, оно не имеет оптического антипода; две его зеркально написанные формулы на самом деле тождественны:



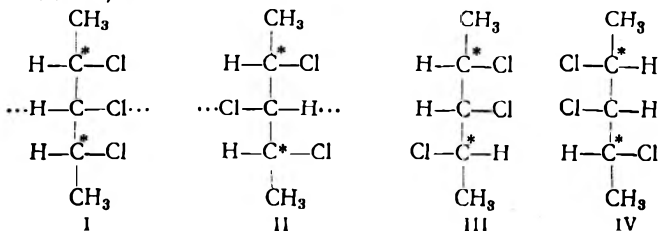
В этом можно убедиться, если, например, формулу Б повернуть в плоскости чертежа на 180° и наложить на формулу А. Обе формулы полностью совместятся, следовательно, они изображают пространственное строение одного и того же соединения.

10.17. а) Соединение оптически активно, так как молекула его не симметрична.

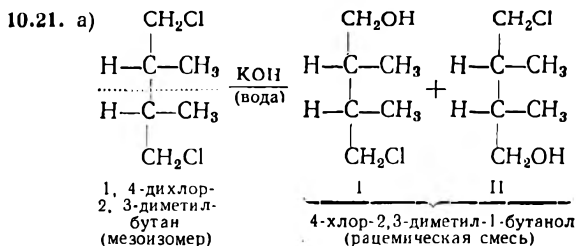


10.19. Мезоизомеры возможны для «а» и «г».

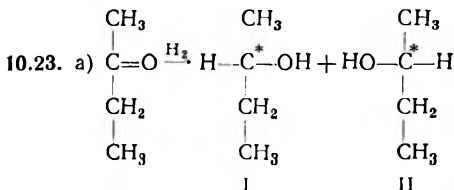
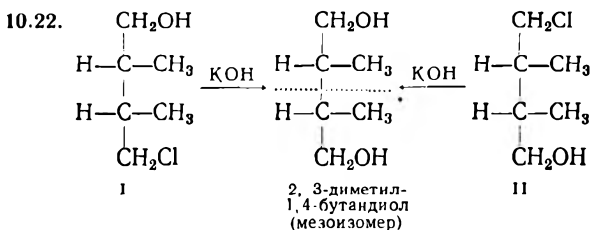
10.20. а)



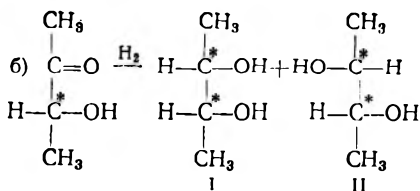
I и II — мезоформы, являющиеся диастереомерами; III и IV — зеркальные изомеры.



При гидролизе 1,4-дихлор-2,3-диметилбутана гидроксидом в одинаковой степени может замещаться хлор как при 1-м, так и при 4-м атоме углерода; в результате в равных количествах получаются соединения I и II, являющиеся зеркальными изомерами и образующие рацемическую (оптически неактивную) смесь. Чтобы убедиться, что соединения I и II построены зеркально, надо, например, формулу II повернуть в плоскости бумаги на 180° и после этого сопоставить обе формулы.



I и II — оптические антиподы. Возможность их образования в ходе реакции одинакова, так как возникающий асимметрический атом углерода (он отмечен звездочкой) с одинаковой вероятностью приобретает при этом две зеркальные конфигурации. Поэтому I и II получаются в равных количествах в виде рацемической (оптически неактивной) смеси.



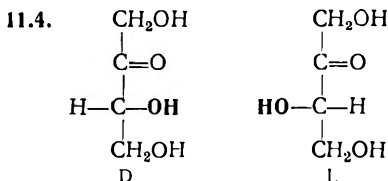
I и II диастереомеры. При реакции гидрирования по карбонильной группе асимметрический атом, имевшийся уже в исходном соединении, не меняет свою конфигурацию, но появляется второй асимметрический атом, который приобретает две зеркальные конфигурации. Таким образом, получается смесь двух диастереомеров.

10.26. Пространственная изомерия невозможна, так как в цепях полиизобутилена нет асимметрических атомов углерода.

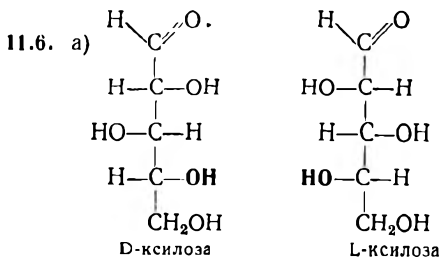
К главе 11

11.1. а) Альдопентоза; б) кетотетроза.

11.3. а) (из 11.1) 8 пространственных изомеров (так как в альдопентозе три асимметрических атома, следовательно, $N = 2^3 = 8$); б) (из 11.1) 2 пространственных изомера (так как в кетотетрозе один асимметрический атом). Мезоформы ни в одном случае невозможны.



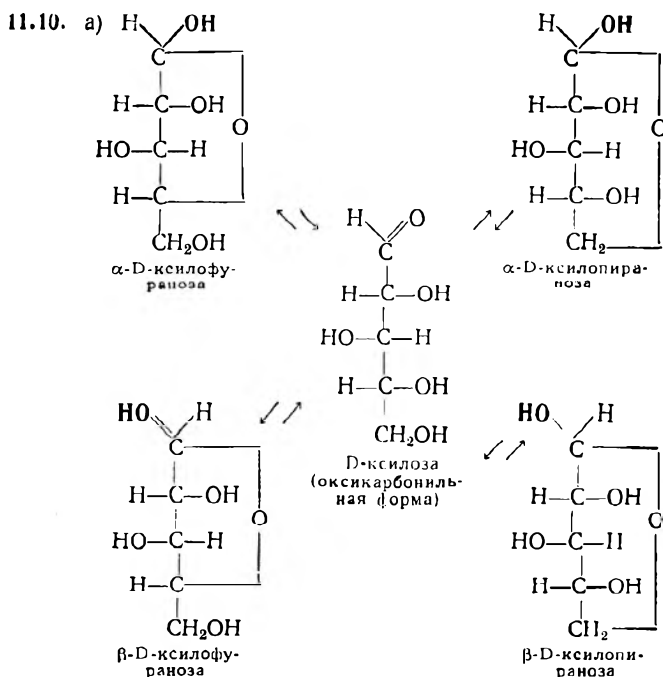
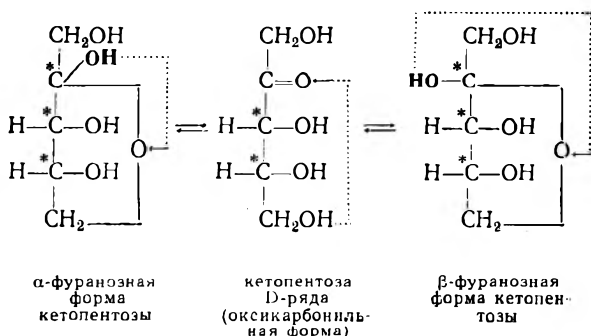
Гидроксил, определяющий принадлежность к D- и L-ряду, выделен жирным шрифтом.



Эпимерами являются «в» (D-манноза) и «г» (D-глюкоза) — они отличаются только конфигурацией асимметрического углерода рядом с альдегидной группой.

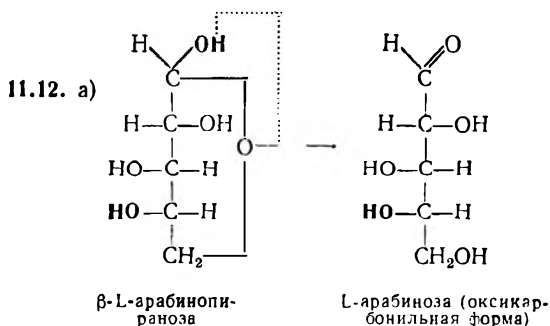
11.8. Для кетопентозы возможно образование только фуранозных циклических форм (см. ответ 11.9, б).

11.9. б) Циклические формы моносахаридов (полуацетальный гидроксил выделен жирным шрифтом) содержат на один асимметрический атом углерода больше, чем оксикарбонильная форма:

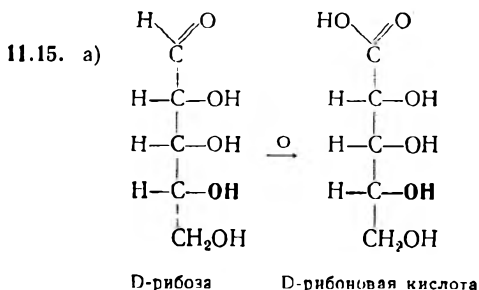
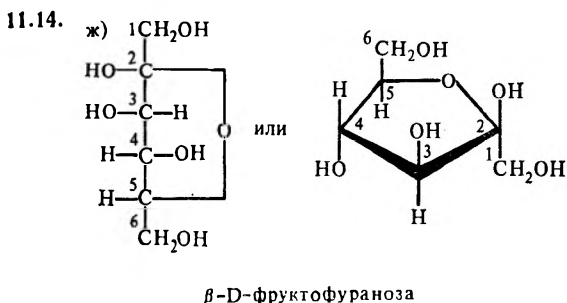


Полуацетальный гидроксил выделен жирным шрифтом.

11.11. Используйте для самостоятельного выполнения этого задания ответ 11.9.



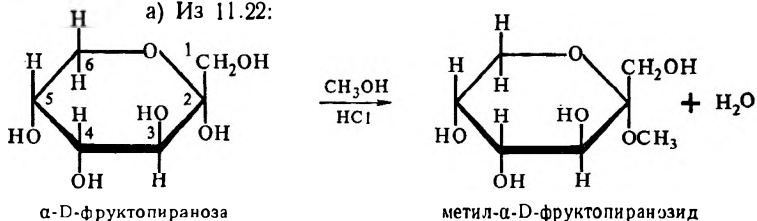
Для L-ряда положение полуацетального гидроксила для α - и β -форм обратное по сравнению с D-рядом.



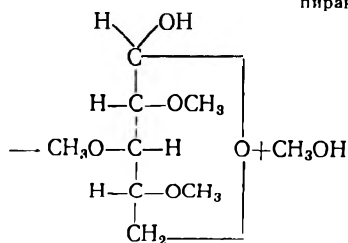
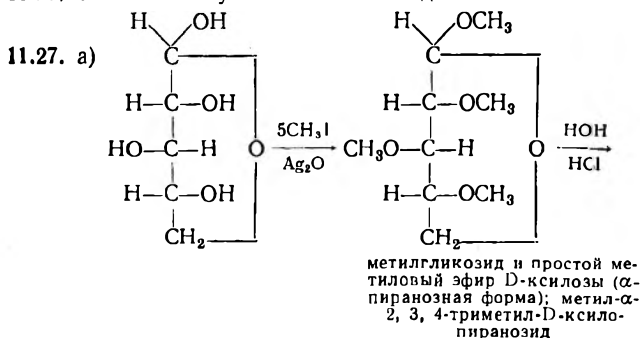
11.18. Оптически активные гекситы — продукты гидрирования моносахаридов (а) и (г). Мезоформы образуются при гидрировании соединений (б) и (в).

11.24. а) и б) из 11.21 см. в учебнике: «Гликозиды».

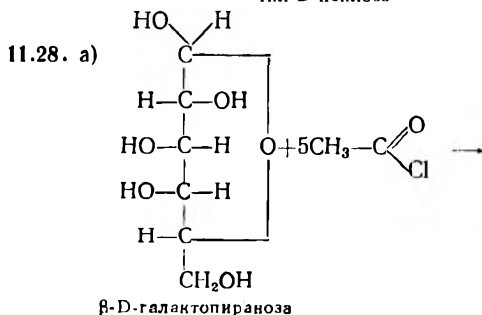
а) Из 11.22:

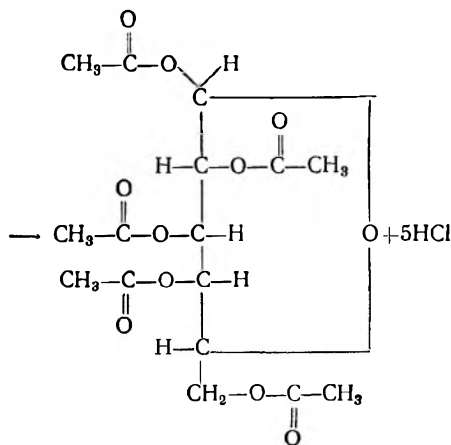


11.25, 11.26. См. в учебнике: «Гликозиды».



простой метиловый эфир D-ксилозы (α -пиранозная форма); α -2,3,4-триметил-D-ксилоза



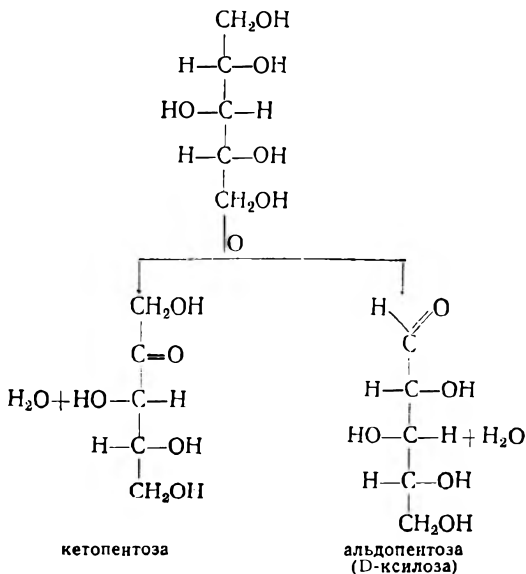


пентаацетат β-D-галактопиранозы
(полный сложный эфир)

11.29. а) См. в учебнике: «Сложные эфиры моносахаридов».

