

А. Н. КОСТ, Р. С. САГИТУЛЛИН, А. П. ТЕРЕНТЬЕВ

7

УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов химических
и биологических специальностей университетов



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1974

547
K72
УДК 547 (075.8)

ЗЕД
K.720

4

Кост А. Н. и др.

K72 Упражнения и задачи по органической химии. Учеб.
пособие для ун-тов. М., «Высш. школа», 1974.
223 с. с ил.

На обороте тит. л. авт.: Кост А. Н., Сагитуллин Р. С., Терентьев А. П.

Сборник соответствует курсу органической химии для биологических и химических факультетов университетов.

Главы книги посвящены отдельным классам органических соединений и расположены в том же порядке, что и основные разделы общего курса. Расположение материала внутри глав в основном одинаково: вначале приводятся упражнения, связанные со строением и номенклатурой данного класса соединений, затем рассматриваются способы получения этих соединений, а потом химические свойства. Имеются также упражнения на установление структуры органических соединений и расчетные задачи.

Введена дополнительная глава с упражнениями для повторения пройденного материала.

В конце книги помещены ответы, облегчающие самостоятельную работу студентов.

К 20504—039
001(01)—74 76—74

547

Рецензенты:
проф. Бальян Х. В. (ЛТИ им. Ленсовета)
и кафедра органической химии ЛГУ
(зав. кафедрой проф. Оглобин К. Л.)

УЧЕБНАЯ БИБЛИОТЕКА
им. Горького
МГУ

7926-13-74
© Издательство «Высшая школа», 1974

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Номенклатура органических соединений	7
Рациональная номенклатура	10
Женевская номенклатура	14
Правила Международного Союза теоретической и прикладной химии	22
Задачи и упражнения	41
1. Насыщенные (предельные) углеводороды	41
Строение и названия	41
Получение	43
Свойства	44
2. Этиленовые углеводороды	45
Строение и названия	45
Получение	47
Свойства	48
3. Ацетиленовые углеводороды	50
Строение и названия	50
Получение	51
Свойства	52
4. Углеводороды с несколькими кратными связями	54
Строение и названия	54
Получение	56
Свойства	57
5. Галогенпроизводные углеводородов	58
Строение и названия	58
Получение	60
Свойства	61
6. Спирты и их производные	63
Строение и названия	63
Получение	66
Свойства	69
7. Альдегиды и кетоны	73
Строение и названия	73
Получение	75
Свойства	77
8. Одноосновные насыщенные (предельные) кислоты и их производные	83
Строение и названия	83
Получение	84
Свойства	86
9. Двухосновные насыщенные (предельные) кислоты и их производные	93
Строение и названия	93
Получение	94
Свойства	95
10. Ненасыщенные (непредельные) одно- и двухосновные кислоты и их производные	96
Строение и названия	96
Получение	97
Свойства	98
II. Оксикислоты	100
Строение и названия	100
Получение	101
Свойства	102
12. Альдегидокислоты и кетокислоты. Кето-енольная таутомерия	103
Синтезы с ацетоуксусным эфиром	103
Строение и названия	103

Получение	104
Свойства	105
13. Углеводы	107
А. Моносахариды	107
Строение и свойства	107
Стереохимия моносахаридов	109
Б. Ди- и полисахариды	111
14. Амины	112
Строение и названия	112
Получение	113
Свойства	116
15. Аминокислоты	118
Строение и названия	118
Получение	119
Свойства	121
16. Алициклические углеводороды и их производные	122
Строение и названия	122
Получение	124
Свойства	125
17. Ароматические углеводороды и их производные. Реакции электрофильного замещения	127
Строение и названия	127
Получение ароматических углеводородов	131
Окисление, восстановление	132
Электрофильное замещение	133
18. Фенолы и ароматические спирты	137
Строение и названия	137
Получение	138
Свойства	138
19. Ароматические альдегиды и кетоны	142
Строение и названия	142
Получение	142
Свойства	143
20. Ароматические кислоты	146
Строение и названия	146
Получение	148
Свойства	150
21. Ароматические амины, диазосоединения, азосоединения и азокрасители	152
Строение и названия	152
Получение	153
Свойства	154
22. Гетероциклические соединения	159
Строение и названия	159
Получение	161
Свойства	165
23. Упражнения для повторения материала	168
Ответы и указания к решению задач	184

ПРЕДИСЛОВИЕ

Более 20 лет тому назад в издательстве МГУ вышел «Сборник задач и упражнений по органической химии», составленный А. П. Терентьевым, М. С. Эвентовой и А. Н. Костом. За этот период существенно изменилась программа университетского курса органической химии, изменился в значительной мере сам фундамент теоретических основ науки. Широкое развитие электронных представлений, использование современных достижений физической органической химии, выявившей механизмы важнейших реакций, позволяют обучать органической химии с широким использованием логических представлений, существенно снизить нагрузку на память изучающего химические процессы. Однако, основы структурного учения А. М. Бутлерова, основной скелет методов органического синтеза, важнейшие реакции функциональных групп остались тем материалом, без которого невозможно понимание органической химии. По-видимому, это явилось причиной, почему указанный выше сборник (точнее говоря, материал его первых глав) все еще используется преподавателями, ведущими занятия со студентами МГУ, хотя ряд разделов перестал удовлетворять нуждам сегодняшнего дня.

Исходя из этого, несколько лет тому назад была начата работа по созданию нового сборника. К сожалению, тяжелая болезнь и затем кончина одного из авторов, — нашего учителя, чл.-корр. АН СССР проф. Александра Петровича Терентьева, не позволили своевременно завершить работу.

Предлагаемый вниманию читателя сборник составлен на основе опыта преподавания органической химии на химическом факультете Московского Государственного университета. Он содержит задачи различной степени трудности, что позволит использовать эту книгу как для преподавания студентам биолого-почвенного факультета (или родственных по учебному плану вузов), так и студентам-химикам при прохождении так называемого «вводного концентрата». Для следующих ступеней освоения материала имеется специальный задачник*.

Расположение материала внутри глав в основном одинаково: в начале упражнения, связанные со строением и номенклатурой данного класса соединений, затем способы получения, и, наконец, — свойства. Имеется набор задач на установление строения органического соединения и некоторые расчетные задачи. По мере накопления материала вводятся задачи и упражнения, требующие знания предыдущих разделов. Кроме того, мы сочли целесообразным ввести специальную дополнительную главу, в которой помещены упражнения для обобщен-

* А. Е. Агрономов, И. Г. Болесов, В. М. Потапов, В. Л. Фосс, С. С. Чуранов, Ю. С. Шабаров. Задачи и упражнения по органической химии. Изд-во МГУ, 1971.

ного повторения материала, а также некоторые более сложные задачи и упражнения, требующие активного владения материалом. Поскольку способы решения типовых задач могут иметь методическое значение, мы сочли нужным для таких случаев дать некоторые указания к решению, в других случаях — ограничиться помещением ответа. Задачи и упражнения, для которых имеются в книге ответы или указания к решению, отмечены звездочкой.

Значительные трудности встретились при решении вопросов, связанных с системой названий органических соединений. На протяжении ряда лет в нашей стране в качестве систематических названий (наряду с различными исторически сложившимися и тривиальными либо полурациональными названиями) использовались названия, построенные по правилам так называемой Женевской номенклатуры. Строгая упорядоченность построения названий, свойственная этой системе, позволила А. П. Терентьеву найти удобный способ изображения схемы построения слова-названия, который позволяет, как показала практика преподавания, очень легко осваивать эту систему. Однако, развитие органической химии и смежных ей областей привело к логической невозможности сохранения единой схемы, так как в каждой из областей стали формироваться независимые тенденции в построении химического языка, отвечающие нуждам данного раздела науки. Поэтому Комиссия по номенклатуре химических соединений Международного союза теоретической и прикладной химии ведет разработку не единой системы, а совокупности правил и систем, отбрасывая и ограничивая лишь противоречивые, алогичные приемы в построении названий или прямые ошибки. Работа эта еще не закончена, но большая часть правил, принятых этой комиссией, опубликована на русском языке. Решением этой комиссии предполагалось и разрешалось, чтобы эти правила были адаптированы в соответствии с удобством использования для каждого данного языка. Эта работа у нас в СССР еще не проведена и сами правила для использования на русском языке утверждены не были, что порождает значительный разнобой в отечественной номенклатуре. Все изложенное, а также необходимость для студента понимать старые работы или работы ученых других стран, где используется иная система названий, заставило нас включить в данное пособие названия различного типа, при построении же систематических названий ориентироваться на международные правила.

При составлении пособия мы использовали некоторые материалы, имеющиеся в следующих книгах: В. А. Изманьский, А. М. Симонов, Е. А. Смирнов. Упражнения по курсу органической химии. М.—Л., Госхимиздат, 1952; А. П. Терентьев, М. С. Эвентова, А. Н. Кост. Сборник задач и упражнений по органической химии. Изд-во МГУ, 1951; Т. К. Веселовская, И. Р. Мачинская. Задачи и упражнения по органической химии. Росвузиздат, 1963; В. М. Альбицкая, В. И. Серкова. Задачи и упражнения по органической химии. М., «Высшая школа», 1968.

Авторы с благодарностью примут все советы и критические замечания, касающиеся этой книги.

А. Н. Кост, Р. С. Сагитуллин

Для того чтобы понимать химический текст, иметь возможность научного общения, необходимо ориентироваться в специальных химических терминах. При изучении органической химии важнейшей задачей первичного познания оказывается освоение «химического языка» и, прежде всего, путей и способов построения названий органических соединений. Если для наименования ионного неорганического соединения достаточно во многих случаях просто перечислить входящие в состав вещества элементы и указать их валентность, то в органической химии, где связи между атомами в большинстве ковалентны, для веществ с одинаковым составом оказывается возможным явление изомерии и, следовательно, по элементарному составу вещества, как правило, невозможно получить сколько-нибудь однозначное представление о его строении и свойствах. Таким образом, при переходе от мира ионов к миру молекул с ковалентными связями на первый план выходит совокупность правил, позволяющих точно указывать последовательность связей атомов, в том числе и в трехмерном пространстве.

В настоящее время органическая химия использует совокупность названий химических веществ, построенных на разных принципах. Среди них имеются названия, которые не позволяют однозначно воспроизвести структуру. Такие названия некорректны, и применение их не рекомендуется Международными правилами. Есть абсолютно строго построенные систематические названия, но ввиду громоздкости крайне неудобные в пользовании, и есть сеть упрощенных, условных (так называемых «тривиальных») названий, отражающих часто историю открытия вещества или источник его получения. И те, и другие имеют право на существование, если они однозначны.

До создания теории химического строения названия отражали обычно источник получения вещества и фактически ничего не говорили об их свойствах. Так образовались тривиальные названия вроде «молочная кислота» (которую Шееле выделил из прокисшего молока еще в конце XVIII в.) или «пировиноградная кислота» (получена пиролизом виноградной кислоты). Позже появились названия, отражающие внешний вид («кристаллический фиолетовый»), либо другие свойства (например «акролеин» — от Acrolein «острое масло»), а иногда и имя открывателя («кетон Михлера»), либо еще какой-нибудь второстепенный признак.

С развитием науки выявилась острая необходимость в системе названий, построенной на логических принципах. Так появилась «рациональная номенклатура», развитая во второй половине XIX в. Система эта базируется уже на строении молекулы и строит названия сложных структур из «блоков», т. е. из названий радикалов, связанных с основным, наиболее важным узлом молекулы. Таким образом, рациональная номенклатура прежде всего классифицирует вещества

по классам, выбирает узловую часть молекулы, определяющую принадлежность именно к данному классу, а затем уже строит название. Принципы, развитые в этой системе, оказались очень плодотворными для простейших структур, но непригодными для полифункциональных веществ сложного строения, так как выбор основного узла там обычно произвольный, а название примыкающих радикалов получается неизмеримо громоздким и к тому же неоднозначным, т. е. некорректным.