11.31. Первую стадию этого синтеза см. ответ 11.20, а.

11.33. а)



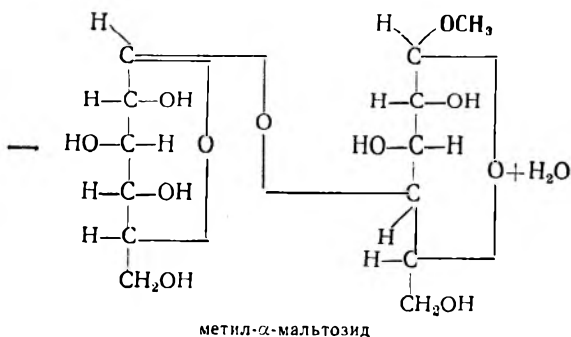
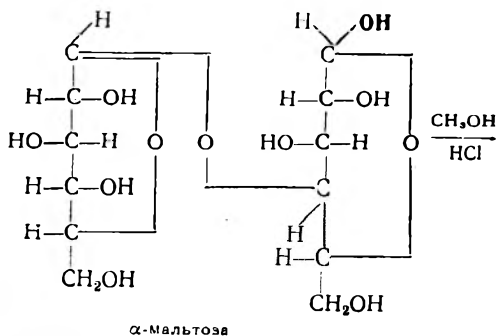
11.34. а) и в) См. в учебнике: «Дисахариды».

11.35. а) и в) См. в учебнике: «Дисахариды».

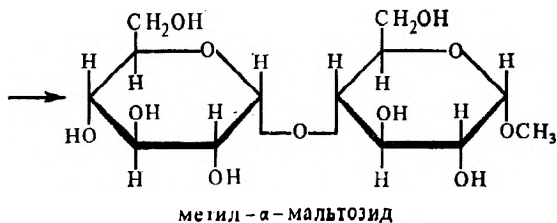
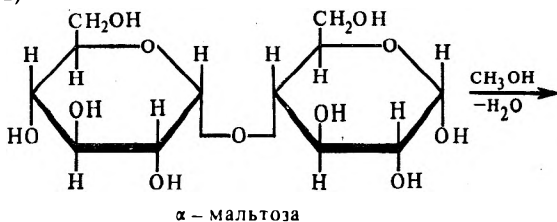
11.36. а) и в) См. в учебнике: «Дисахариды».

11.38. а) См. в учебнике: «Дисахариды».

11.39. а)

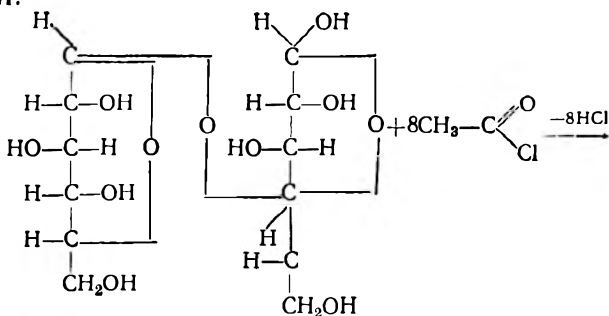


11.40. а)

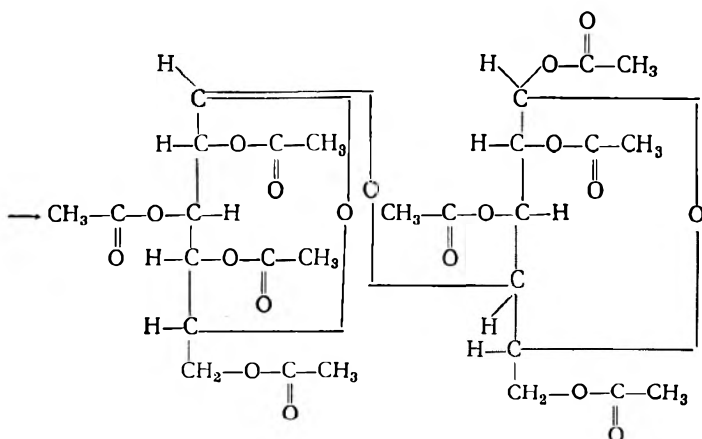


11.41.

a)



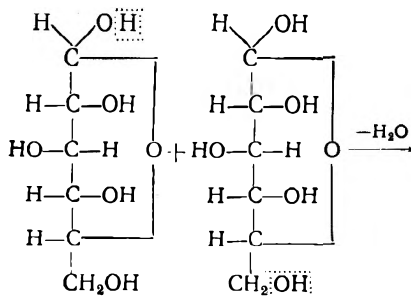
α -мальтоза

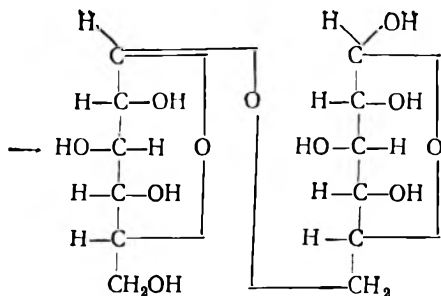


октаацетат мальтозы
(полный уксусноокислый эфир мальтозы)

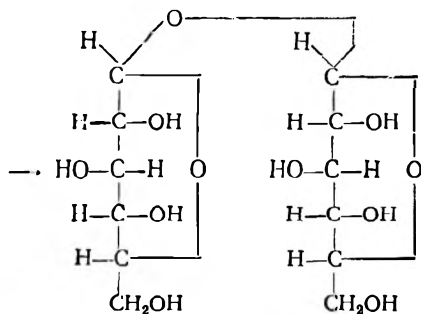
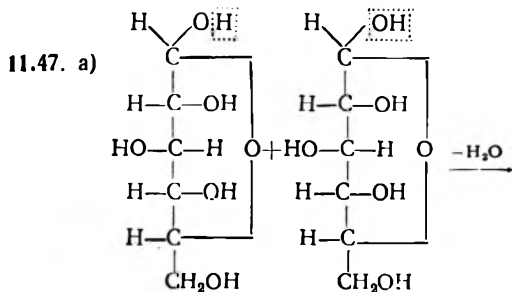
11.45. a) Образуется октаацетат сахарозы (ср. ответ 11.41).

11.46. a)



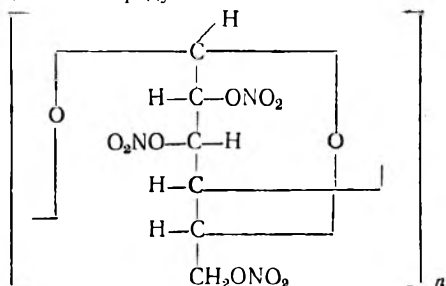


6-(α -D-глюкопиранозил)-D-глюкоза
(восстанавливающий дисахарид)



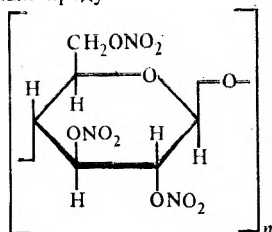
α -D-глюкопиранозил- α -D-глюкопиранозид
(невосстанавливающий дисахарид)

11.56. а) Конечный продукт:



тринитрат целлюлозы

11.57. а) Конечный продукт:



тринитрат целлюлозы

К главе 12

12.1. К аминам относятся «а», «г», «д», «е», «ж»; а) пропиламин, или 1-пропанамин (1-аминопропан); д) триметилсндиамин, или 1,3-пропандиамин (1,3-диаминопропан). Другие соединения — амиды кислот: б) ацетамид (амид уксусной кислоты); в) карбамид (диамид угольной кислоты, мочевины); з) диметиламид пропионозой кислоты.

12.2. а) (1) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ пропиламин (первичный)

(2) $\text{CH}_3\text{—CH—NH}_2$ изпропиламин (первичный)



(3) $\text{CH}_3\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_3$ метил-этил-амин (вторичный)

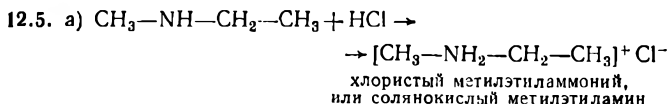
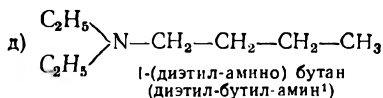
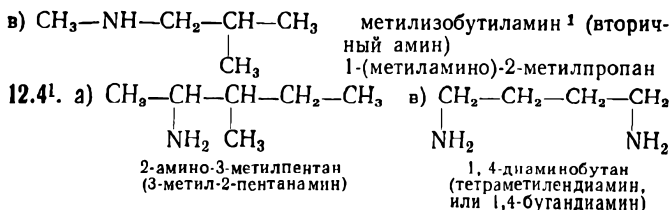
(4) $\text{CH}_3\text{—N—CH}_3$ триметил-амин (третичный)



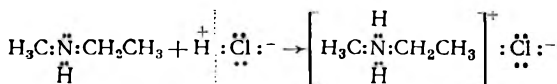
12.3¹. а) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH—NH}_2$ втор-бутиламин (первичный амин)

CH_3 2-бутанамин (2-аминобутан)

¹ По номенклатуре ИЮПАК вторичные и третичные амины с неодинаковыми радикалами рассматривают так же, как замещенные при атоме азота первичные амины, что в названии обозначается указателем *N*. За основу принимается первичный амин с более сложным радикалом. Например: 12.3. в) *N*-метилизобутиламин, или *N*-метил-2-метил-1-пропанамин; 12.4. д) *N*, *N*-диэтилбутиламин, или *N*, *N*-диэтил-1-бутанамин.

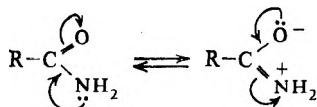


или

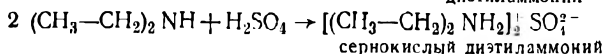
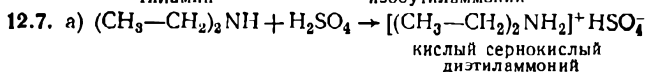
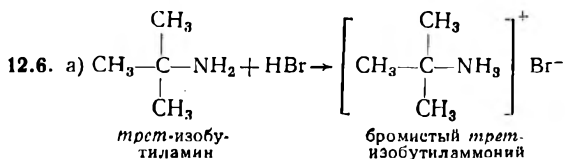


Амины в реакциях с кислотами проявляют основные свойства. Это обусловлено наличием неподеленной электронной пары у атома азота аминогруппы, за счет которой образуется координационная связь с протоном (получаются аммониевые соли).

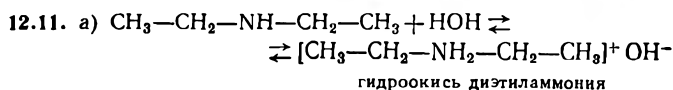
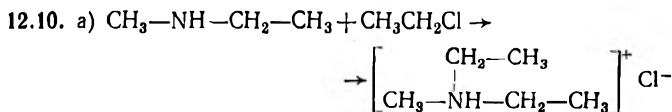
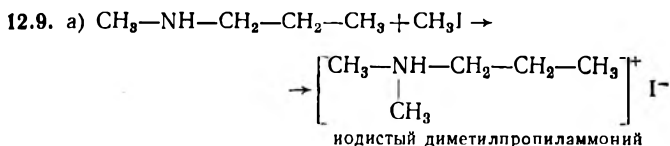
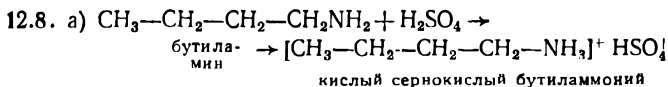
В амидах кислот неподеленная электронная пара азота групп —NH_2 взаимодействует (сопряжена) с π -электронами карбонильной группы:



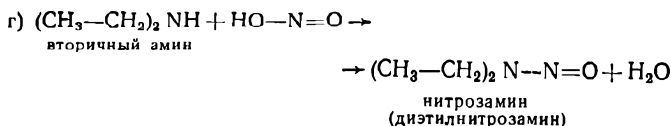
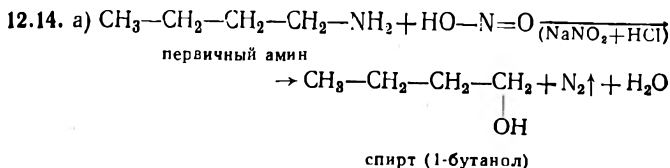
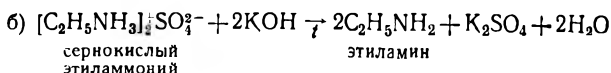
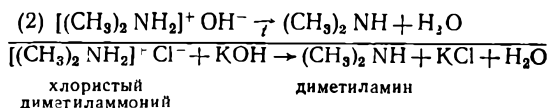
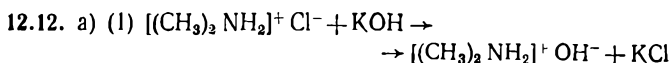
Способность неподеленной электронной пары присоединять протон в амидах ослаблена. Они образуют с сильными минеральными кислотами лишь очень непрочные соли, легко гидролизующиеся.



¹ Примечание см. с. 174.

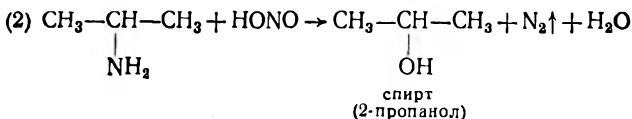
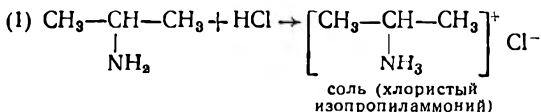


Образуются гидроокиси алкилзамещенного аммония. Эти соединения в водных растворах spolна диссоциированы, и растворы их имеют щелочную реакцию.

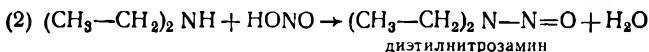
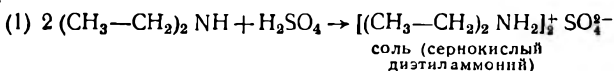


д) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_3\text{H}_7$ с азотистой кислотой не реагирует, так как третичный амин не содержит водорода при атоме азота.

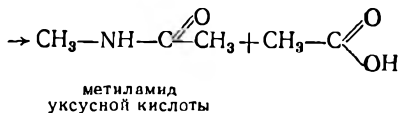
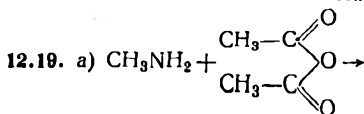
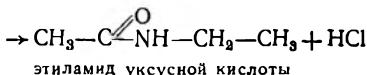
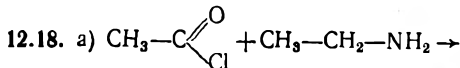
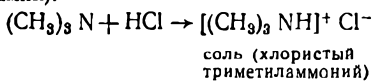
12.15. а) Исследуемое соединение — первичный амин (изопропиламин):



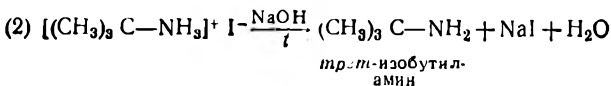
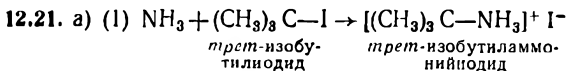
12.16. а) Исследуемые соединения — вторичные амины. Например:

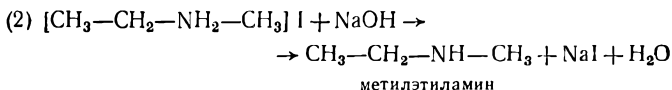
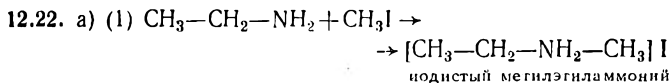


12.17. а) Исследуемое соединение — третичный амин (триметиламин):

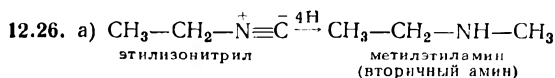
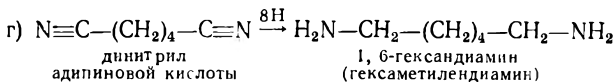
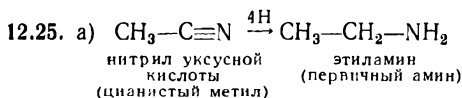
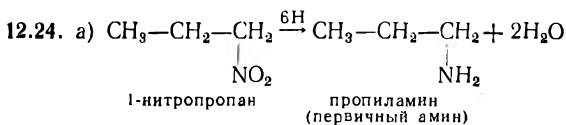
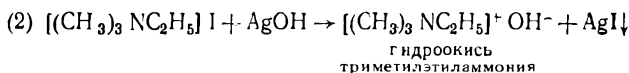
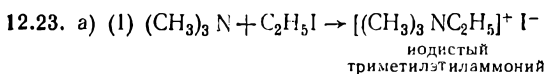


12.20. См. в учебнике: «Реакция Гофмана».

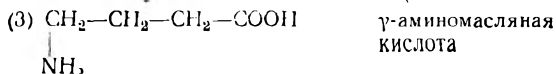
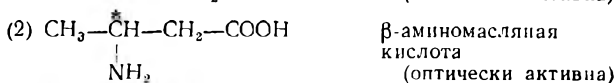
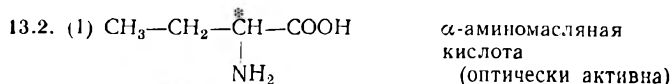
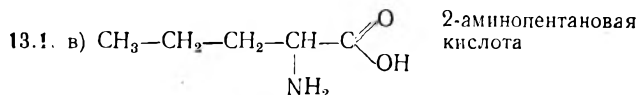


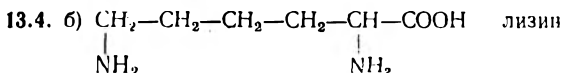
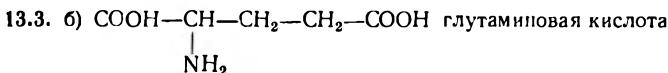
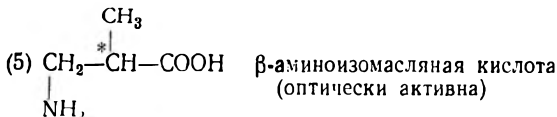
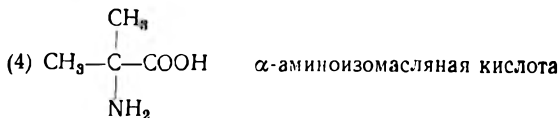


а) Сначала нужно получить вторичный амин, как показано в п. «а», затем подвергнуть его алкилированию еще раз.

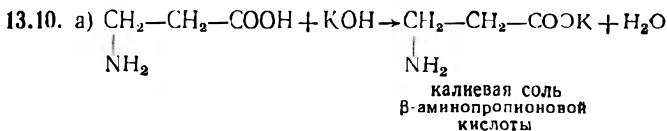
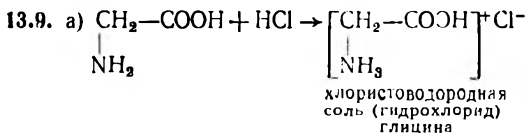
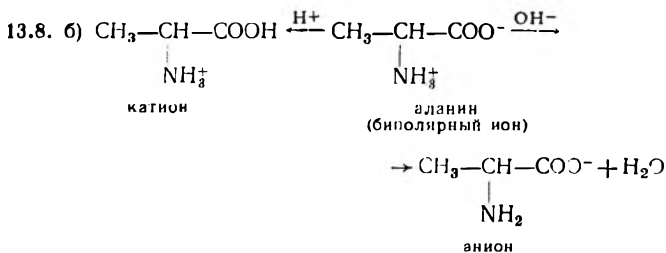


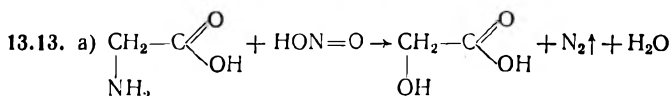
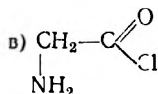
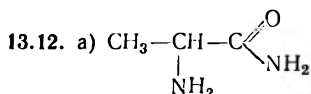
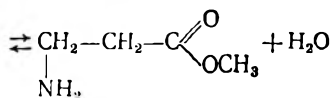
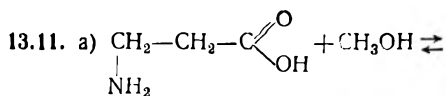
К главе 13





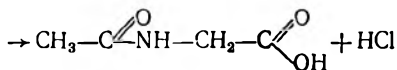
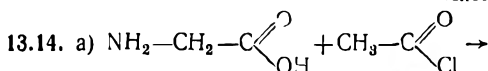
13.5. в) β -меркапто- α -аминопропионовая (или 3-меркапто-2-аминопропановая) кислота (цистеин); г) β -окси- α -аминопропионовая (или 3-окси-2-аминопропановая) кислота (серин).



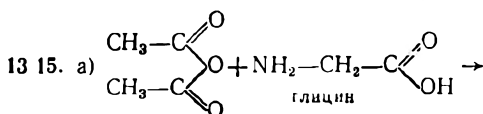


глицин

оксиуксусная
кислота

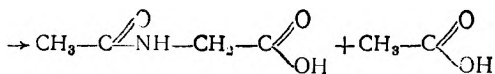


ацетилглицин



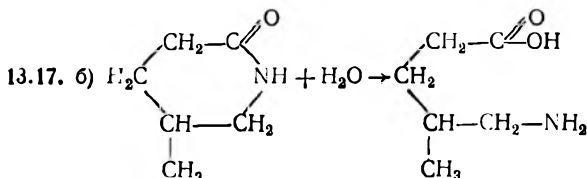
уксусный
ангидрид

глицин



ацетилглицин

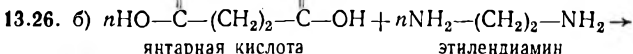
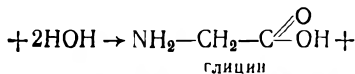
13.16. См. в учебнике: «Аминокислоты, отношение к нагреванию».



лактам δ-амино-
изокaproновой
кислоты

δ-аминоизокaproновая
кислота

181

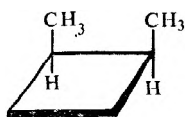


К главе 14

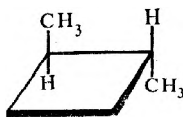
14.1. а) Метилциклобутан; в) 1-метил-4-изопропилциклогексан (ментан).

14.3. а) Возможны: 1,1-диметилциклобутан; 1,2-диметилциклобутан; 1,3-диметилциклобутан; этилциклобутан.

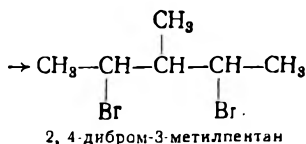
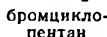
14.4. а) Геометрическая изомерия возможна для 1,2- и 1,3-диметилциклобутанов. Например:



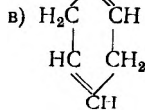
цис-1, 2-диметилциклобутан



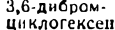
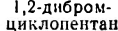
транс-1,2-диметилциклобутан



Д'

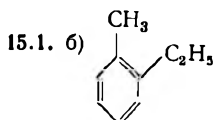


4-этилциклогексен.

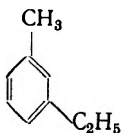


1,3-циклогексадиен — диеновый углеводород с системой сопряженных двойных связей. Поэтому реакция с 1 молекулой брома может протекать как 1,4-присоединение (см. ответ 4.6,а).

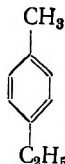
К главе 15



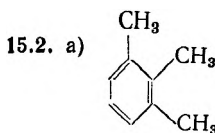
1-метил-2-этил-бензол
(о-метилэтил-бензол)



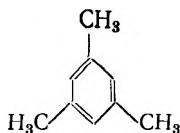
1-метил-3-этил-бензол
(м-метилэтил-бензол)



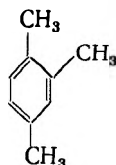
1-метил-4-этил-бензол
(п-метилэтилбензол)



1,2,3-триметил-бензол
(рядовой)



1,3,5-триметилбензол
(симметричный)



1,2,4-триметил-бензол
(несимметричный)

15.4. а) *n*-Этил-трет-изобутилбензол, или 1-этил-4-трет-изобутилбензол.

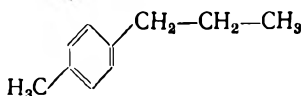
15.5. а) 1,2-диметил-4-изопропилбензол,

15.6. а) $\text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3$



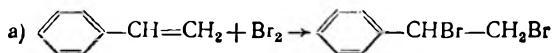
2-фенилбутан,
втор-бутилбензол

г)

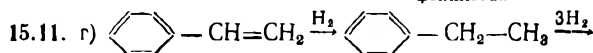


1-п-толилпропан,
п-метилпропилбензол

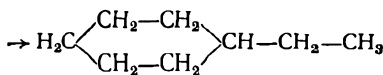
15.10. Обесцвечивают бром: «а», «в», «д».