Неудачи рациональной номенклатуры побудили химиков к созданию такой системы, которая давала бы абсолютно однозначное название соединению. В 1892 г. в Женеве специальный международный конгресс химиков утвердил основные принципы и правила такой систематической номенклатуры, известной под названием «женевская». Строго логичная и тесно связанная с научной систематикой химических соединений женевская номенклатура была разработана для веществ, в которых все атомы углерода соединены непосредственно между собой (а не через гетероатом) и преимущественно для соединений с открытой цепью атомов углерода. В химической литературе она широко использовалась и используется. Важно, что такой основной справочник по органическим веществам, как справочник Бейльштейна, построен в основном на принципах женевской номенклатуры и соответствующей систематики*.

Однако, женевские правила не были разработаны для элементарно-органических соединений, для большинства функциональных производных, для полициклических структур. Трудности встретились при наименовании многих природных веществ, при построении названий цепей, включающих различные атомы. Кроме того, многие женевские названия оказались неудобными не только для произношения, но и для написания, т. е. плохо выполняли основную функцию средства общения химиков. Все это привело к появлению ряда дополнений и изменений, вносимых отдельными авторами книг и статей, журналами и справочными изданиями. Поэтому в 1930 г. Международный Союз теоретической и прикладной химии** ввел ряд дополнений и изменений в женевскую систему, отчасти затронувший основные принципы. Новые правила, получившие название «льезских», уже не требуют, чтобы для каждого соединения было одно систематическое название. Делается попытка лишь узаконить основные принципы построения названия, предоставляя автору право выбора как способа написания названия, так и используемой системы. В дальнейшем именно такой подход был положен в кодекс правил IUPAC, принятых в настоящее время.

Современные международные правила разрешают использовать некоторые исторически сложившиеся тривиальные названия. Для соединений нециклического типа рекомендуется использовать системати-

* Имеется в виду многотомное издание Beilsteinus Handbuch der Organische Chemie (Vierde Auflage, Berlin.), редакция которого значительно доработала женевскую номенклатуру.

** International Union of Pure and Applied Chemistry, сокращенно IUPAC (по-русски произносится ЮПАК).

ческие, а не старые рациональные названия (хотя мы вынуждены изучать эти названия, так как они широко распространены в литературе), кроме некоторых исключений, которые тоже определены. При этом, в отличие от женевских правил, возможна довольно значительная свобода в самом построении слова-названия. В частности, разрешено в некоторой мере менять написание названия с целью достижения удобства произношения на данном языке.

Сложные, особенно полициклические и гетероцепные соединения, называют используя одну или другую систему. Регламентируется лишь минимальное. Для сложных моделей, особенно для вновь открываемых классов природных соединений, названия образуют по принципу региональной номенклатуры, где в основе лежит родоначальник, а остальные вещества рассматриваются как их производные. Таким образом, в какой-то мере химики вновь пришли к принципам рациональной номенклатуры, называя стероиды, как производные прегна-на, терпеноиды — как производные туйана или камфана и т. д. Для гетероцепных соединений можно использовать так называемую «оксаза-систему».

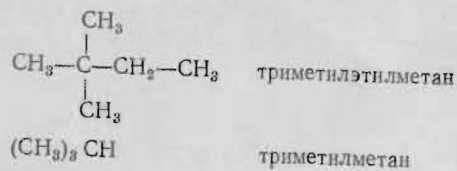
Следовательно, современные правила IUPAC не претендуют на использование строго систематических названий для всех классов соединений. Сами систематические названия не строятся абсолютно однозначно, предоставляя автору некоторую свободу выбора с точки зрения удобства произношения или написания. Для сложных соединений сам принцип построения названия может быть предметом обсуждения и выбора (так как название отражает выбранную систематику, указывает на близость, родство с той или иной структурой), но формальные приемы построения названия регламентируются. Таким образом, для сложных моделей правила IUPAC допускают существование нескольких совершенно различных систематических названий, поскольку такие вещества можно систематизировать руководствуясь различными признаками и, соответственно, использовать разные номенклатуры. Выбирая признак, сравнивая структуру с некой эталонной структурой, вы предопределяете и принцип построения названия. Все, что может сделать сборник правил, — это отбросить, запретить некорректные приемы, регламентировать, уточнить, рекомендовать наиболее рациональные способы построения названия.

Ниже будут рассмотрены основные приемы построения названий органических соединений, встречающиеся в литературе. В книге использовались, по возможности, различные номенклатуры, прежде всего рациональная и систематическая. При этом, ориентировались на систематические названия не по женевским правилам, которые устарели, а на названия, отвечающие современным правилам IUPAC. Ввиду того, что способ написания названий на русском языке однозначно не регламентирован, то использовалось преимущественно написание, близкое к женевским правилам, поскольку оно более распространено в русской литературе. Отсутствие в книге специальных упражнений именно по женевской номенклатуре объясняется тем, что приемы и способы, которые она использует, в основном сохранены в современных систематических названиях и, следовательно, читатель,

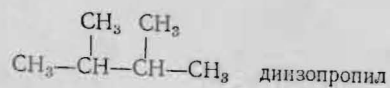
встретивший такое название, без труда построит структуру. Знание же рациональной номенклатуры требуется не только для понимания старых названий, но и для понимания названий сложных, особенно природных, веществ, где довольно широко используются принципы рациональной номенклатуры.

РАЦИОНАЛЬНАЯ НОМЕНКЛАТУРА

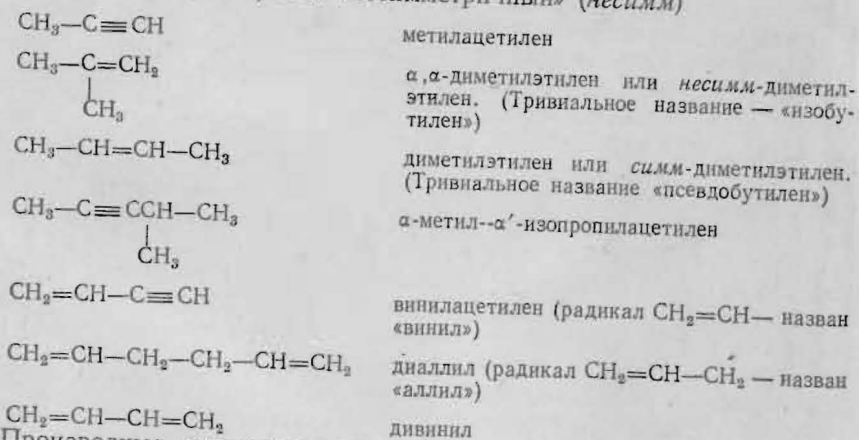
Простейшие углеводороды насыщенного ряда называются тривиальными, т. е. исторически сложившимися, названиями: метан, этан, пропан, бутан. Разветвленные углеводороды называются как замещенные метана, причем первыми называются наименьшие заместители, а радикалы называются как углеводороды, но окончание «ан» заменяется на «ил»



Иногда симметричные модели называют (что, строго говоря, не соответствует принципу рациональной номенклатуры) как построенные из двух радикалов

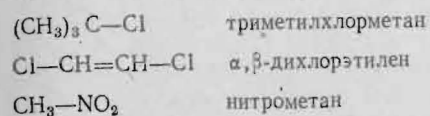


Непредельные углеводороды называют как производные этилена или ацетилен. При этом, атомы углерода при кратной связи обозначают греческими буквами или уточняют структуру словами, например, «симметричный» (*симм*) или «несимметричный» (*несимм*)



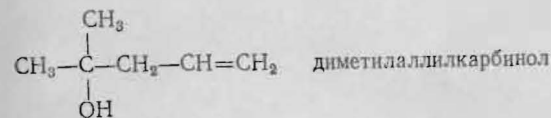
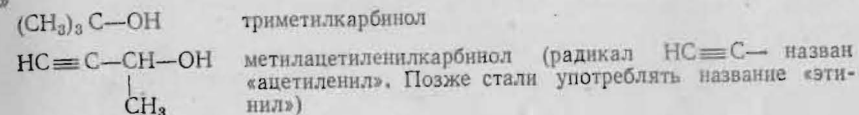
Производные углеводородов с нефункциональной группой (которая сама не может дать производные, за счет замещения атома во-

дорода) называются аналогично, причем название заместителя ставится после названий радикалов:

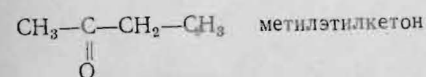


Используются также названия, основанные на представлениях теории радикалов, например метилхлорид или хлористый метил CH_3Cl .

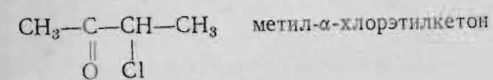
Спирты называют как производные простейшего из них «карбинола»



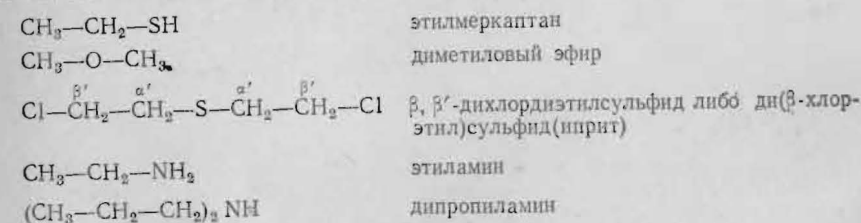
Аналогично для наименования кетонов группу $\text{C}=\text{O}$ называют «кетон»



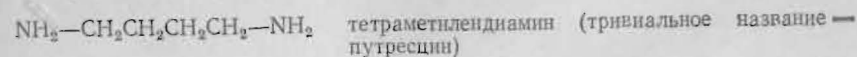
Положение заместителей обозначают греческой буквой, нумеруя атомы по алфавиту, начиная от углеродного атома, соседнего с группой $\text{C}=\text{O}$. Например,



Сходным образом называют меркаптаны, простые эфиры, сульфиды, амины:

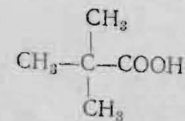


Для соединений с двумя аминогруппами указывают число метиленовых групп между ними*, например

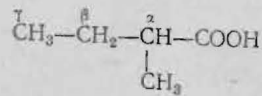


* Строго говоря, несмотря на некоторую «рациональность» названия, такой способ выходит за рамки общей системы. Для $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ принято тривиальное название «этилендиамина».

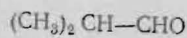
Кислоты называют как производные уксусной кислоты. В более широком понимании рациональной номенклатуры кислотам дают тривиальные названия, а более сложные называют как их замещенные. Соответственно, альдегиды называют как производные уксусного альдегида или, в более общем понимании правил, как производные кислот, названных на основе тривиальной номенклатуры.



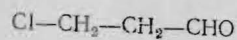
триметилуксусная кислота (тривиальное название — пивалиновая кислота)



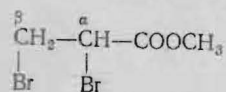
метилэтилуксусная кислота или α-метилмасляная кислота (альфа-положение метильной группы по отношению к COOH)



диметилуксусный альдегид или изомасляный альдегид

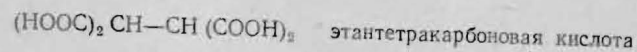


β-хлорпропионовый альдегид



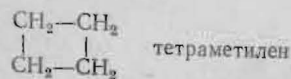
метиловый эфир α,β-дибромпропионовой кислоты

Дикарбоновые кислоты называют подобно диаминам. В этих и в других сложных случаях рассматривают группу COOH («карбоновая кислота») как заместитель.