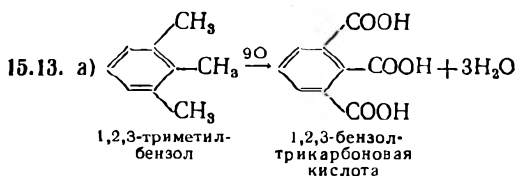
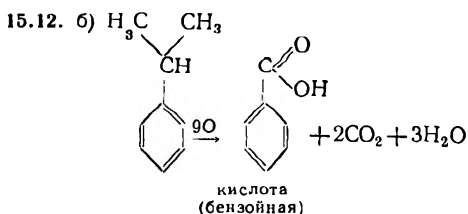
1,2-дибром-1-фенилэтан



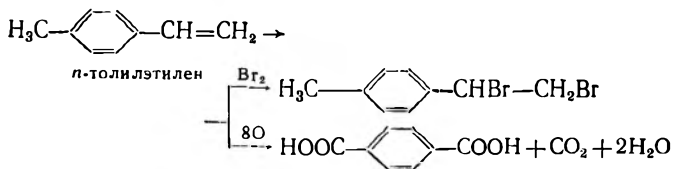
этилбензол



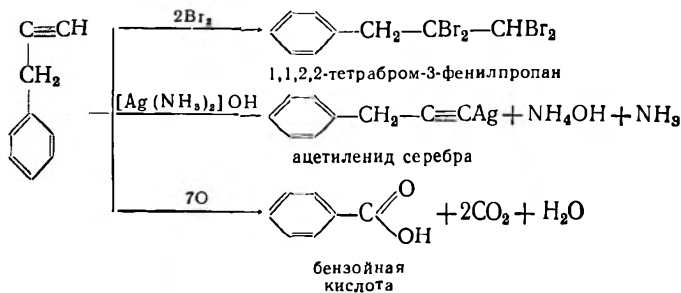
этилциклогексан



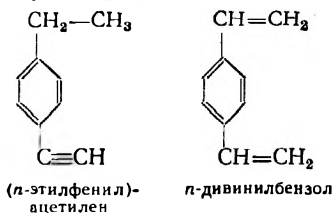
15.14. а) Углеводород C_9H_{10} — *p*-толилэтилен. Схема превращений:

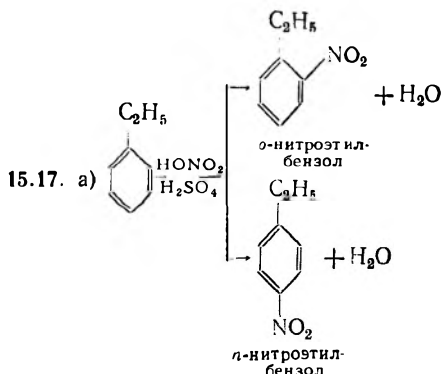


15.15. а) Углеводород C_8H_8 — бензилацетилен. Схема указанных превращений:

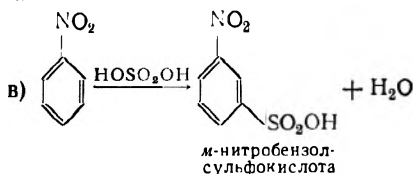


в) Два углеводорода $C_{10}H_{10}$:



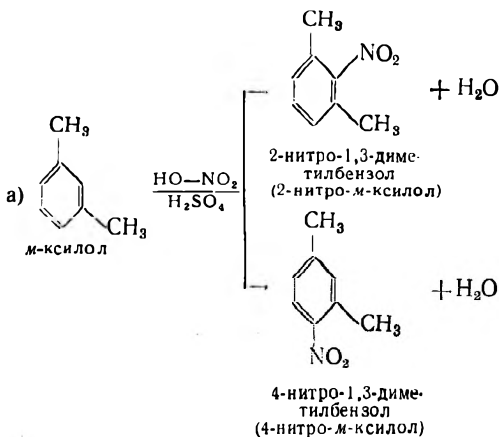


Радикал этил в этилбензоле является по своему характеру электронодонорной группой (заместителем I рода) и поэтому при реакции нитрования направляет нитрогруппу в *орто*- и *пара*-положения.



Группа NO_2 в нитробензоле обладает электроноакцепторным характером (т. е. является заместителем II рода) и поэтому при реакции сульфирования направляет входящую сульфогруппу в *мета*-положение.

15.19. Согласованное влияние метильных групп в *м*-ксилоле:

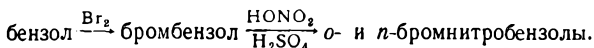


15.20. а) Образуются: 2,4-динитротолуол и 2,6-динитротолуол (согласованное влияние CH_3 и NO_2).

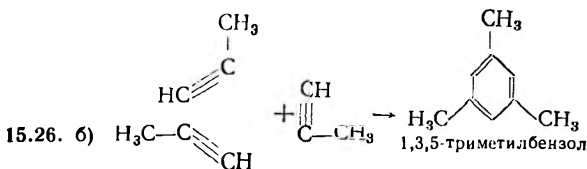
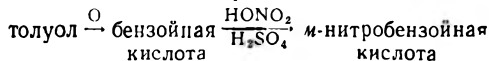
15.21. а) Преимущественно образуются: 2,4-дибромфенол и 2,6-дибромфенол.

В *о*-бромфеноле два заместителя I рода — OH и Br . Однако группа OH является сильным электронодонором, облегчающим электрофильные реакции замещения в бензольном ядре, в отличие от брома и других галогенов, которые затрудняют эти реакции. Поэтому ориентирующее влияние оказывает именно группа OH и вновь входящий заместитель вступает в *орто*- и *пара*-положения по отношению к ней.

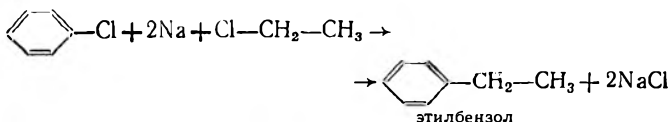
15.22. а) Последовательность реакций:



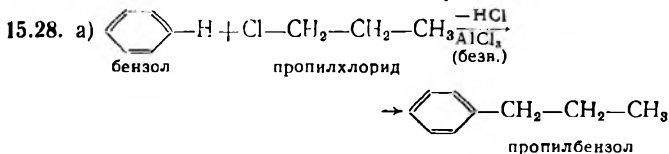
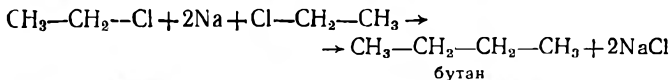
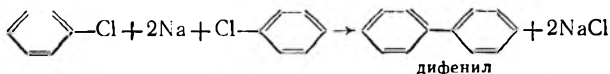
15.23. Последовательность реакций:



15.27. а) Схема реакции ¹:



Побочные реакции:

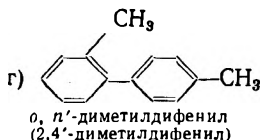
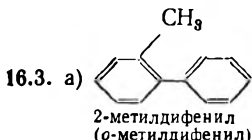
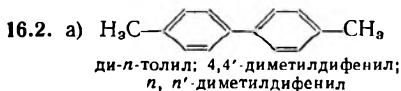


¹ Упрощенная схема. Механизм реакции на самом деле сложнее.
Ср. ответы 1.17—1.20.

15.29. а) См. в учебнике: «Ароматические углеводороды».

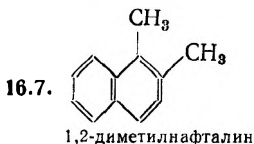
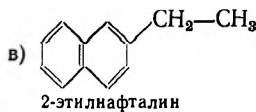
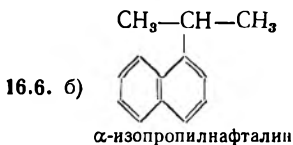
15.30. а) См. в учебнике: «Стирол».

Г л а в е 16

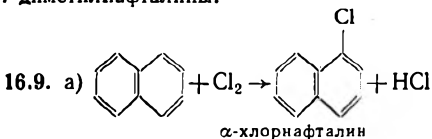


16.4. а) 1,2-дифенилэтилен (стильбен); г) *m*-толил-*p*-толилацетилен (3,4'-диметилдифенилацетилен).

16.5. а) 2-метилтрифенилметан (дифенил-о-толилметан).

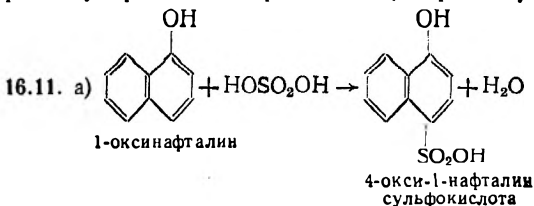


Кроме того, возможны 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,3-, 2,6- и 2,7-диметилнафталины.

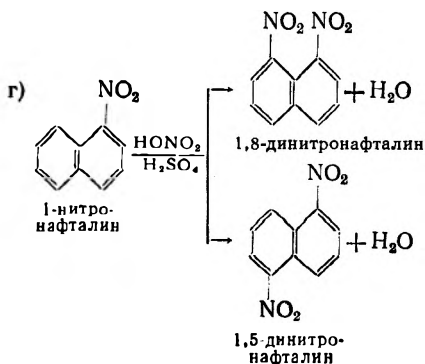


В нафталине в реакциях замещения наиболее легко участвует водород в α-положении.

16.10. До 100°С получается преимущественно α-нафталинсульфокислота. При более высокой температуре (160°С) главным продуктом является β-нафталинсульфокислота; в этих условиях α-нафталинсульфокислота переходит в β-нафталинсульфокислоту.



ОН-группа как сильный электронодонор (заместитель I рода) активирует реакции электрофильного замещения; при сульфировании сульфогруппа направляется именно в то из колец в нафталине, в котором находится заместитель ОН. Из двух возможных положений (*орто*- и *пара*- по отношению к ОН) реакция преимущественно протекает за счет наиболее активного в нафталине α -атома; в результате получается *пара*-изомер — 4-окси-1-нафталинсульфокислота.



Группа NO_2 как заместитель II рода затрудняет реакции электрофильного замещения; при нитровании новый заместитель — вторая нитрогруппа — входит в другое ядро в α -положения.

К главе 17

17.1. б) *o*-Хлорбромбензол; г) 1,3,5-трихлорбензол (*симметричный* хлорбензол).

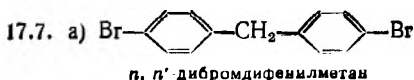
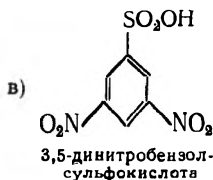
17.2. а) Возможны *o*-бромтолуол, *м*-бромтолуол, *п*-бромтолуол и бромистый бензил (бензилбромид).

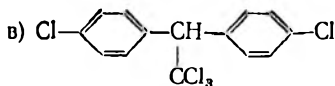
17.3. а) Фенилтрихлорметан (бензотрихлорид); г) *п*-хлорфенилхлорметан (хлористый *п*-хлорбензил, *п*-хлорбензилхлорид).

17.4. а) *п*-Нитротолуол; е) 1,3-дихлор-2-нитробензол.

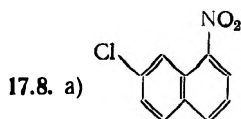
17.5. б) *м*-Толуолсульфокислота; е) 2,4-толуолдисульфокислота.

17.6. а) Используйте ответ 17.5, б.

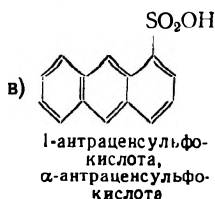




1,1-ди (п-хлорфенил)-2,2,2-три-хлорэтан

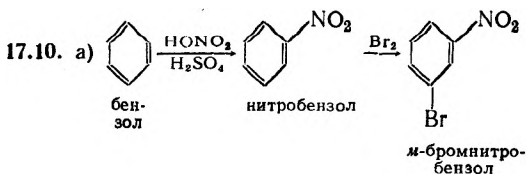


7-хлор-1-нитро-нафталин

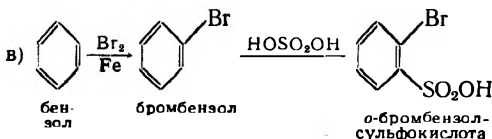


1-антраценсульфо-кислота,
α-антраценсульфо-кислота

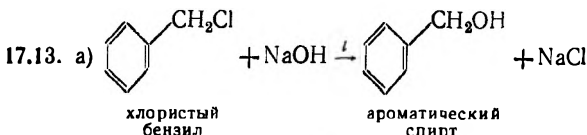
17.9. а) и б) См. в учебнике: «Галогенирование ароматических углеводов».



Вначале следует вести нитрование. В образующемся нитробензоле нитрогруппа — заместитель II рода, поэтому при бромировании нитробензола получится м-бромнитробензол.

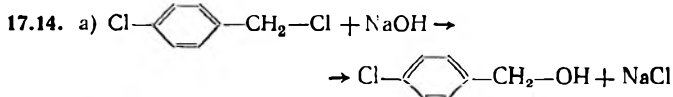


Вначале следует вести бромирование: в образующемся бромбензоле бром — заместитель I рода, поэтому при сульфировании бромбензола получается о-бромбензолсульфокислота; наряду с ней образуется п-бромбензолсульфокислота.

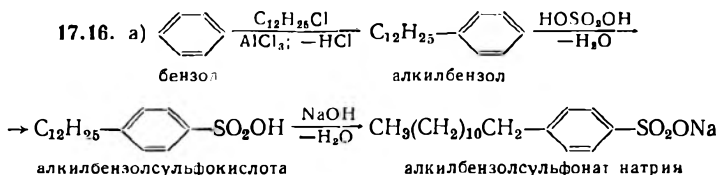
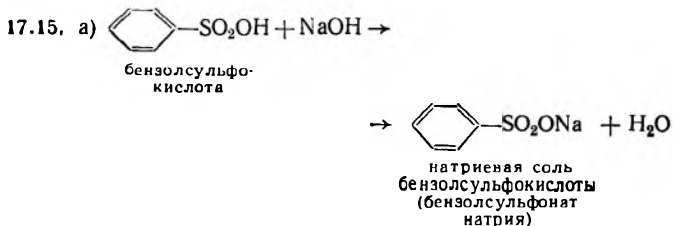


Галоген, связанный с углеродом бензольного ядра, трудно вступает в реакции обмена. Реакция со щелочью протекает при

высокой температуре, под давлением и ускоряется в присутствии катализатора — порошкообразной меди.

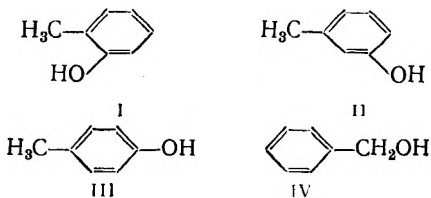


Щелочному гидролизу в указанных условиях не подвергается галоген в бензольном ядре.