Для более сложных, полифункциональных соединений, логическое использование старой рациональной номенклатуры ограничено ее возможностями.

Циклические углеводороды называют по числу метиленовых групп в цикле



Бензол имеет тривиальное название (именно «бензол»). Аналогично, собственные исторические тривиальные названия сохраняются для конденсированных углеводородов и гетероциклов (например, нафталин, антрацен, пиридин и т. п.). Для обозначения относительного положения заместителей в бензольном кольце используют приставки «орто» (рядом), «мета» (через) или «пара» (т. е. против)



орто-дихлорбензол (или короче о-дихлорбензол)



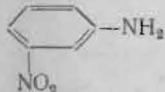
мета-дибромбензол



пара-дихлорбензол

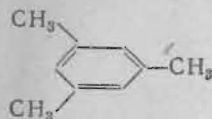


пара-бромтолуол (используется тривиальное название «толуол», а не «метилбензол»)

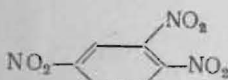


м-нитроанилин (используется тривиальное название анилин, а не «аминобензол». Нитрогруппа названа раньше старшей — аминогруппы).

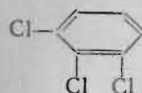
Как указано в примерах, для простейших, наиболее часто встречающихся соединений используются тривиальные или полутривиальные названия вроде «фенол», «пара-крезол» (но не «пара-метилфенол») «орто-толуидин» (но не «орто-метиланилин»). Для тризамещенных с одинаковыми заместителями используют названия «симметричный», «несимметричный» и «рядовой» либо «вицинальный» (*виц.*). Для неодинаковых заместителей используют приставки «орто», «мета» и «пара».



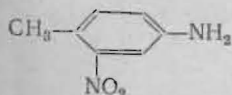
симметричный триметилбензол (тривиальное название мезитилен)



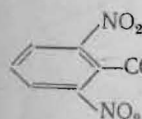
несимметричный тринитробензол



вицинальный (рядовой) трихлорбензол

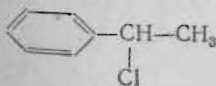


м-нитро-п-толуидин (нитрогруппа в мета-положении к основному заместителю, т. е. к аминогруппе)

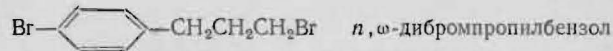


о, о'-динитробензойная кислота

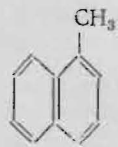
Если заместитель стоит в боковой цепи, то используют нумерацию атомов с помощью греческих букв, начиная счет от ближайшего к ядру углеродного атома. Иногда, чтобы показать наличие заместителя на самом конце боковой цепи, обозначают его место буквой ω (поскольку «омега» — последняя буква греческого алфавита)



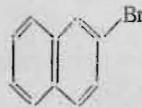
α-хлорэтилбензол



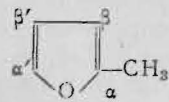
У конденсированных углеводородов и гетероциклов, где атомы цикла неравноценны, положение заместителя обозначают греческими буквами



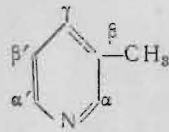
α-метилнафталин



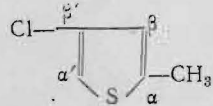
β-бромнафталин



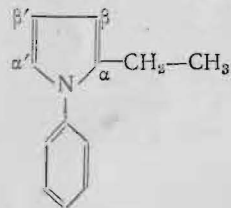
α-метилфуран (сильван)



β-метилпиридин (β-пиколин)



α-метил-β'-хлортиофен



N-фенил-α-этилпиррол («*N*-фенил» означает, что фенильная группа стоит у атома азота)

ЖЕНЕВСКАЯ ПОМЕНКЛАТУРА

Наименование органического соединения строится как однозначное название для данной структуры. Основой систематики является строение углеродного скелета. Соответственно, наименование построено как сложное слово, состоящее из корня (название главной цепи атомов углерода), префиксов и суффиксов, указывающих характер и место заместителей. Каждый элемент такого слова-названия имеет строго фиксированное место (см. схему).

Название по женеvской системе определяется:

1. Строением основного скелета соединения.

Схема построения названия органического соединения ациклического ряда по женеvской номенклатуре (Стрелки указывают направление возрастания старшинства)

Скелет		Префиксы		Корень		Суффиксы	
$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \\ -C- \\ \\ -C- \\ \\ \end{array}$ ан	$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ \text{этил} \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \text{метил} \end{array}$	$\begin{array}{c} NH_2 \\ \text{амино} \end{array}$	$\begin{array}{c} NHOH \\ \text{гидроксил-амино} \end{array}$	$\begin{array}{c} NNH_2 \\ \text{гидразино} \end{array}$	I II III	IV V
VI F фтор Cl хлор Br бром I йод NO нитрозо NO ₂ нитро				V NH ₂ аминно NHOH гидроксил-амино NNH ₂ гидразино		I II III IV	
Нефункциональные заместители				Азотсодержащие функциональные группы		Кратные связи	
Функциональные группы, содержащие кислород и серу				Главная цепь		Функциональные группы, содержащие кислород и серу	
$\begin{array}{c} OH \\ \\ O \\ \\ C \\ \\ OH \end{array}$ олевая кислота				$\begin{array}{c} O \\ \\ C \\ \\ H \end{array}$ аль		$\begin{array}{c} SO_3H \\ \\ C \\ \\ OH \end{array}$ сульфо-олевая кислота	

Префиксы

Называются перед главной цепью. Цифра, обозначающая место ставится перед обозначением заместителя.

Корень

Ставятся после названия главной цепи. Цифра, показывающая место функции, ставится после данного окончания.

Суффиксы

и
1.
К
в.
а)
Д;
но-
для
ро-
сто-
ного

2. Характером и числом замещающих групп с учетом их «старшинства».

3. Принципом наибольшей простоты при прочих равных условиях. В соответствии с общей систематикой органической химии названия несколько различно строятся для ациклических, карбоциклических и гетероциклических соединений. Для того чтобы назвать ациклическое соединение, цепочка атомов которого имеет не только атомы углерода, но и атомы других элементов, его надо мысленно гидролизовать и называть как производное наиболее «старшего» обломка молекулы. В соответствии со сказанным гетероциклы старше карбоциклов, а последние старше алициклических соединений. При оценке старшинства заместителей в ациклическом ряду прежде всего рассматривают углеводородные радикалы. Они старше всех, т. е. их положение определяет выбор главной цепи и начало нумерации атомов. При равном положении радикалов старше тот, у которого меньше углеродных атомов. Следующими по старшинству идут кратные связи. Они определяют начало нумерации и выбор главной цепи в том случае, если это не определено углеводородными радикалами. При этом, тройная связь старше двойной. Далее следуют кислородные (и, соответственно, сернистые) функциональные группы (табл. 1), а именно, последовательно

Таблица 1
Функциональные группы
(расположены по возрастающему старшинству)

Формула	Название*	Формула	Название
$-\text{NH}_2$	М-аминно	$[-\text{C}] \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	тиаль-М
$-\text{NHOH}$	М-гидроксиламино	$[-\text{C}] \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$	овая-М кислота
$-\text{NHNH}_2$	М-гидразино	$-\text{SO}_2\text{H}$	сульфиновая-М кислота
$-\text{OH}$	ол-М	$-\text{SO}_3\text{H}$	сульфоновая-М кислота
$-\text{SH}$	тиол-М		
$\begin{array}{c} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{C} \end{array} = \text{O}$	он-М		
$[-\text{C}] = \text{S}$	тион-М		
$[-\text{C}] \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	аль-М		

* Цифра, указывающая положение заместителя, т. е. номер атома углерода, с которым связана группа, обозначена в таблице знаком «М».

спиртовая группа (ОН), карбонильная группа (которая рассматривается как потенциальный двухатомный спирт, если бы она присоединила молекулу воды) и карбоксил. За ними по старшинству идут амины и их аналоги, имеющие атомы водорода, способные к замещению, и, наконец, нефункциональные заместители, т. е. галогены, нитрогруппа и т. п. (табл. 2).

Формула	Название	Формула	Название
$-\text{F}$	М-фтор	$-\text{NO}$	М-нитрозо
$-\text{Cl}$	М-хлор	$-\text{NO}_2$	М-нитро
$-\text{Br}$	М-бром	$-\text{N}_3$	М-азидо
$-\text{I}$	М-иод		

Предельные углеводороды нормального строения (алканы). Названия предельных углеводородов ациклического ряда имеют окончание «ан». Первые четыре углеводорода носят исторические названия. Начиная с пятого используют греческие числительные, отвечающие числу атомов углерода (табл. 3).

Таблица 3
Названия парафиновых углеводородов (алканов)

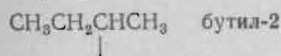
Формула	Название	Формула	Название
CH_4	Метан	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	Тетрадекан
C_2H_6	Этан	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	Пентадекан
C_3H_8	Пропан	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	Гексадекан
C_4H_{10}	Бутан
C_5H_{12}	Пентан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	Эйкосан***
C_6H_{14}	Гексан	$\text{C}_{21}\text{H}_{44}$	Генэйкосан
		$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	Докозан
C_7H_{16}	Гептан	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}$	Трикозан
C_8H_{18}	Октан
C_9H_{20}	Нонан*	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	Триаконтан
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Декан	$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	Тетракоктан
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	Ундекан**	$\text{C}_{60}\text{H}_{122}$	Пентакоктан
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	Додекан		
$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	Тридекан		

* Вместо греческого «enne» используется латинское «nona».

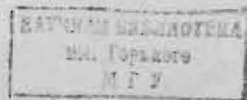
** Вместо греческого «eicdeka» используется комбинированное слово, где приставка «ун» взята из латинского.

*** Иногда встречается написание «эйкосан».

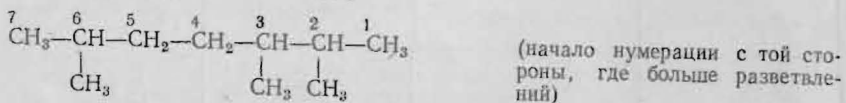
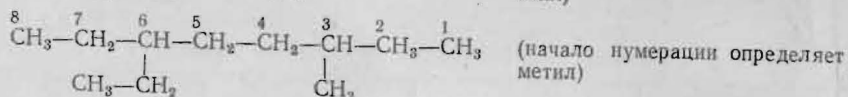
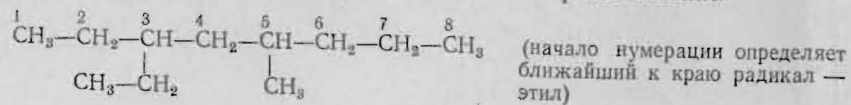
Если надо назвать радикал, то в названии углеводорода суффикс «ан» заменяют суффиксом «ил». Если свободная валентность находится не у первого углеродного атома, то ее положение обозначают цифрой, которая ставится после суффикса «ил» и отделяется знаком «дефис» («-»)



Для того чтобы назвать насыщенный углеводород с разветвленной цепью углеродных атомов, надо прежде всего выбрать главную цепь.



Главной цепью считают самую длинную цепь атомов углерода. Если таковых две или более, то выбирают наиболее сложную, т. е. имеющую наибольшее число разветвлений. Название главной цепи строят так, как это указано для неразветвленных углеводородов. Атомы этой главной цепи нумеруют, начиная с того конца, к которому ближе примыкает любой из алкилов. Если разные алкилы находятся на равном расстоянии от концов цепи, то выбор начала нумерации определяет старший, т. е. радикал с меньшим числом атомов углерода. При равном числе атомов углерода старше наиболее разветвленный радикал. Если же на обоих краях цепи стоят одинаковые радикалы, то учитывается наличие следующих радикалов и, следовательно, нумерация начинается с того края, где больше разветвлений

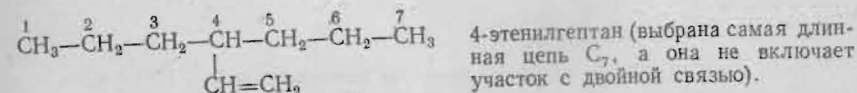


После того как определена главная цепь и ее углеродные атомы пронумерованы, строится само название. Вначале называются радикалы-заместители, стоящие у главной цепи. Перед названием радикала ставится цифра, указывающая его положение, т. е. номер атома углерода главной цепи, с которым связан данный радикал. Цифра отделяется от названия радикала значком «дефис». Название же самого радикала пишется слитно с названием главной цепи. Сначала называют старшие, т. е. наиболее короткие радикалы. Если одинаковых радикалов несколько, то для каждого из них ставится номер, указывающий положение, и греческими числительными (ди, три, тетра, пента, гекса, гепта, окта и т. д.) указывают количество одинаковых заместителей. Приведенные структуры углеводородов следует назвать: 5-метил-3-этилоктан; 3-метил-6-этилоктан; 2,3,6-триметилгептан.

Непредельные углеводороды (алкены, алкины). Выбор главной цепи и ее нумерация определяются прежде всего наличием и положением алкильных групп, как это указано для алканов. Если это не определяет выбор главной цепи или начало нумерации, то в главную цепь включают участок с кратной связью и нумерацию ведут с того конца, к которому ближе кратная связь. При равных положениях двойной и тройной связи выбор главной цепи и начало нумерации определяет тройная связь.

Двойная связь обозначается суффиксом «ен», который ставится в названии вместо суффикса «ан». Соответственно, тройная связь обозначается суффиксом «ин». Положение кратной связи ука-

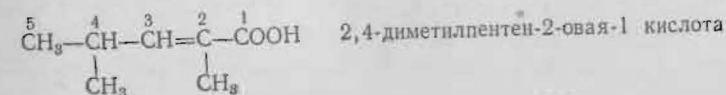
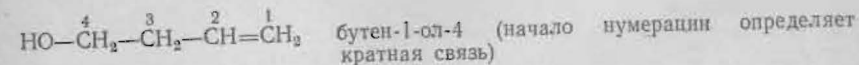
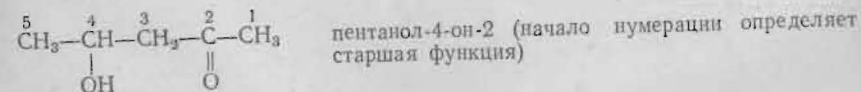
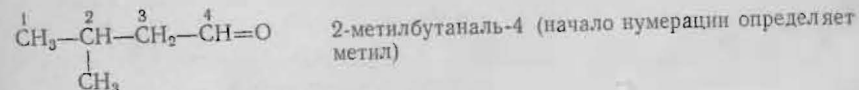
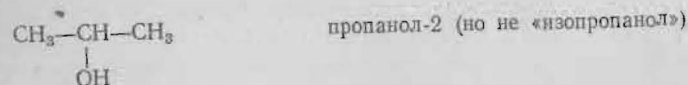
зывается цифрой после соответствующего суффикса. Эта цифра указывает номер первого углеродного атома, участвующего в образовании данной кратной связи. Если одинаковых связей несколько, то количество их обозначают приставками «ди», «три», «тетра» и т. д., цифрами указывая положение каждой из них.



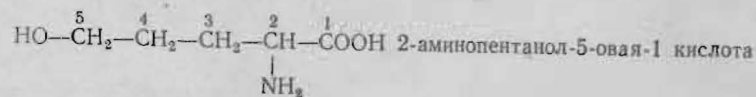
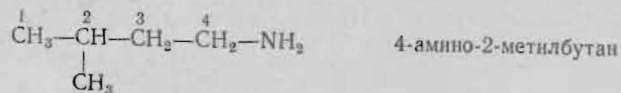
Соединения с кислородными функциями (и их сернистыми аналогами).

Главная цепь выбирается, как описано выше, на основании расположения алкильных групп и кратных углерод-углеродных связей. Если строение углеродного скелета не определяет выбор главной цепи и начало нумерации, то учитывается расположение кислородных функций. Если две функции находятся на равном расстоянии от концов цепи, то учитывается их старшинство по возрастающей степени окисления. Группа, содержащая серу, старше соответствующей кислородной группы.

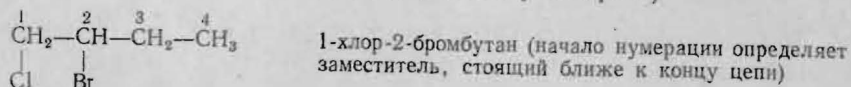
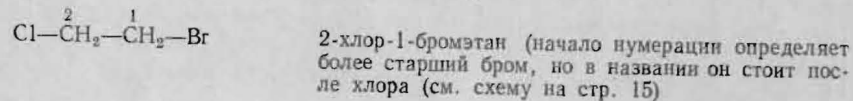
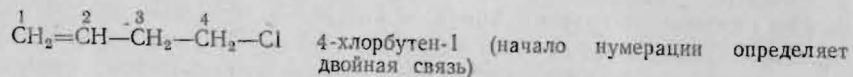
Названия функциональных групп ставятся в виде суффиксов за названием главной цепи, но после суффиксов, обозначающих кратные связи. Атом углерода, входящий в функциональную группу, учитывается в названии главной цепи. Его номер ставится после суффикса, обозначающего данную функциональную группу.



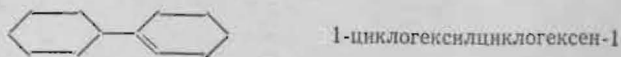
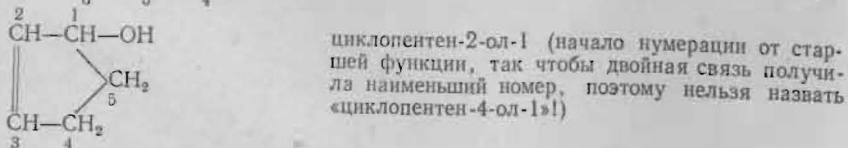
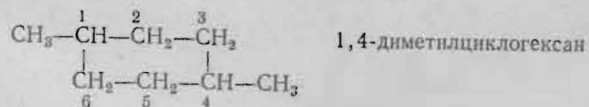
Соединения с азотсодержащими функциями. Названия азотистых функций приведены в табл. 1. Такие функции определяют выбор главной цепи и начало нумерации только в том случае, если это не определено представителями второго, третьего или четвертого раздела схемы (см. стр. 15). Названия этих функций помещают перед названием радикалов, а номера атомов углерода, с которыми связаны эти функции, ставят перед их названием



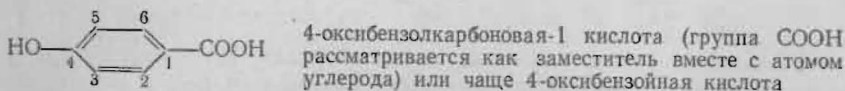
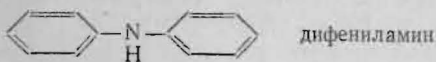
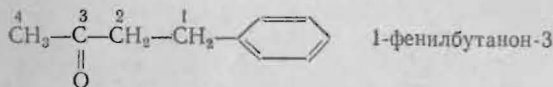
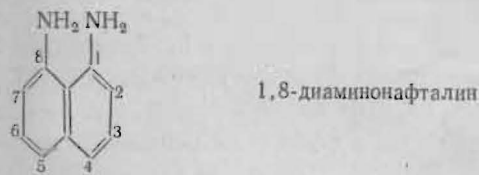
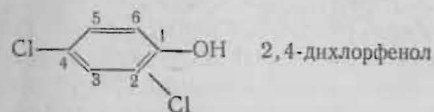
Соединения с нефункциональными заместителями. Нефункциональные заместители (см. табл. 2) определяют выбор главной цепи и начало нумерации в последнюю очередь. Названия их обозначаются префиксами и ставятся в самом начале общего слова-названия



Карбоциклические и гетероциклические соединения. Названия для этих классов в женеvской номенклатуре были разработаны лишь в первом приближении. Некоторые положения, однако, оказались резонными и сохранились в современных международных правилах. Аллициклические соединения (цикланы) называют подобно алканам, но с приставкой «цикло». Атомы углерода в цикле нумеруют арабскими цифрами, начиная с того, с которым связан старший заместитель.



Бензол и другие простейшие ароматические соединения носят тривиальные названия (не разрешено называть бензол как «циклогексатриен» ввиду специфики свойств ареновых структур). Нумерация атомов цикла делается арабскими цифрами. Для гидроксила в сложных случаях стали использовать не суффикс «ол», а префикс «окси». Также при сложных боковых цепях можно ароматическое ядро называть как заместитель. Для важнейших замещенных бензола сохранены тривиальные названия.

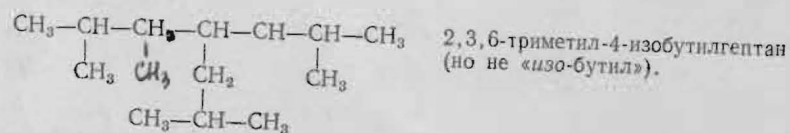
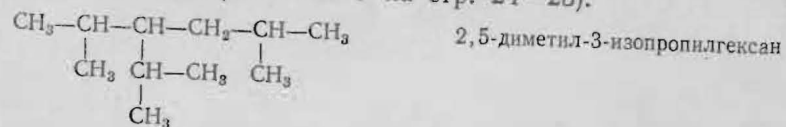


Таким образом, при наименовании циклических структур женеvская система начала терять строгую логичность, как, впрочем, и при наименовании сильно разветвленных полифункциональных соединений и др. Длительные попытки создать однозначную систему названий, причем единую для всех классов органических веществ, оказались в принципе безнадежными. Однозначным может быть только способ шифрования структур, не считаясь с большей или меньшей громоздкостью названий (такие системы шифрования созданы и используются для машин с магнитной памятью). Названия же как средство общения химиков, как профессиональный язык, неизбежно отражают частное. Одному нужно подчеркнуть, что в молекуле вещества именно пять атомов углерода, и он классифицирует вещество, как родственник пентана. Другому важно, что в молекуле есть разветвление боковой цепи, и он соотносит его с 2-метилбутаном. Третий изучает свойства кратных связей и биогенез терпенов, и он это подчеркнет, кивает названием «изопрен». Таким образом, современные правила разрешают ученому и практику создавать и использовать различные названия в соответствии с потребностью. При этом, регламентируются способы классификации, технические приемы построения таких на-

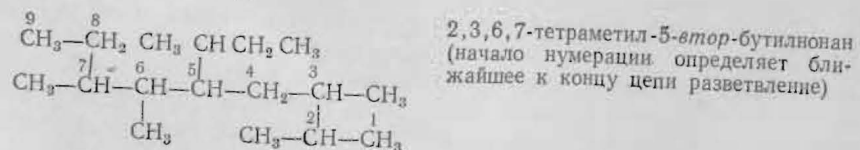
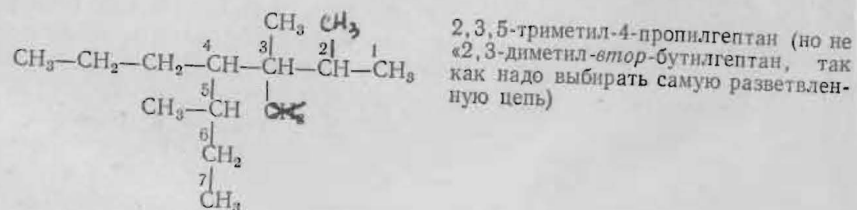
званий. Для технических продуктов может и должно быть регламентировано еще и торговое название, но такая регламентация не является задачей химической науки.