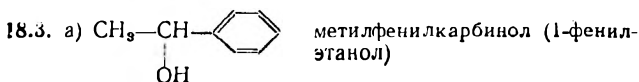
К главе 18

18.1. а) Соединения состава $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$:

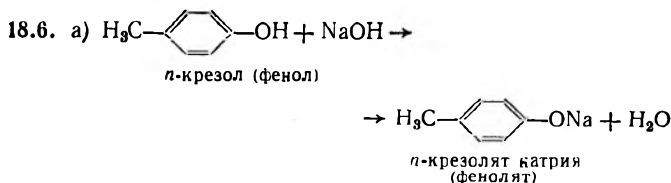


Соединения I, II и III — фенолы. Например, для I следующие названия: *o*-оксиметилбензол, *o*-окситолуол, *o*-метилфенол, *o*-крезол. Соединение IV — ароматический спирт. Названия: оксиметилбензол, бензиловый спирт, фенилкарбинол, фенилметанол.

18.2. а) Фенол; *o*-оксиэтилбензол, или *o*-этилфенол; г) ароматический спирт; дифенилкарбинол, дифенилметанол; е) фенол; β-оксинафталин (или β-нафтол).

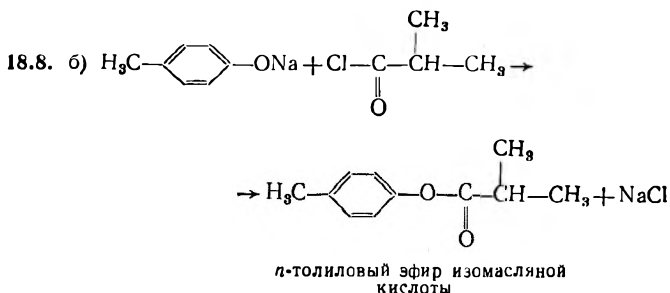
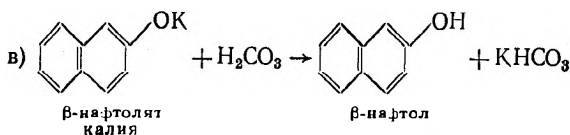


18.4. а) Диметилфенилкарбинол, 2-фенил-2-пропанол; в) метилизопропилфенилкарбинол, 3-метил-2-фенил-2-бутанол.

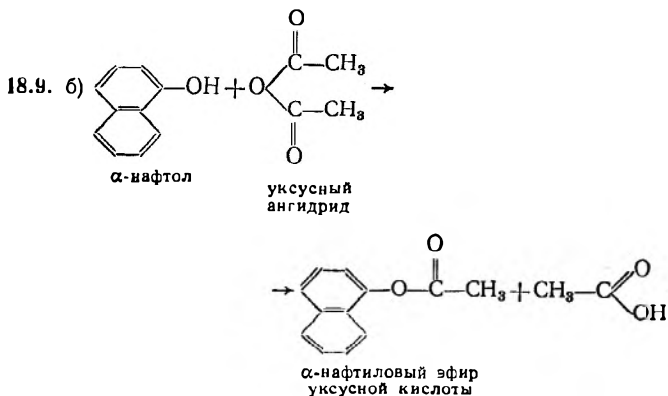


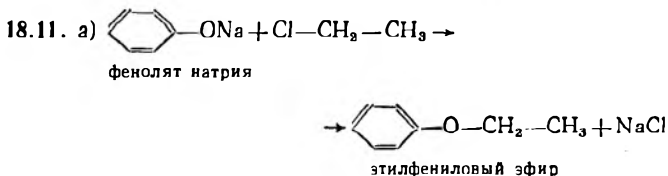
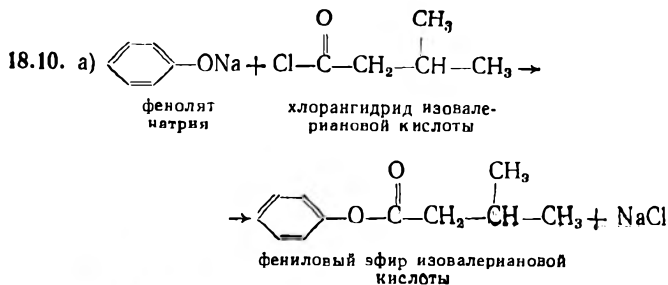
г) Ароматические спирты, как и спирты вообще, практически со щелочами не реагируют, так как алкоголяты нацело гидролизуются водой (ср. 6.7).

18.7. б) Используйте ответ 18.6, а.

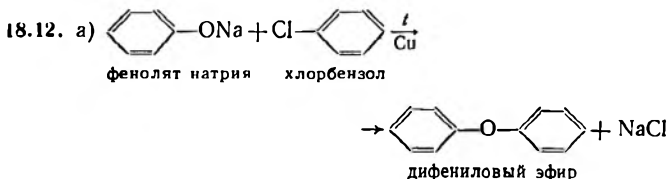


Образуются сложные эфиры фенолов,

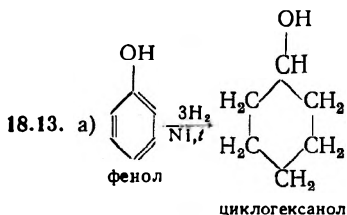




Образуются простые жирно-ароматические эфиры.

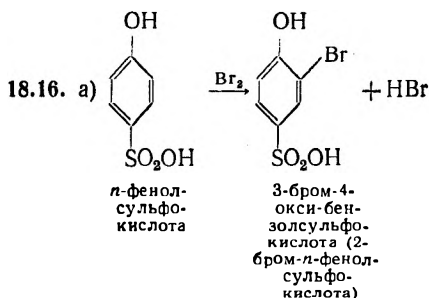


Полученное соединение относится к чисто ароматическим простым эфирам. Так как хлор в бензольном ядре мало подвижен, реакцию ведут в присутствии катализатора — порошкообразной меди.



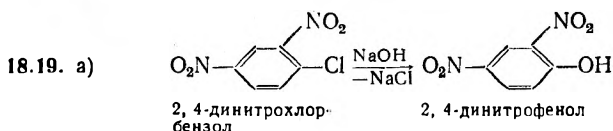
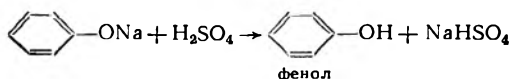
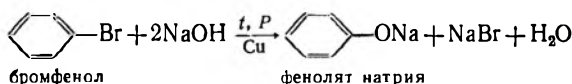
18.14. В феноле группа OH — заместитель I рода; под ее влиянием реакции галогенирования, сульфирования и нитрования протекают очень легко. При этом новые заместители вступают в *орто*- и в *пара*-положения к гидроксильной группе.

18.15. Под влиянием сильного электронодонора — гидроксильной группы — при электрофильных реакциях при избытке реагента в бензольном ядре фенолов легко замещаются все атомы водорода в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к этой группе.



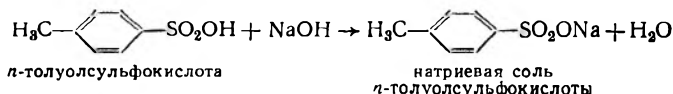
18.18. См. ответ 17.13, в.

Естественно, что при действии щелочи получается не свободный фенол, а фенолят, из которого фенол вытесняют действием разбавленной минеральной кислоты. Поэтому более точно реакции можно написать так:

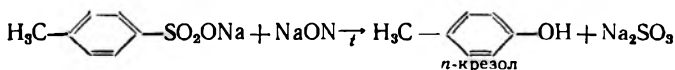


Такая реакция протекает легко; под влиянием нитрогрупп, расположенных в *орто*- и *пара*-положениях к галогену, подвижность последнего резко увеличивается.

18.20. б) При действии на сульфокислоту щелочи образуется ее соль:

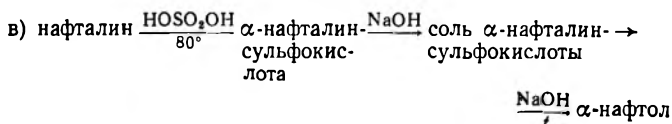
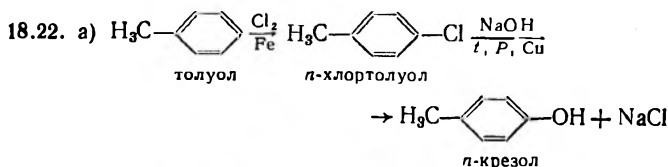
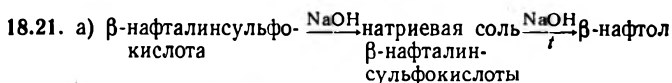
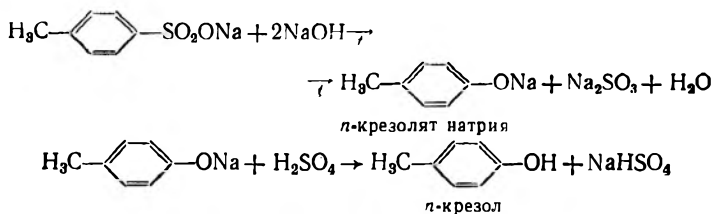


Соли сульфокислот при сплавлении с твердыми щелочами (метод щелочного плавления) превращаются в фенолы:



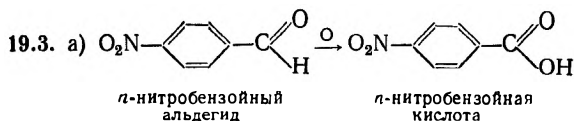
Поскольку реакция идет при избытке щелочи, фактически получается фенолят; необходимо дополнительно провести реакцию с разбавленной кислотой. Поэтому рассматриваемый процесс можно

записать так:

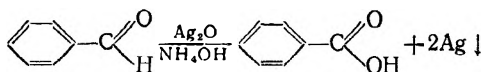


18.23. а) Процесс следует начинать с введения в ядро бензола группы OH (по какому-либо из известных способов). Полученный фенол подвергают сульфированию. Так как группа OH — заместитель I рода, при такой последовательности реакций может быть получена л-фенолсульфокислота.

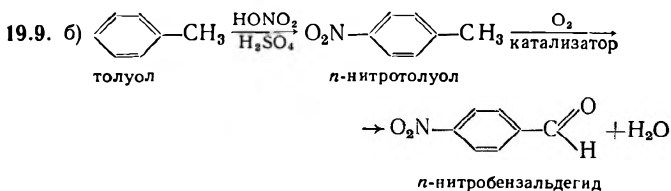
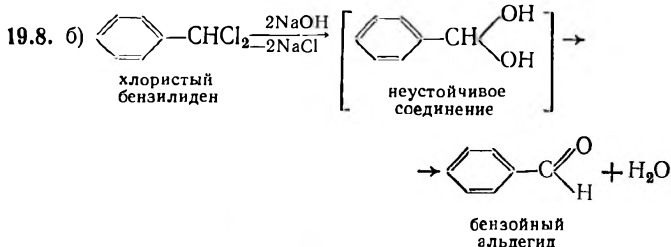
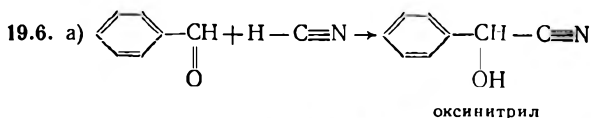
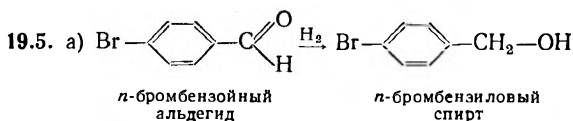
К главе 19



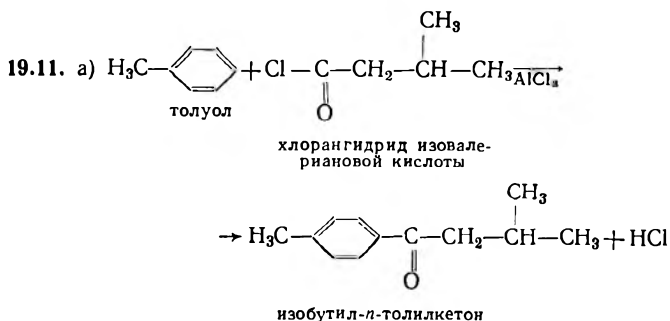
19.4. а) Бензойный альдегид, например, окисляется оксидом серебра в аммиачном растворе:



При этом образуется черный осадок или зеркальный налет серебра на стенках пробирки (реакция серебряного зеркала). Дифенилкетон, как и другие кетоны, такой реакции не дает.

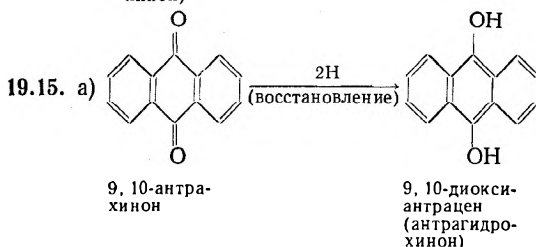
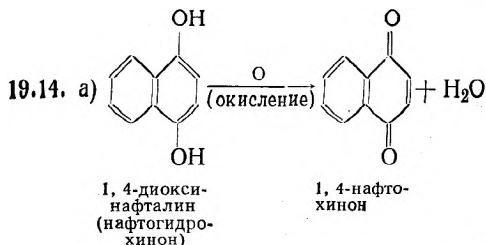


При нитровании толуола может быть получен *p*-нитротолуол, так как группа CH_3 как заместитель I рода направляет вступающую нитрогруппу в *пара*-положение. Каталитическим окислением группу CH_3 можно превратить в альдегидную группу.