ПРАВИЛА МЕЖДУНАРОДНОГО СОЮЗА ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

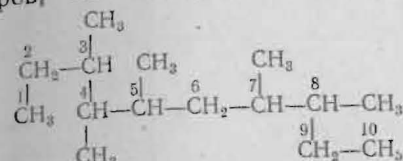
Предельные углеводороды (алканы). Названия в основном сохранены те, которые предусмотрены Женевскими правилами (см. табл. 3). Однако, в отличие от них, разрешено наименования радикалов в общем названии располагать не по старшинству, а по алфавиту (так как правила IUPAC не указывают каким именно алфавитом следует пользоваться, то последовательность наименования алкильных радикалов у разных авторов может существенно различаться). Для простейших разветвленных радикалов разрешено использовать тривиальные названия, что существенно упрощает общую структуру сложного названия (см. табл. 4 на стр. 24—25).



В более сложных случаях, когда боковая цепь имеет разветвления, то атомы углерода нумеруются, начиная от места соединения с главной цепью. Тогда, к примеру, радикал, имеющий строение $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ следует называть «1-метилпентил». Впрочем, в практике журнальной литературы альтернативно используют название типа «гексил(2)», нумеруя боковую цепь как независимую главную цепочку и указывая цифрой место сочленения с главной цепью

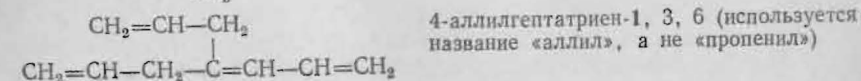
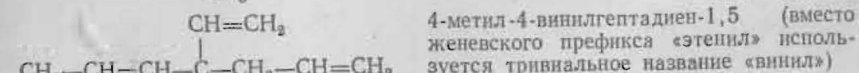
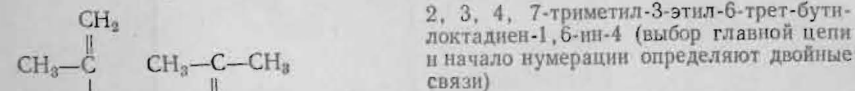
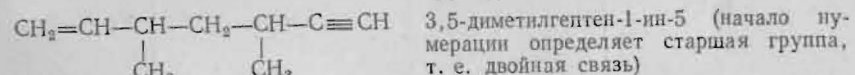
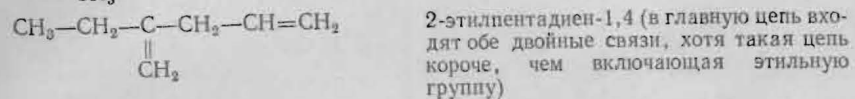
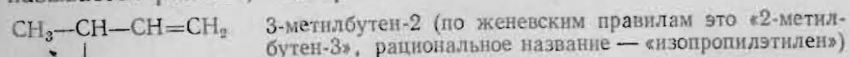


Для удобства определения главной цепи и начала нумерации разрешено пользоваться правилом наименьшей суммы номеров, т. е. выбирать цепь и начало нумерации так, чтобы сумма номеров, обозначающих положение заместителей, была наименьшей


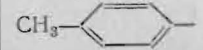
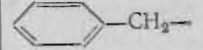
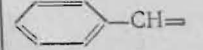
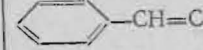

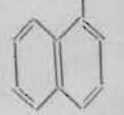
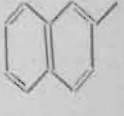


3, 4, 5, 7, 8-пентаметилдекан (главная цепь C_{10} . Нельзя нумеровать справа, так как тогда один из заместителей получит больший номер, т. е. $3+4+5+7+8$ меньше, чем $3+4+6+7+8$)



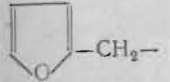

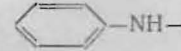
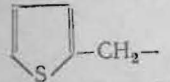

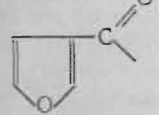
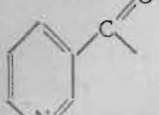
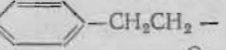
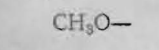
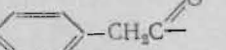


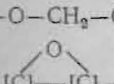

Непредельные углеводороды (алкены, алкины). Их названия строятся, как и по Женевской системе, на основе суффиксов «ен» (двойная связь) или «ин» (тройная связь), которые ставятся вместо суффикса «ан», принятого для алканов. В отличие от Женевских правил современные международные правила при систематике ориентируются не на наиболее стабильную часть структуры — углеродный скелет —, а на наиболее реакционноспособную часть молекулы — кратную связь, которая определяет генетическое родство с другими классами соединений путем химических превращений, а не путем сравнения скелета. Поэтому при определении главной цепи и направления нумерации ее атомов прежде всего учитывается кратная связь, которая определяет выбор вне зависимости от наличия и расположения алкильных групп. Последние определяют выбор лишь при альтернативных решениях. Двойная связь старше, но называется раньше, чем тройная связь.



Названия важнейших радикалов, рекомендованные международными правилами

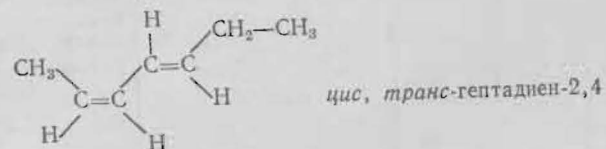
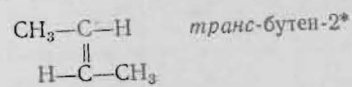
Радикалы	Название	Радикалы	Название
CH ₃ —	метил	CH ₃ CH=CH—	пропенил
CH ₃ —CH ₂ —	этил	CH ₂ =CHCH ₂ —	аллил
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	<i>n</i> -пропил	CH ₂ =C—	изопропенил
CH ₃ CHCH ₃	изопропил* (но не « <i>i</i> -пропил»)	CH ₃	
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	<i>n</i> -бутил	CH ₃ CH ₂ CH=CH—	бутен-1-ил (или 1-бутенил)
CH ₃ CH ₂ CHCH ₃	<i>втор</i> -бутил	CH ₃ CH=CHCH ₂ —	бутен-2-ил (или 2-бутенил, но не «кротил»)
CH ₃ CHCH ₂ —	изобутил	CH ₂ =CCH ₂ —	метилаллил (металлил)
CH ₃		CH ₃	
CH ₃ —C—	<i>трет</i> -бутил		фенил
CH ₃		CH ₃ — 	толил (приведен <i>пара</i> -изомер)
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	<i>n</i> -пентил (но не «амил»)		бензил
CH ₃ CHCH ₂ CH ₂ —	изопентил* (но не «изоамил»)		бензилиден
CH ₃			стирил
CH ₃ —C—CH ₂ —	неопентил	(C ₆ H ₅) ₂ CH—	бензгидрил (но можно называть и «дифенилметил»)
CH ₃		(C ₆ H ₅) ₃ C—	тринил
CH ₃ —CH ₂ —C—	<i>трет</i> -пентил	C ₆ H ₅ — 	бифенилил (приведен <i>пара</i> -изомер), но не «дифенилил»
CH ₃			1-нафтил (или нафтил-1)
CH ₂ =	метилен		2-нафтил (или нафтил-2)
CH≡	метилендин (метин)		
CH ₃ CH=	этилиден		
—CH ₂ CH ₂ —	этилен		
—CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	триметилен		
CH ₂ =CH—	винил		
HC≡C—	этинил		
CH ₂ =C=	винилиден		

* Тривиальные названия радикалов изостроения используются только в том случае, если в этих радикалах нет каких-либо заместителей. Термин «изоалкил» разрешен и для высших радикалов строения (CH₃)₂CH(CH₂)_{*n*}—.

Радикалы	Название	Радикалы	Название
	2-фурил (или фурил-2)	CH ₃ C=O	ацетил (аналогично «пропионил», «бутирил», «изобутирил», «алканонил»)
	3-фурил (или фурил 3)	C ₆ H ₅ C=O	бензонл
	фурурил (но не «фурилметил» и только для 2-изомера)	CH ₃ C=O—NH—	ацетиламно (аналогично в для других кислотных остатков)
	тенил (приведен 2-изомер)		анилино
	тиенил (только для 2-изомера. Для 3-изомера — «3-тенилметил»)	CH ₂ — 	<i>n</i> -толуидино (так же <i>m</i> -)
	фуруил (приведен 3-изомер)	CH ₂ CCH ₂ —	ацетонил
	никотиноил (но не «3-пиридинкарбонил»)		фенэтил
	метокси (аналогично «этоксид» и вообще «алкокси», «феноксид» и т. п.)		фенилацетил
	метилендиокси		фенацил
	эпоксид (углеродные атомы в название не входят)	CH ₃ SO ₂ —	мезил
		CH ₃ — 	тозил (только для <i>пара</i> -изомера)
		NH ₂ —C—NH—	уреидо
		NH=C—	амидино (но не «гуанил»)
		NH ₂	

Самые простые структуры сохраняют не систематическое, а тривиальное название. К примеру, непредельный углеводород C₂H₄ можно называть тривиальным именем «этилен», соответственно, C₂H₂ — «ацетилен», но их гомологи уже «пропен» и «пропин», а не «пропилен» и «метилацетилен». Соответственно, для простейших радикалов разрешено использование тривиальных названий (табл. 4).

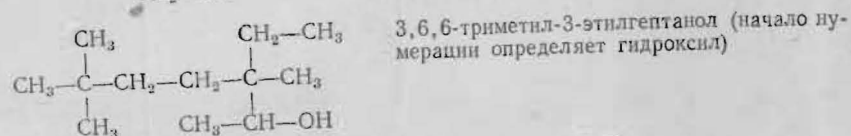
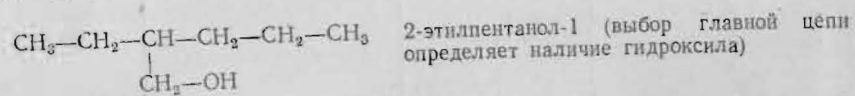
Если известна геометрия двойной связи, то она указывается приставками «цис» или «транс», которые ставятся в начале названия



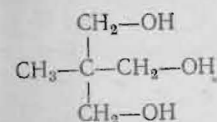
Двухвалентные радикалы называют, ставя в названии углевода вместо окончания «ан» окончание «илиден». Если свободные валентности такого бирадикала стоят на разных концах углеродной цепи, то их называют как полиметилены, т. е. пользуются рациональными названиями (примеры см. в табл. 4).

Непредельные радикалы, не вошедшие в табл. 4, называют как соответствующие непредельные углеводороды, заменяя окончание «ен» на «енил» или «ин» на «инил».

Соединения с функциональными группами. По современным международным правилам наименование таких соединений проводится сходно с наименованием по женеvским правилам, однако не делается разделения на кислородные и азотистые функции, так как учитываются и систематизируются совместно функции с участием любого элемента (что существенно для химии элементарорганических соединений), причем старше оказывается функциональная группа на основе того элемента, атомный номер которого больше (следовательно кислородные группы старше азотистых). Главную цепь выбирают так, чтобы она включала наиболее старшие функции, а лишь затем учитывают наличие кратных связей и разветвлений цепи

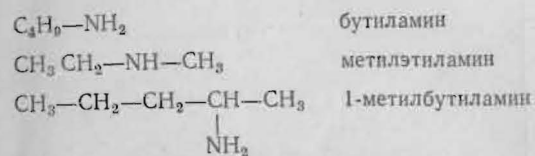


* Положение цифры, обозначающей нахождение кратной связи, международные правила не регламентировали. В США чаще ставят эту цифру перед названием корня (т. е. «2-бутен»), во французской литературе — перед суффиксом (т. е. «бут-2-ен»), у нас чаще ставят после суффикса.

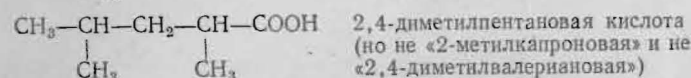


2-метил-2-(оксиметил)пропандиол-1,3 (усложненная группа называется после незамещенной)

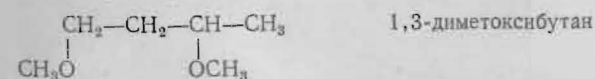
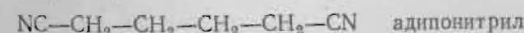
Для простейших аминов используют рациональные названия, у более сложных считают, что углеродная цепь начинается от места присоединения аминогруппы (последнее правило практически не используется; большинство журналов называет ациклические амины по правилам женеvской номенклатуры)



Кислоты и соответствующие альдегиды до C_4 включительно рекомендуется называть тривиальными наименованиями. Соответственно рекомендованы названия «валериановая» и «изовалериановая кислота». Кислоты с большей длиной углеродной цепи называют по женеvским правилам. Для дикарбоновых кислот линейного строения до C_6 также используют тривиальные названия (табл. 5)

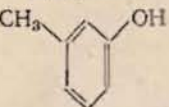
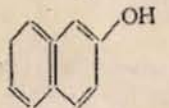
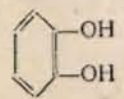


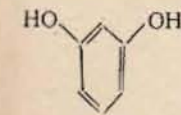

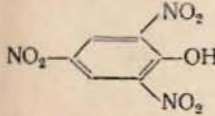
Простые эфиры называют с помощью префикса «алкокси». Сложные эфиры и другие производные кислот называют так: $\text{R}-\text{COO}-$ «алканоат», $\text{R}-\text{CONH}_2$ «амид» (ацетамид, бутираид, гептанамид), $\text{R}-\text{CN}$ «нитрил» (для простейших, как и для кислот, названия типа ацетонитрил, для более сложных — гептанонитрил) и др.



Для всех функциональных групп можно использовать как суффиксы, так и префиксы (см. табл. 6 на стр. 35). Если в молекуле имеется несколько разных функциональных групп, то в конце названия оставляют только один суффикс, соответствующий старшей функции, либо той функции, которая служит основой какой-то локальной классификации, по которой ведется сравнение свойств вещества. Остальные выносятся в префиксы.

Тривиальные названия кислородных соединений, разрешенные к применению правилами IUPAC

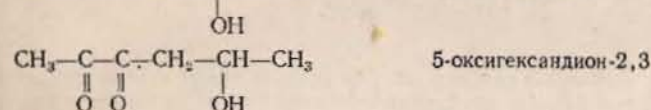
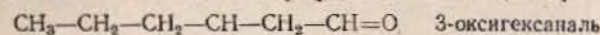
Формула	Название
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	аллиловый спирт
CH_3CHCH_3 OH	изопропиловый спирт (но не «изопропанол»; правильное «пропанол-2» или «2-пропанол»)
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	изобутиловый спирт [но правильное «2-метилпропанол-2». Соответственно разрешено наряду с систематически строгими названиями называть «изоспиртами» соединения общей структуры $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$].
$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ OH	втор-бутиловый спирт (правильнее «бутанол-2»)
CH_3 $\text{CH}_3-\text{C}-\text{OH}$ CH_3	трет-бутиловый спирт (правильнее «2-метилпропанол-2»)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$	фенол (не «оксипбензол» и не «бензенол»).
CH_3 	крезол (приведен m-изомер; нумерация с помощью арабских цифр не используется, т. е. не «3-метилфенол»)
	нафтол (изображен 2-изомер, название «β-нафтол» не рекомендуется)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	бензиловый спирт
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	фенэтиловый спирт
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	анизол
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_3$	фенетол
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	этиленгликоль
$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	пропиленгликоль (для высших диолов гликольная номенклатура не используется)
CH_3 CH_3 C C $\text{C}-\text{C}$ OH OH CH_3 CH_3	пинакол (вместо распространенного «пинакон»)
	пирокатехол (вместо распространенного «пирокатехин»)

Формула	Название
	резорциол (вместо распространенного «резорцин»)
	гидрохинон
	пикриновая кислота
$\text{H}-\text{CHO}$	формальдегид (предпочтительнее, чем «метаналь»)
CH_3-CHO	ацетальдегид
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	пропиональдегид
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	бутиральдегид
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	изобутиральдегид
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	валеральдегид
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHO}$	изовалеральдегид
$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	акриальдегид (предпочтительнее, чем «акролеин»)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$	бензальдегид
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$	циннамальдегид (по-русски обычно называют «коричный альдегид»)
$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	малональдегид или малондиальдегид
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	ацетон (разрешается называть кетоны и по рациональной номенклатуре, т. е. «диметилкетон»; точное, систематическое название—«пропанон-2»).
HCOOH	муравьиная кислота (предпочтительнее, чем строго систематическое «метановая кислота»)
CH_3COOH	уксусная кислота
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	пропионовая кислота
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	масляная кислота
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	изомасляная кислота
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	валериановая кислота
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$	изовалериановая кислота
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$	пивалиновая кислота
HOOCOOH	щавелевая кислота
$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	малоновая кислота
$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	янтарная кислота

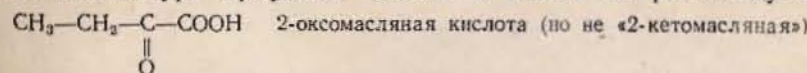
Формула	Название
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	глутаровая кислота
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	адипиновая кислота
$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	акриловая кислота
$\text{HC}\equiv\text{CCOOH}$	пропиоловая кислота
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	метакриловая кислота
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{H})=\text{CHCOOH}$	крононовая кислота
$\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{CHCOOH}$	изокрононовая кислота
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$	бензойная кислота
	толуиловая кислота (приведен орто-изомер)
	фталевая кислота
	изофталевая кислота
	терефталевая кислота
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CHCOOH}$	оленивая кислота (только <i>цис</i> -изомер)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CHCOOH}$	коричная кислота (<i>транс</i> -изомер)
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	гликолевая кислота
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$	молочная кислота
$\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$	глицериновая кислота
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$	яблочная кислота
$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$	винная кислота

Формула	Название
	салициловая кислота
$\text{Cl}-\text{C}(\text{O})-\text{Cl}$	фосген (альтернативно — «карбонилдихлорид»)
$\text{NH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ (атомы 3, 2, 1)	мочевина (указана принятая нумерация атомов)
$\text{NH}(\text{OH})-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ (атомы 3, 2, 1)	изомочевина
$\text{NH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ (атомы 5, 4, 3, 2, 1)	биурет
$\text{NH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{NH}_2$ (атомы 4, 3, 2, 1)	семикарбазид

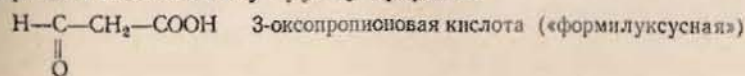
Так, спиртовая группа, которая обозначается суффиксом «ол», может быть обозначена префиксом «окси» («гидрокси»)



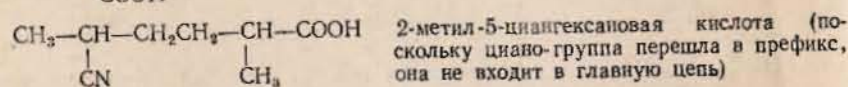
Аналогично группа $\text{C}=\text{O}$, обозначающаяся суффиксом «аль» или «он» может быть обозначена префиксом «оксо» (принятые в рациональной номенклатуре префиксы «альдо» и «кето» не рекомендуются)



Наряду с обозначением альдегидной группы суффиксом «аль» в сложных структурах можно называть всю группу CHO (включая атом углерода) как «карбальдегид» или превращать этот суффикс в префикс и называть эту группу «формил»

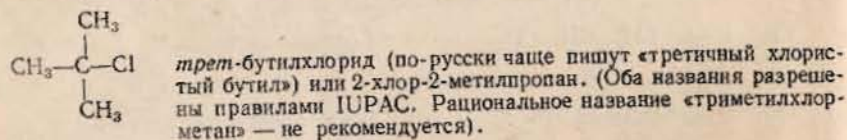


Для обозначения кислот наряду с суффиксом «овая кислота» может использоваться окончание «карбоновая кислота». В последнем случае это окончание включает один атом углерода. Вместо такого окончания можно ввести префикс «карбоксо». Также вместо суффикса «нитрил» можно пользоваться суффиксом «карбонитрил», а последний превращать в префикс и называть тогда «циано»

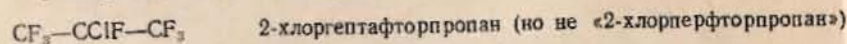
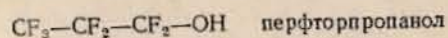


Также разрешено употреблять окончания «амид», «карбамид» и отвечающий последнему префикс «карбамоил». Сложноэфирную группу COOR можно назвать префиксом «алкоксикарбонил» (термины «карбметокси», «карбэтокси» и вообще «карбалкокси» не рекомендуются).

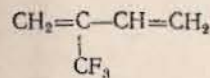
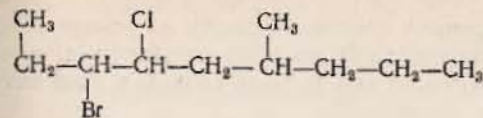
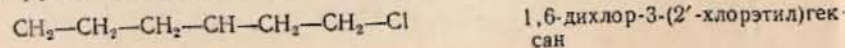
Нефункциональные замещенные (т. е. содержащие такие группы, как галогены, нитро-, нитрозо-, диазо- и азидо-группу), а также простые эфиры («алкокси») называются только в префиксе. Соответственно они определяют выбор главной цепи и порядок нумерации в последнюю очередь. Названия их строятся по тем же правилам, что были приняты в женеvской системе. Наряду с этим разрешено пользоваться радикальными названиями типа «метилхлорид» или, если это удобно, использовать так называемые «присоединительные названия», например «этилендибромид» (т. е. продукт присоединения брома к этилену). Простейшие соединения сохраняют тривиальные названия, например CHCl_3 — «хлороформ»



Если в молекуле все атомы водорода радикала замещены на галоген, то можно употреблять приставку «перфтор-», «перхлор-» и т. п.



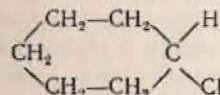
Если галоген стоит в боковой цепи, то его называют вместе с этой цепью. Если в молекулу входят атомы разных галогенов, то их называют по старшинству (старше элемент с большим атомным весом) или руководствуются алфавитом



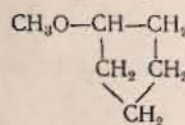
6-хлор-7-бром-4-метилнонан. (Однако, если использовать правило наименьшей суммы номеров заместителей, то следует нумерацию делать слева, т. е. «4-хлор-3-бром-6-метилнонан». Если называть, руководствуясь алфавитным признаком, то бром надо называть раньше хлора. Таким образом Международные правила дают широкий выбор для названия.)