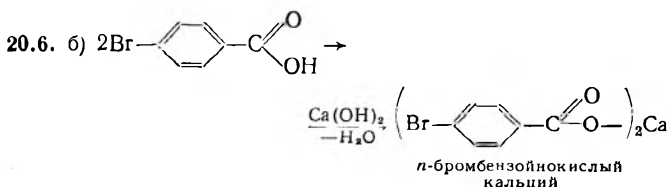
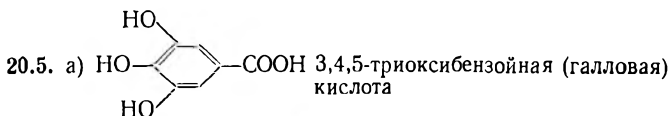
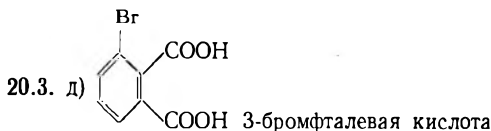
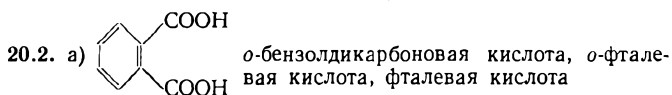
В толуоле группа CH_3 — заместитель I рода, поэтому радикал изовалериановой кислоты может быть введен в *пара*-положение к CH_3 -группе.

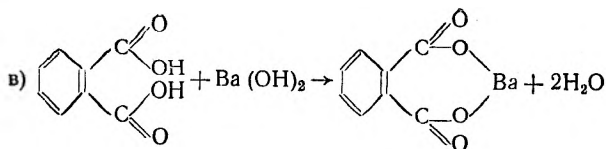
19.12. в) Резорцин (*м*-диоксибензол) хинона не образует, так как в шестичленном цикле не могут совместиться две двойные связи и две карбонильные группы в *мета*-положении.



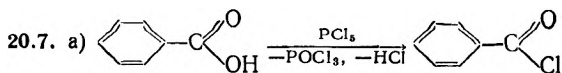
К главе 20

20.1. б) *п*-Толуолкарбоновая кислота, *п*-толуиловая кислота;
п-метилбензойная кислота; д) фенилуксусная кислота.

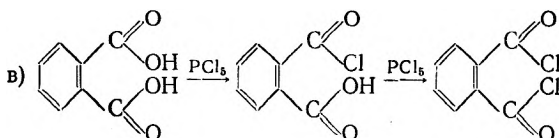




фталевокислый барий

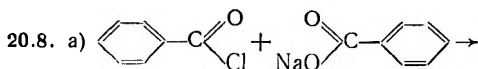


хлорангидрид
бензойной
кислоты
(хлористый
бензоил)



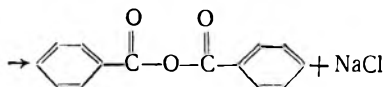
моноклорангид-
рид фталевой
кислоты

дихлорангид-
рид фталевой
кислоты

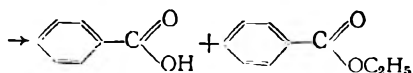
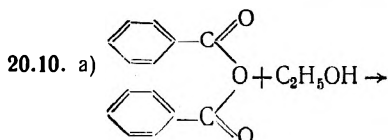


хлористый бен-
зоил (бензоил-
хлорид)

бензойнокислый
натрий

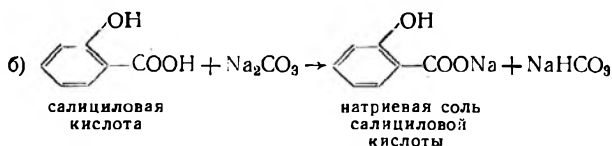
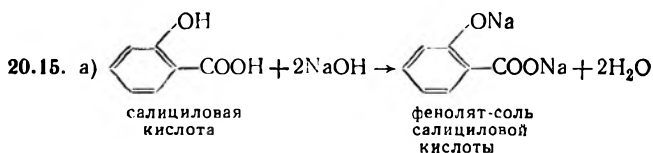
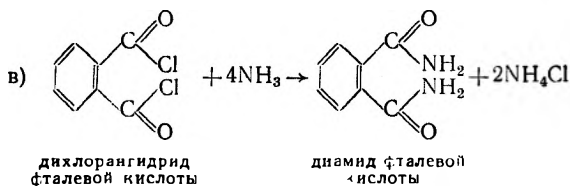
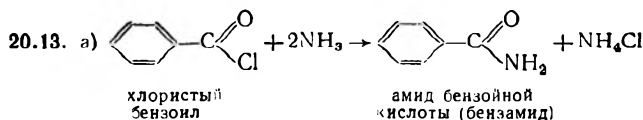
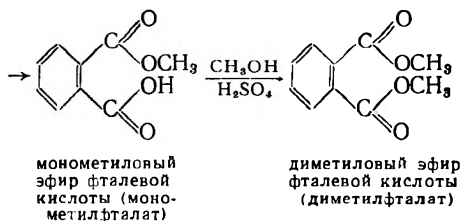
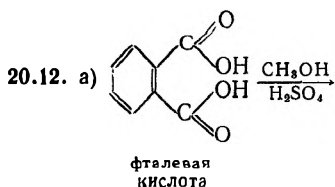


ангидрид бензойной кислоты

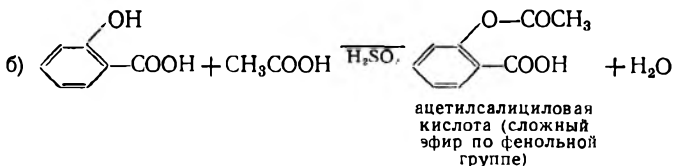
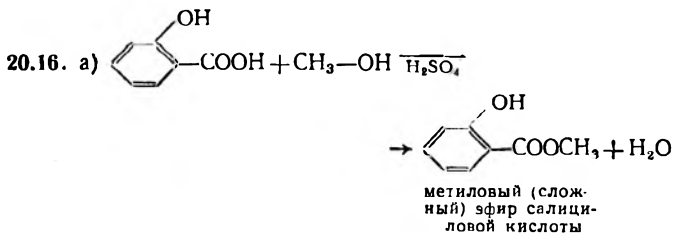


бензойная
кислота

этиловый эфир
бензойной кислоты
(этилбензоат)

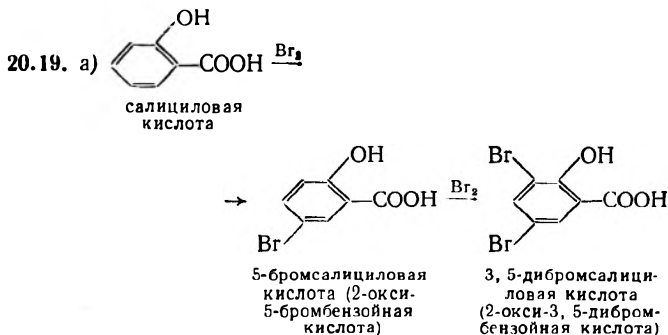


Кислотность фенольного гидроксила недостаточна для того, чтобы вытеснить угольную кислоту из ее соли; поэтому при действии соды (б) фенольный гидроксил не реагирует,

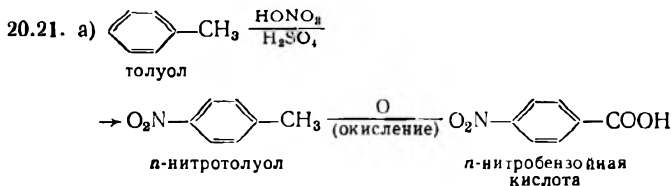


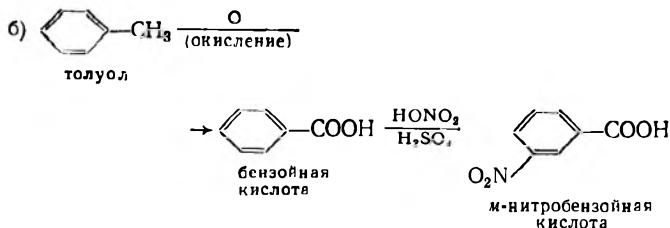
20.17. Образуется диметилловый эфир салициловой кислоты — он одновременно и простой, и сложный. Гидролизуеться только сложнэфирная группа. Конечный продукт — простой метилловый эфир салициловой кислоты.

20.18. Карбоксильная группа в бензойной кислоте — заместитель II рода. Поэтому при реакциях электрофильного замещения образуются *мета*-производные.

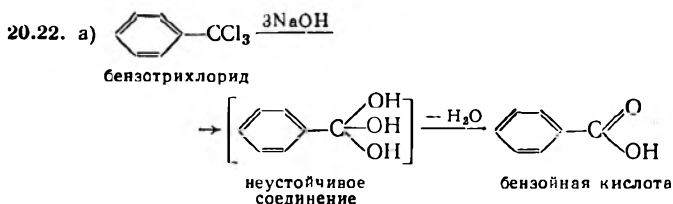


В бензольное ядро салициловой кислоты, поскольку в нем имеется группа OH — сильный электронодонор, новые замещающие группы вступают значительно легче, чем в ядро бензойной кислоты; замещается водород в *пара*- и *орто*-положениях к группе OH.



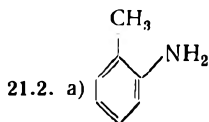


В случае «а» толуол вначале подвергают нитрованию, так как под влиянием группы CH_3 (заместитель I рода) нитрогруппа вступает в *пара*-положение. В случае «б» толуол вначале подвергают окислению. Образующаяся карбоксильная группа (заместитель II рода) при последующем нитровании направляет вступающую нитрогруппу в *мета*-положение.

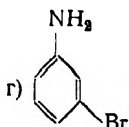


К главе 21

21.1 б) Первичный ароматический амин — *о*-этилфениламин, *о*-этиланилин, *о*-аминоэтилбензол¹; г) вторичный ароматический амин — дифениламин; д) вторичный жирно-ароматический амин — этилфениламин, этиланилин; е) третичный ароматический амин — трифениламин; з) третичный жирно-ароматический амин — метил-этилфениламин, метилэтиланилин.

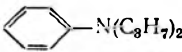


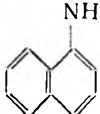
о-толиламин, *о*-метилфениламин, 2-аминотолуол¹, *о*-аминометилбензол¹, *о*-толуидин

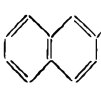


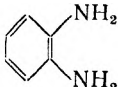
3-броманилин, м-бромаминобензол¹

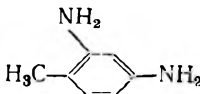
¹ Такие названия в практике употребляются, но правилами ИЮПАК не рекомендуются: аминогруппа здесь является главной и наличие ее следует обозначать окончанием -амин (а не приставкой amino-). Ср. с. 73—74.

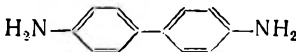
з)  дипропиланилин, дипропиламино-бензол¹, дипропилфениламин

21.3. в)  метил-α-нафтиламин (вторичный амин), 1-(метиламино) нафталин¹

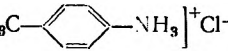
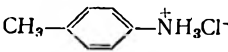
г)  диметил-β-нафтиламин (третичный амин), 2-(диметиламино) нафталин¹

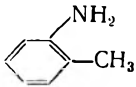
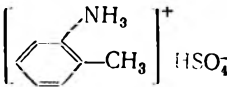
21.4. а)  о-фенилендиамин, о-диаминобензол¹

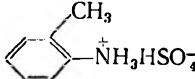
г)  2,4-толилендиамин, 4-метил-м-фенилендиамин, 2,4-диаминотолуол¹


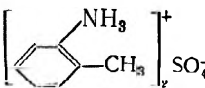
д)  4,4'-диаминодифенил, бензидин

21.5. а)  + HCl →
п-толуидин

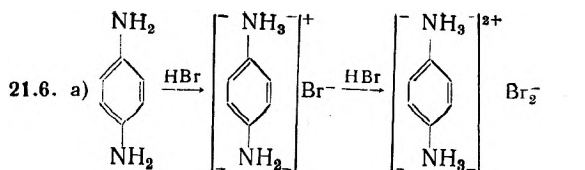
→ ⁺Cl⁻ или ⁺Cl⁻
хлористоводородная соль
п-толуидина, хлористый
п-толиламмоний

г)  + H₂SO₄ → ⁺HSO₄⁻
о-толуидин бисульфат о-толуидина,
кислый сернокислый
о-толиламмоний

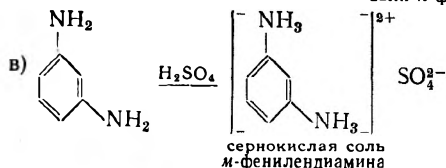
или ⁺HSO₄⁻

2  + H₂SO₄ → ⁺SO₄⁻
сульфат о-толуидина,
сернокислый
о-толиламмоний

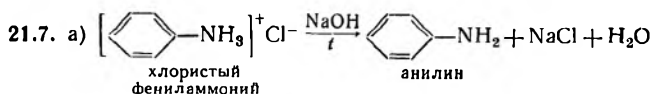
¹ См. сноску на с. 201.