2-(трифторметил)бутадиен-1,3 или 2-(трифторметил)-1,3-бутадиен

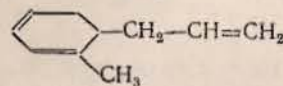
Карбоциклические соединения. Эти соединения называют по общим принципам, указывая число углеродных атомов в цикле приставкой «цикло». Старшинство заместителей то же, что и в ациклическом ряду, причем широко используется конверсия, дающая право называть цикл, как заместитель



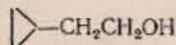
циклогексилхлорид или хлорциклогексан



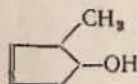
метоксциклопентан



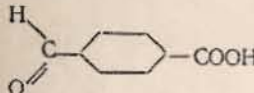
1-метил-6-аллилциклогексадиен-1,3 (начало нумерации определяет двойная связь в цикле; заместители у кольца должны получить наименьшие номера)



2-циклопропилэтанол



2-метилциклопентен-3-ол-1 или 2-метил-3-циклопентенол



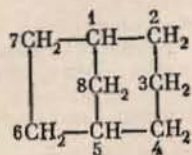
4-формилциклогексанкарбоновая кислота



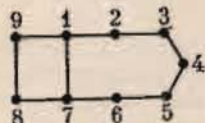
циклогексанол (но не «оксидциклогексан»)

Бициклические структуры. Соединения такого типа называют по системе Байера, а именно, выбирают самый большой цикл в данной структуре. Его атомы нумеруют, начиная с узловых, причем первым нумеруют атомы наиболее длинного мостика. Последними нумеруют атомы внутреннего мостика. В названии указывают число циклов

(в нашем случае «бицикло»), число атомов в каждом из мостиков, соединяющих узловые атомы (перечисляют мостики по убывающему числу атомов) и, наконец, общее число углеродных атомов в этой бициклической системе

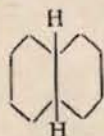


бицикло [3, 2, 1] октан



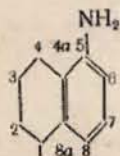
бицикло [5, 2, 0] нонан

Соединения с заместителями называют по общим правилам. Для соединений, которые имеют структуру сочлененных шестизвенных колец и способны без изменения скелета превращаться в ароматические структуры, названия строятся исходя из названий ароматических соединений



декалин или декагидронафталин (*цис*- или *транс*-), либо пергидронафталин

Для таких структур сохраняется нумерация атомов, принятая в ароматических системах. Узловые атомы нумеруются с добавлением латинской буквы (например за атомом № 4 следует узловой атом 4a). Если следующий атом тоже узловой, то он получает номер 4b)

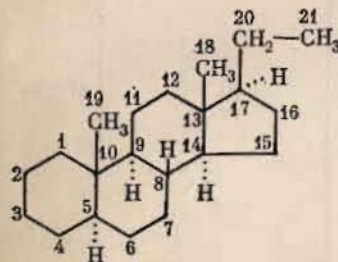


5-амино-1,2,3,4-тетрагидрохинолин

Для стероидов, терпеноидов и некоторых других классов соединений используются специальные (региональные) правила. Так, стероиды рассматриваются как производные пергидроциклопентанофенантрена. Нумеруются все атомы, как цикла, так и боковых цепей, сплошной нумерацией по исторически сложившемуся способу. Атомы углерода цепочки, присоединенной к C₁₇ (такие соединения типичны для стероидов), нумеруются аналогично, продолжая нумерацию, но прежде нумеруются метильные группы в положениях 13 (C₁₈) и 10 (C₁₉).

Обозначение функциональных групп по международным правилам

Функция, группа	Префикс	Суффикс
-NH ₂	амино	амин
-OH	окси (или гидрокси)	ол
-SH	меркапто	тиол
-CHO	формил	карбальдегид
	оксо	аль
	оксо	он
	тиоксо	тион
-COOH	карбокси	карбоновая кислота
	—	овая кислота
-COOR	алкоксикарбонил	алкилкарбоксилат
	—	амид
-CONH ₂	карбамоил	карбамид
C≡N	нитрило	нитрил
-CN	циано	карбонитрил
-SO ₃ H	сульфо	сульфоновая кислота



5α-прегнан

Как правило группы CH₃ в молекулах природных стероидов направлены на наблюдателя. Пунктиром нарисованы направления связей, идущих от наблюдателя за плоскость чертежа. Такие изомеры называют α-изомерами. В данном случае обозначение «5α» говорит о том, что структура отличается от элимерного 5β-прегнана направлением связи C₅ с атомом водорода.

Ароматические углеводороды («арены») и их производные. Соединения этого класса называют, исходя из исторически сложившихся названий для простейших структур (табл. 7). Рекомендуется назва-

Названия и нумерация атомов важнейших ароматических и гетероароматических структур

Формула	Название	Формула	Название
	Нафтален (нафталин)		Индол
	Антрацен		Пиридин
	Фенатрен		Хинолин
	Фуран		Изохинолин
	Тиофен		Имидазол
	Пиррол		Тиазол

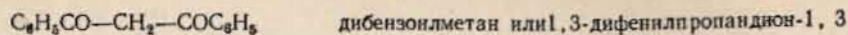
Формула	Название	Формула	Название
	Бензофуран		Пиримидин
			Пурин

ния всех углеводородов ароматического ряда оканчивать суффиксом «ен» (т. е. не «бензол», а «бензен»; это трудно внедряется, но это логично). Разрешено использовать тривиальные названия основных гомологов и производных (толуол, ксилолы, фенол, анилин, толуидины и др.), которые служат основой для наименования более сложных структур. Положение заместителей у дизамещенных производных бензола обозначается с помощью приставок орто, мета- и пара-

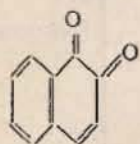
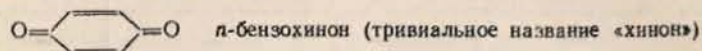
	4-метилстирол или <i>p</i> -метилстирол (корректнее «4-метилстирен»)
	3,4-диметоксибензальдегид (вместо «бензенкарбальдегид» используется более краткое «бензальдегид»)
	коричная кислота (3-фенилакриловая; ее производные — «циннаматы»).
	<i>o</i> -оксибензойная (разрешено применять тривиальное название «салициловая кислота»)
	2-нафтиламин

Алкиларилкетоны называют либо рассматривая цикл как заместитель, либо (если ацильная группа связана с ядром) как формальные производные кислот

$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2-фенилпентанон-3
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	пропиофенон (название кислоты с окончанием «офенон»)

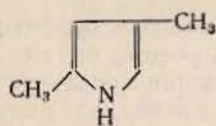


Хиноны рассматриваются как производные соответствующих ароматических углеводов

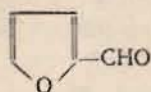


1, 2-нафтохинон (рациональное название «*o*-нафтохинон»)

Гетероциклические соединения. Простейшие гетероциклические соединения называют тривиальными наименованиями (см. табл. 7). Атомы циклической структуры обычно нумеруют, начиная с гетероатома, и так, чтобы следующий гетероатом (если он есть в кольце) получил наименьший номер, или так, чтобы наименьшие номера получили заместители



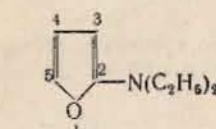
2, 4-диметилпиррол



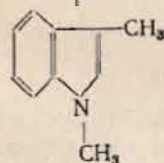
2-фуральдегид (рекомендуется именно это название, а не «фурфурол» — тривиальное название)



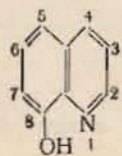
4-пиридинкарбоновая кислота (разрешено и предпочтительно используется название «изоникотиновая кислота»)



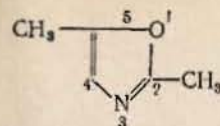
N,N-диэтил-2-фурилами́н или *N,N*-диэтил-2-фура́мин (направление нумерации определено функциональной группой)



1, 3-диметилиндол

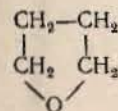


8-хинолинол или 8-оксихинолин (но не «*o*-оксихинолин»)

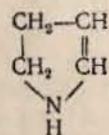


2,5-диметилноксазол (начало нумерации от старшего гетероатома ко второму)

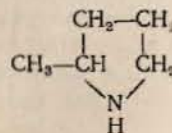
Соединения гетероциклического ряда, которые формально могут быть получены частичным или полным гидрированием соответствующих гетероароматических соединений («гетаренов»), называются как их производные, т. е. указывается количество присоединенных атомов водорода и их место. Для простейших пятичленных структур часто применяют суффикс «ин», чтобы обозначить дигидропроизводное, или суффикс «идин» для тетрагидропроизводных



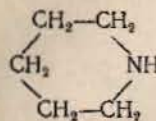
тетрагидрофуран или фуранидин



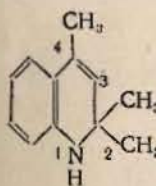
2-пирролин (цифра указывает положение двойной связи. Употребление значка «Δ²» для этой же цели не рекомендовано)



2-метилпирролидин (название «2-метилтетрагидропиррол» не рекомендовано)

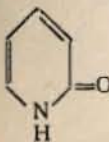


пиперидин (рекомендовано тривиальное название, а не «гексагидропиридин»)

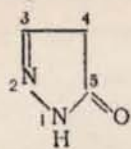


2, 2, 4-триметил-1, 2-дигидрохинолин

Оксосоединения гетероароматического ряда, существующие в оксо-, а не в окси-форме, имеют следующие названия:

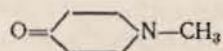


2-пиридон (но не « α -пиридон» и не «2-оксо-1,2-дигидропиридин»)

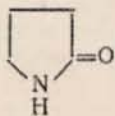


5-пиразолон (или пиразолон-5)

Для полностью гидрированных структур разрешено в простейших случаях использовать сокращенные названия с окончанием «идон»

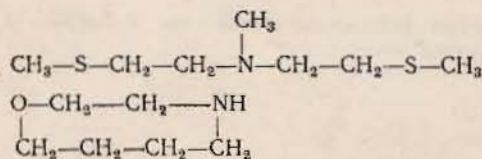


1-метил-4-пиперидон (более полное окончание было бы «идинон»)

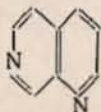


2-пирролидон (но не «α-пирролидон»)

Окса-аза-система. Для соединений с длинной цепью атомов, где перемежаются атомы углерода и гетероатомы, либо для многозвенных циклов с несколькими гетероатомами классические способы построения названий оказываются непригодными. В этих случаях разрешено использовать «окса-аза-систему», которая рассматривает структуры вначале как состоящие из однородных атомов (условно считая гетероатомы за атомы углерода), а затем уже обозначает место гетероатома, поставленного вместо атома углерода (в классических номенклатурах заместитель становится вместо атома водорода). Элементам даются названия: кислород — «окса», сера — «тиа», азот — «аза*», фосфор — «фосфа» и т. д.



5-метил-2, 8-дитиа-5-азанонан
1-окса-4-азациклооктан



7-азахинолин или 1,7-диаза-нафталин

Более подробно о правилах наименования органических соединений см. «Справочник химика», дополнительный том, 2-е изд. Л., «Химия», 1968.