бромистоводородная
соль п-фенилендиамин

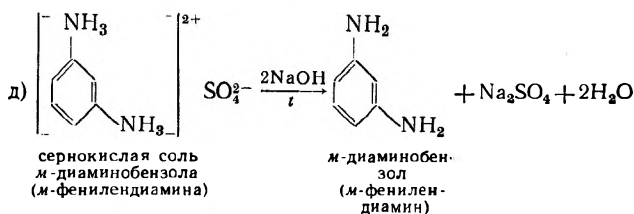


сернокислая соль
м-фенилендиамин



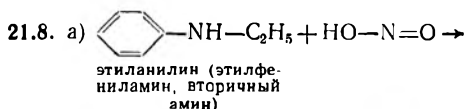
хлористый
фениламмоний

анилин

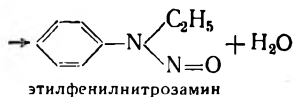


сернокислая соль
м-диаминобензола
(м-фенилендиамин)

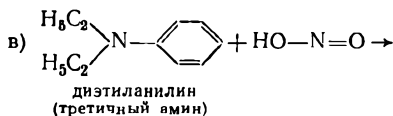
м-диаминобен-
зол
(м-фенилен-
диамин)



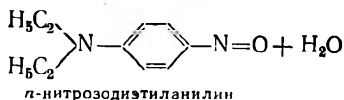
этиланилин (этилфе-
ниламин, вторичный
амин)



этилфенилнитрозамин



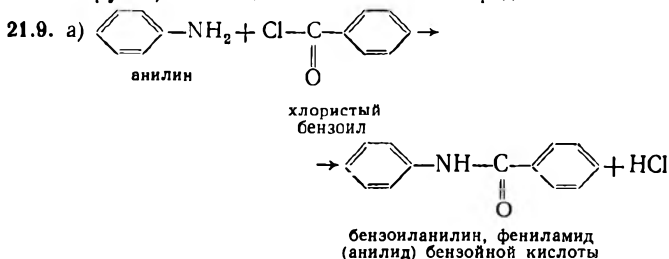
диэтиланилин
(третичный амин)



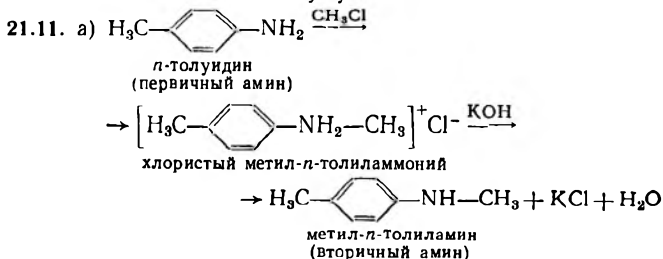
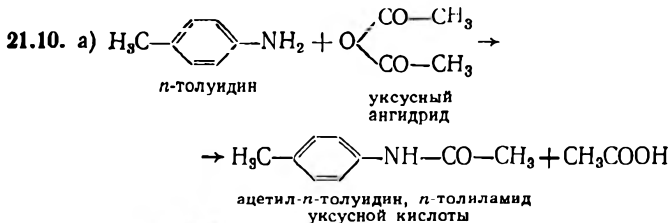
л-нитрозодиэтиланилин

В отличие от третичных аминов жирного ряда третичные жирно-ароматические амины легко реагируют с азотистой кислотой. Нит-

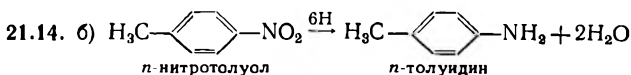
розогруппа вступает в ароматическое ядро в *пара*-положение к ди-алкиламиногруппе, являющейся заместителем I рода.



Это реакции ацилирования аминов. Образующиеся соединения—ациламины являются замещенными амидами кислот.

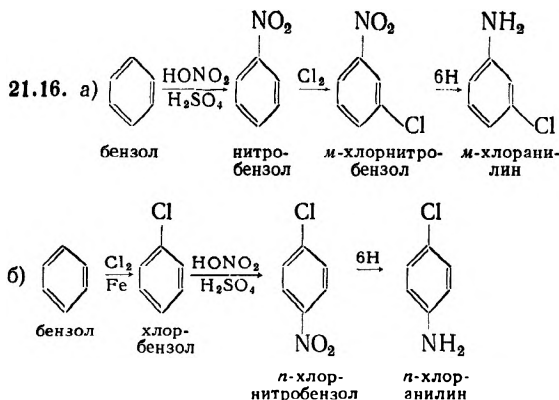


Это реакция алкилирования ароматических аминов.

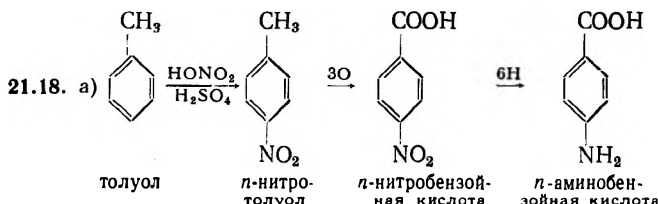


Восстановление нитросоединений в амины называют реакцией Зипина. В технике используют по возможности дешевые восстановители, например железо и соляную кислоту.

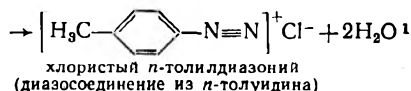
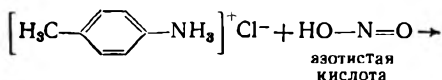
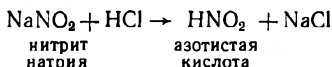
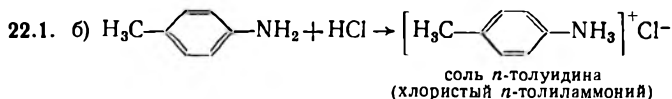




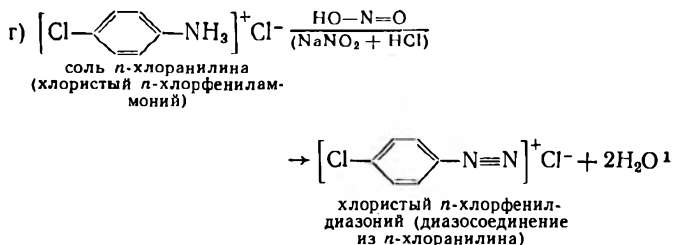
а) Бензол вначале нитруют. Введенная нитрогруппа (заместитель II рода) затем дает возможность получить м-хлорнитропроизводное. б) Бензол вначале хлорируют. Благодаря влиянию первоначально введенного хлора (заместитель I рода) можно получить п-хлорнитропроизводное. Затем как в «а», так и в «б» нитрогруппы восстанавливают в аминогруппы.



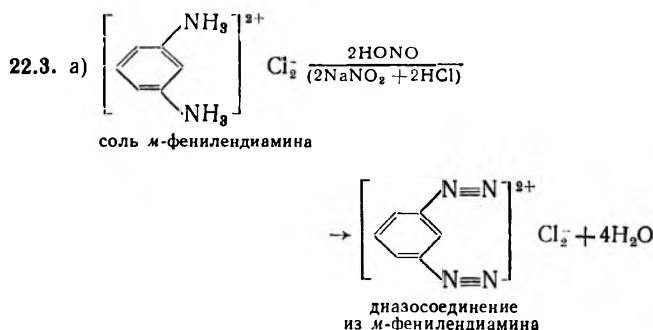
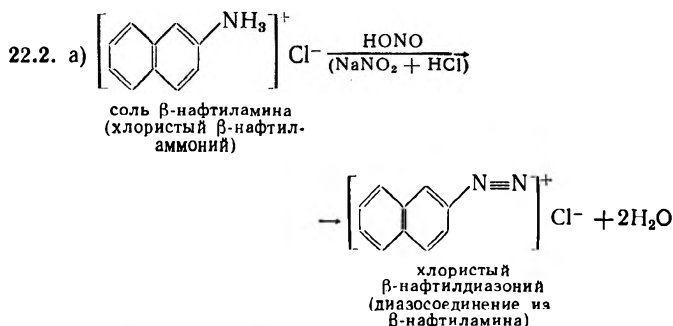
К главе 22



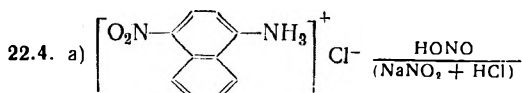
¹ Примечание см. с. 206.



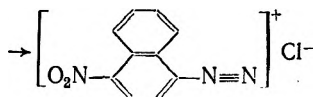
Получение diaзосоединений действием азотистой кислоты на первичные ароматические амины называют реакцией diaзотирования. Поскольку ее ведут в кислом растворе, исходными практически являются соли аминов¹. Необходимо охлаждение реакционной смеси, так как diaзосоединения нестойки и многие из них разлагаются уже при комнатной температуре.



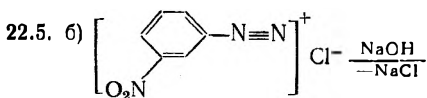
¹ Механизм этой реакции значительно сложнее. По современным данным, diaзотированию подвергаются молекулы свободного первичного амина, имеющиеся в растворе благодаря гидролизу его соли. Соль diaзония образуется через ряд промежуточных соединений.



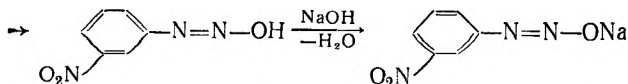
соль 4-нитро-1-нафтиламина
(хлористый 4-нитро-1-нафтиламмоний)



дiazосоединение из 4-нитро-1-нафтиламина (хлористый 4-нитро-1-нафтилдiazоний)

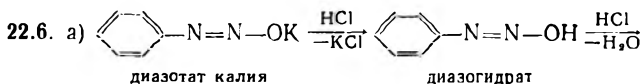


хлористый м-нитрофенил-
diazоний



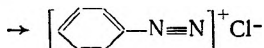
diazогидрат

diazотат натрия

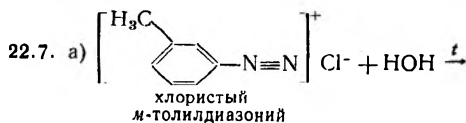


diazотат калия

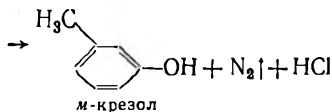
diazогидрат



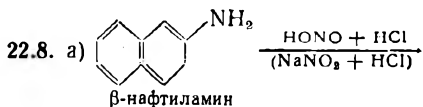
хлористый фенилдiazоний



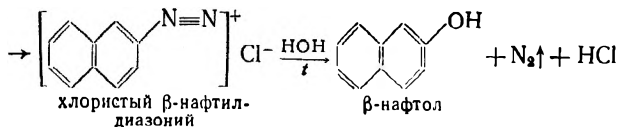
хлористый
м-толилдiazоний



м-крезол



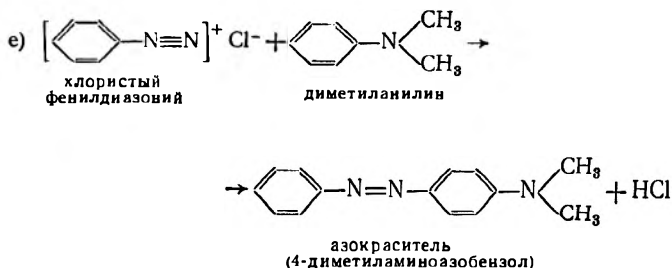
β-нафтиламин



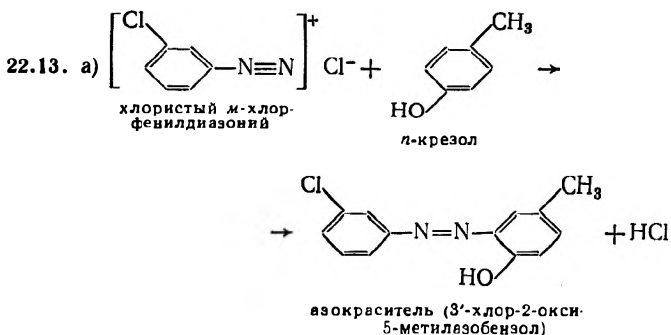
хлористый β-нафтил-
diazоний

β-нафтол

o-Крезол участвует в азосочетании, так как содержит сильный электронодонор — группу OH; при сочетании замещается атом водорода, находящийся в *para*- (или в *ortho*-) положении по отношению к группе OH. Реакции азосочетания с фенолами проводят в щелочной среде.

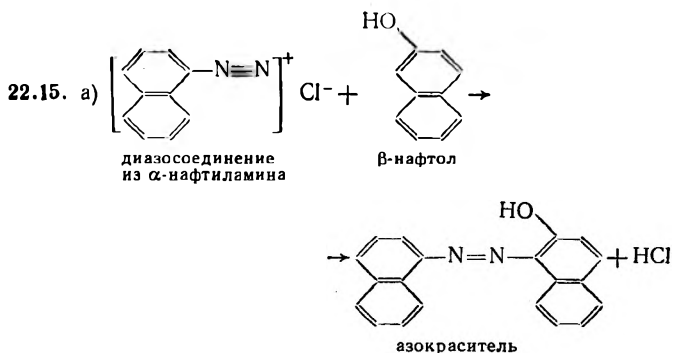


В диметиланилине имеется сильная электронодонорная группа $(\text{CH}_3)_2\text{N}$; сочетание идет в *para*- (или в *ortho*-) положение по отношению к ней. Азосочетание с диметиланилином, так же как и с аминами вообще, проводят в слабокислой среде, например в среде уксусной кислоты; такую среду создают, добавляя к реакционной смеси избыток ацетата натрия.



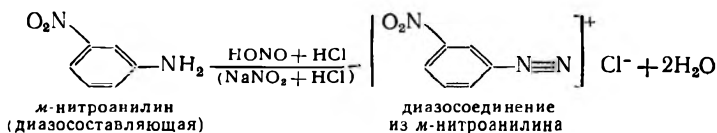
p-Крезол участвует в азосочетании за счет водорода в *ortho*-положении к группе OH.

22.14. В азосочетание вступают ароматические соединения, содержащие в бензольном ядре сильные электронодоноры (активные заместители I рода) — гидроксильную группу и аминогруппы — и при условии, что *para*- или *ortho*-положение к этим группам не занято заместителем,

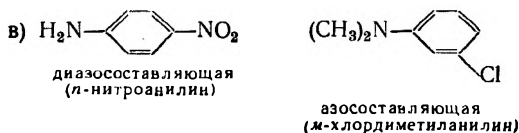
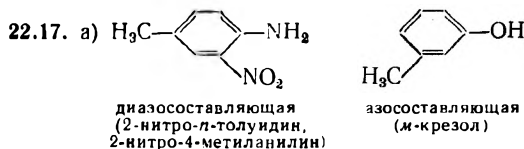
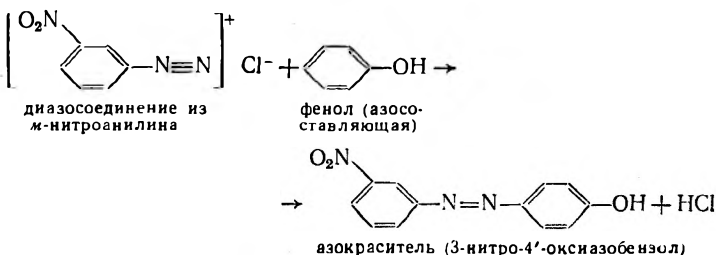


β -Нафтол вступает в азосочетание за счет водорода в α -положении, которое одновременно является *орто*-положением по отношению к группе OH.

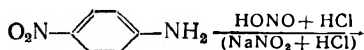
22.16. а) (1) Д и а з о т и р о в а н и е:



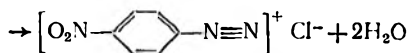
(2) А з о с о ч е т а н и е:



(1) Д и а з о т и р о в а н и е:

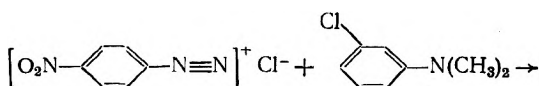


д и а з о с о с т а в л я ю щ а я



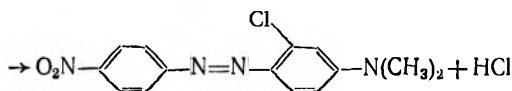
д и а з о с о е д и н е н и е и з
п-нитроанилина

(2) А з о с о ч е т а н и е:

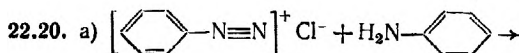
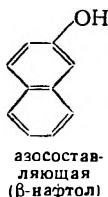
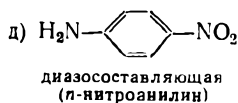
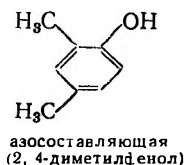
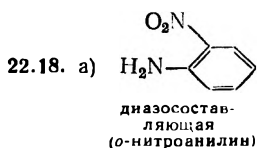


д и а з о с о е д и н е н и е

а з о с о с т а в л я ю щ а я

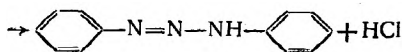


з а д а н н ы й а з о к р а с и т е л ь

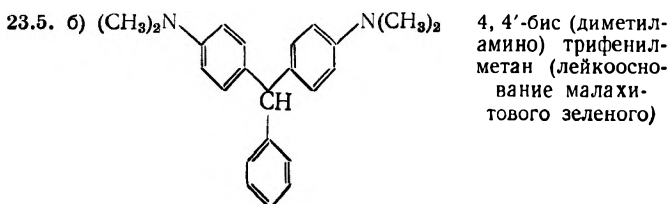
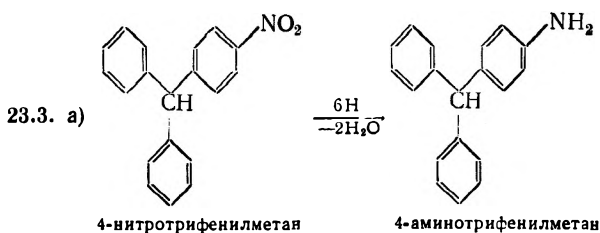
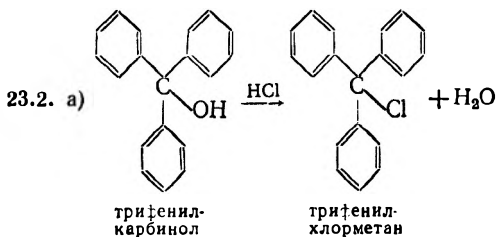
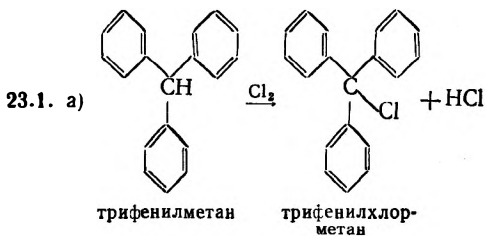


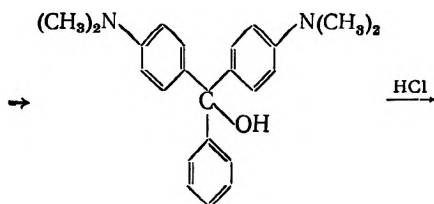
х л о р и с т ы й
ф е н и л д и а з о н и й

а н и л и н

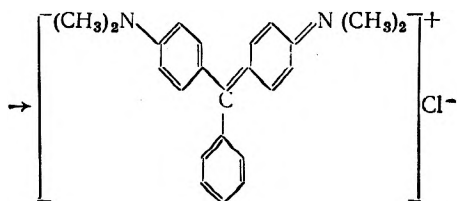


д и а з о а м и н о с о е д и н е н и е
(д и а з о а м и н о б е н з о л)



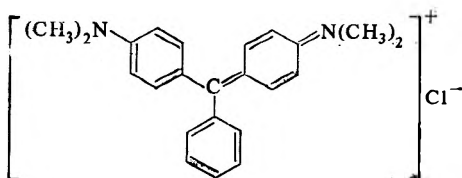


4, 4'-бис(диметиламино)трифенил-карбинол (карбинольное основание красителя)

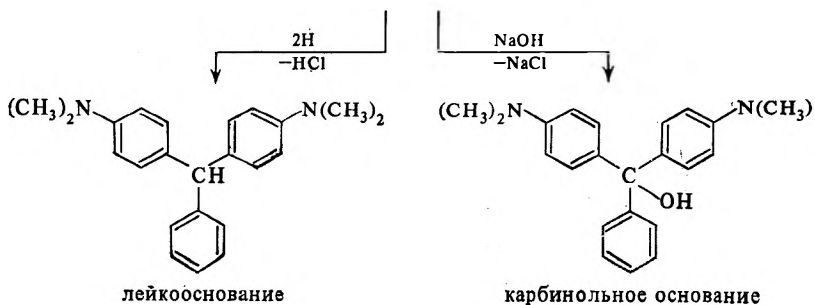


краситель малахитовый зеленый
(соль карбинольного основания)

23.7. б)

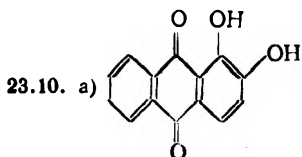


малахитовый зеленый



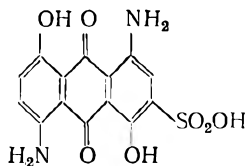
лейкооснование

карбинольное основание



1. 2-диоксиантрахинон (ализарин;
оксиантрахиноновый краситель)

23.11. а)

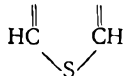


1, 5-диамино-4, 8-диокси-3-антрахинонсульфо-кислота (аминооксиантрахиноновый краситель)

К главе 24

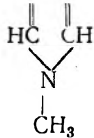
24.1. а) 2,4-Диметилфуран; α, β'-диметилфуран.

24.2. а) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$



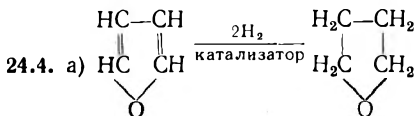
β, β'-диметилтиофен;
3, 4-диметилтиофен

г) $\text{HC}=\text{CH}$



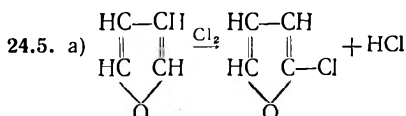
N-метил-
пиррол;
1-метил-
пиррол

24.3. а) 4-Метилпирразол; б) 5-метил-2-этилимидазол; в) 5-метил-гиазол.



фуран

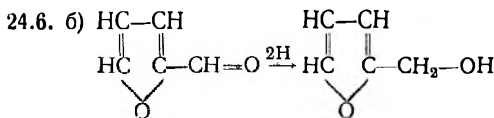
тетрагидро-
фуран



фуран

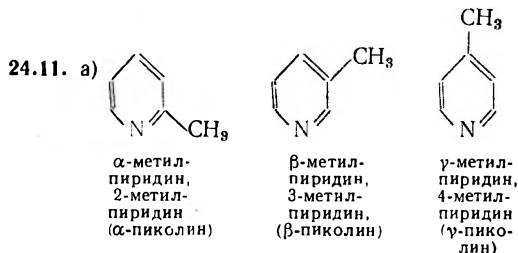
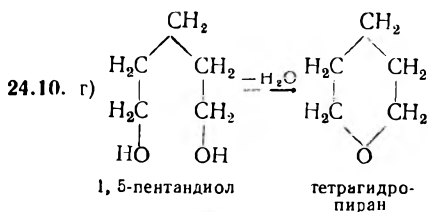
α-хлорфуран

При реакциях галогенирования, нитрования и сульфирования фурана и тиофена замещающие группы вступают в α-положения этих гетероциклов.

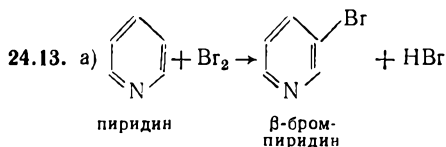


фурфурол
(2-фуральдегид)

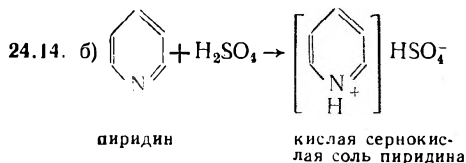
фурфуриловый спирт
(α-фурилметанол)

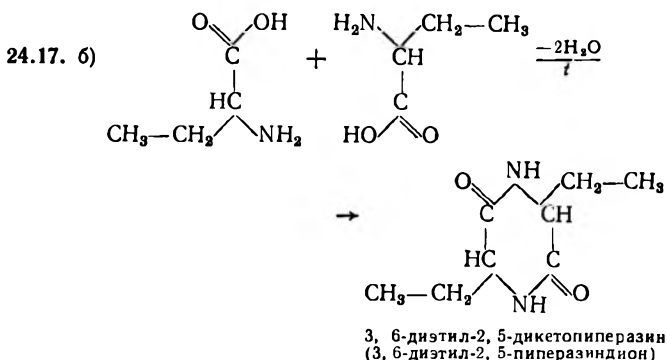
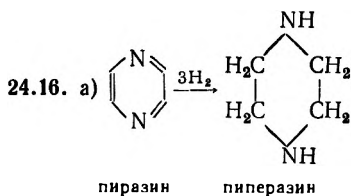
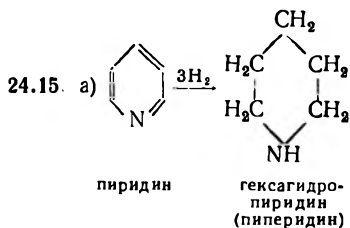


Шестиценное кольцо пиридина, содержащее гетероатом азота, проявляет ароматический характер, и гомологи пиридина, подобно гомологам бензола, подвергаются окислению таким образом, что боковые цепи разрушаются и превращаются в карбоксильные группы. В результате получают пиридинкарбоновые кислоты.



При реакциях электрофильного замещения (галогенирования, нитрования, сульфирования) замещающие группы вступают в β -положение пиридинового ядра.





24.23. а) При окислении гидрированный гетероцикл, не обладающий ароматичностью, разрушается; атом углерода, связанный с циклом пиридина, превращается в карбоксильную группу (ср. 24.12).

Рекомендуемая литература

Основная

Писаренко А. П., Хавин З. Я. Курс органической химии. 3-е изд., перераб. и доп. М., 1975.

Дополнительная

Петров А. А., Бальян Х. В., Трощенко А. Т. Органическая химия. М., 1973.

Потапов В. М., Татаринчик С. Н. Органическая химия. М., 1976.

25к.