* Не путать «аза» и «азо». Последнее относится к группе —N=N—.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

1. НАСЫЩЕННЫЕ (ПРЕДЕЛЬНЫЕ) УГЛЕВОДОРОДЫ

Строение и названия

1.1. Какие из следующих углеводородов: C_5H_{12} , C_7H_{14} , C_8H_{18} , $C_{10}H_{22}$, $C_{22}H_{44}$, C_2H_2 , C_6H_6 , C_8H_8 являются предельными?

1.2. Напишите молекулярные формулы предельных углеводородов, содержащих 9, 11 и 40 атомов углерода.

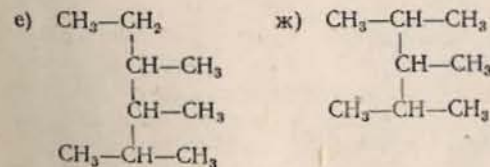
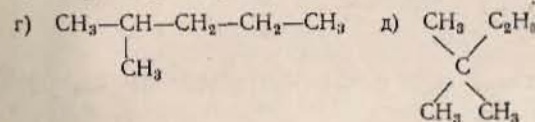
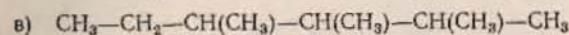
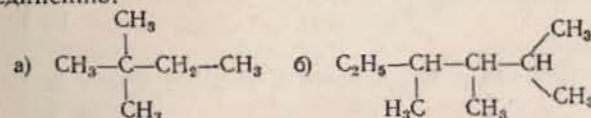
1.3. Напишите структурные формулы всех возможных изомеров бутана, пентана, гексана. Назовите их.

* 1.4. Напишите структурные формулы всех изомеров *n*-гептана и назовите их. Укажите число первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода в каждом изомере.

1.5. Напишите структурные формулы всех возможных изомерных радикалов: C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} . Назовите их.

1.6. Напишите структурные формулы третичных радикалов, соответствующих 2-метилпентану и 3-метилпентану. Назовите их.

* 1.7. Какие из приведенных формул отвечают одному и тому же соединению:



1.8. Напишите структурные формулы следующих углеводородов:

- | | |
|---------------------------------|------------------------------|
| а) метилэтилпропилметан; | з) метилди(втор-бутил)метан; |
| б) метилдиизопропилметан; | и) гексаметилэтан; |
| в) диметилдиэтилметан; | к) диизопропил; |
| г) диэтилпропилметан; | л) диизобутил; |
| д) трипропилметан; | м) 2-метилпентан; |
| е) ди-трет-бутилметан; | н) 3-этилгексан; |
| *ж) метилизопропилдибутилметан; | о) 4-этилгептан; |
| | п) 2-метил-4-этилгексан; |

- р) 2,2-диметилпентан;
 *с) 2,2,4-триметилпентан (изо-
 октан);
 т) 2,2,3-триметилгептан;

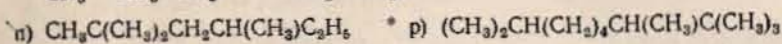
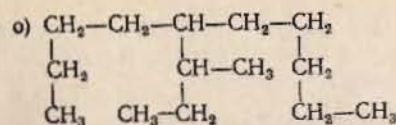
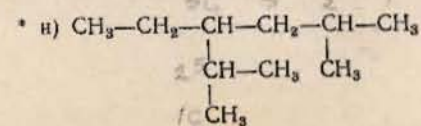
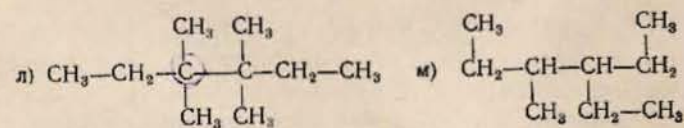
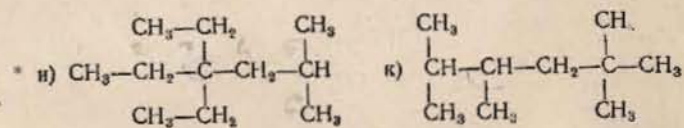
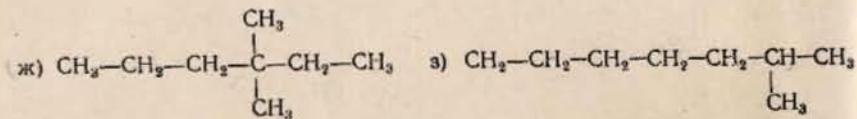
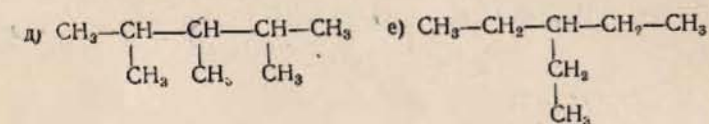
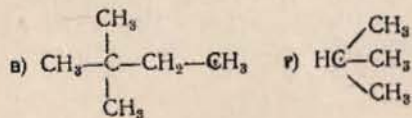
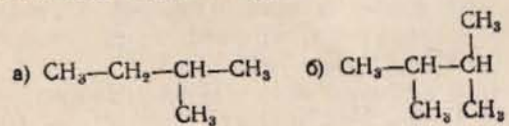
- у) 2,2,4,4-тетраметилпентан;
 *ф) 3,4-диметил-4-этилгептан;
 х) 2,4,6-триметил-3,5-диэтил-
 гептан.

1.9. Правильно ли построены следующие названия:

- а) 2-этилгексан; г) 2-метил-3-изопропилпентан;
 б) 2,2,5-триметилгептан; д) 1-метил-3-этилнонан?
 в) 3-этилгептан;

Исправьте неверные названия.

1.10. Назовите следующие соединения по систематической и ра-
 циональной номенклатуре:

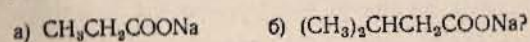


1.11. Напишите структурную формулу углеводорода состава C_8H_{18} с наибольшим числом метильных групп и назовите его по систематической и рациональной номенклатуре.

1.12. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_8H_{18} , имеющих в главной цепи шесть углеродных атомов и назовите их по систематической номенклатуре.

Получение

1.13. Какие углеводороды образуются при нагревании с едким натром нижеследующих веществ:



1.14. Какие углеводороды образуются при полном восстановлении

а) *n*-бутилового спирта $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

б) ацетона CH_3COCH_3

в) изовалериановой кислоты $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$

г) этилацетата $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$?

1.15. Назовите вещества, образующиеся при полном каталитическом гидрировании (никелевый катализатор, $160-180^\circ$) двойных связей следующих соединений:

а) *несимм*-диметилэтилен $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$

б) *трет*-бутилэтилен $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CH}_2$

в) *симм*-диизопропилэтилен $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$

г) 2,4-диметилпентен-2 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$

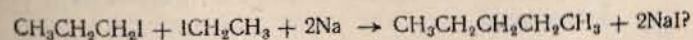
д) изопрен $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$

е) 2,2,3,5-тетраметилгексен-3 $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$

ж) 2,3,5-триметилгексадиен-2,4 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

1.16. При нагревании иодистого гексила с иодистоводородной кислотой в запаянной трубке получается углеводород. Напишите уравнение реакции и назовите образующееся вещество. Какой углеводород образуется в этих же условиях из нормального иодистого амила?

1.17. Какие побочные вещества образуются при получении пентана по следующей схеме:



Рассмотрите механизм реакции.

1.18. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на следующие смеси:

а) иодистый метил и иодистый этил;

б) бромистый этил и хлористый пропил;

в) бромистый изоамил и бромистый этил?

1.19. Из каких галогензамещенных можно получить по реакции Вюрца *n*-гексан, 2,5-диметилгексан? Какое исходное вещество наиболее целесообразно применить в каждом случае?

1.20. В лаборатории имеются следующие реактивы:

- | | |
|-------------------------|-----------------------|
| а) иодистый метил; | г) бромистый этил; |
| б) хлористый изопропил; | д) иодистый изобутил; |
| в) изоамилбромид; | е) хлористый амил. |

Предложите схему синтеза следующих углеводородов:

- | | |
|----------------------|------------------------|
| а) <i>n</i> -гексан; | г) 2,7-диметилоктан; |
| б) <i>n</i> -декан; | д) 2,6-диметилгептан; |
| в) 2-метилгексан; | *е) 2,5-диметилгексан. |

Какие побочные процессы могут протекать при реакции Вюрца со вторичными и третичными галогенными алкилами?

1.21. Для следующих магниорганических соединений напишите уравнения реакций с водой и назовите получающиеся вещества:

- а) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—MgBr}$ б) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{—MgBr}$
- в) $\text{CH}_3\text{—}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—MgCl}$

Как пойдет реакция, если воду заменить метанолом?

1.22. Какие углеводороды образуются при электролизе водных растворов калиевых солей уксусной, пропионовой и масляной кислот? Напишите уравнения реакций.

* 1.23. Какой объем метана можно получить из 25 г безводного уксуснокислого натрия (условия)?

Свойства

1.24. Имея в виду, что летучесть веществ определяется силами притяжения между молекулами, укажите возможную причину того, что неопентан более летуч, чем *n*-пентан.

1.25. Напишите уравнение реакции горения

- | | |
|------------|----------------|
| а) метана; | в) изопентана; |
| б) бутана; | г) додекана. |

Какой из них расходует больше кислорода, считая на 1 кг топлива (при полном сгорании)?

1.26. Было сожжено (раздельно) 2 л метана и 1 л пропана. Какой объем двуокиси углерода образовался в каждом случае?

1.27. В каком соединении содержится больший процент водорода: в изопентане или *n*-декане?

* 1.28. Сколько граммов CO_2 и H_2O получится при сжигании без доступа воздуха (над окисью меди): а) 0,2840 г *n*-декана; б) 0,2280 г изооктана? Сколько окиси меди нужно для сжигания?

1.29. Под действием электрических разрядов метан превращается в ацетилен. Уменьшится или увеличится объем газа при этом и во сколько раз?

1.30. Напишите уравнение реакции нитрования по М. И. Коновалову следующих углеводородов: а) изобутана; б) изопентана; в) неопентана.

Укажите условия проведения нитрования и назовите полученные вещества. Будут ли образовываться изомеры?

1.31. Сколько однозамещенных производных может образоваться при нитровании (по Коновалову) и хлорировании следующих углеводородов:

- | | |
|---------------|-----------------------|
| * а) бутана; | в) <i>n</i> -пентана; |
| б) изобутана; | * г) 2-метилбутана? |

* 1.32. В каких весовых и объемных отношениях реагируют этан и хлор при получении хлористого этила.

1.33. При взрыве смеси, состоящей из одного объема газообразного углеводорода и двух объемов кислорода, получили смесь из одного объема двуокиси углерода и двух объемов водяного пара. Все объемы измерены в одинаковых условиях. Напишите формулу углеводорода.

1.34. Установите строение углеводорода C_8H_{18} , если он может быть получен по реакции Вюрца из первичного галогенного алкила в качестве единственного продукта реакции, а при его мононитровании образуется третичное нитросоединение.

1.35. Какова структурная формула углеводорода C_5H_{12} , если при его окислении образуется третичный спирт, а при нитровании — третичное нитросоединение.

1.36. В. В. Марковников выделил из бакинской нефти три парафиновых углеводорода, принадлежащих к одному гомологическому ряду и обладающих разветвленным углеродным скелетом. При нитровании их по Коновалову получены вторичные нитросоединения: из первого $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$, из второго $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2$ и из третьего $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Третичных нитросоединений не было обнаружено. Напишите структурные формулы этих углеводородов. Назовите углеводороды и их нитропроизводные.

2. ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Строение и названия

2.1. Напишите структурные формулы всех изомеров одновалентных радикалов C_3H_5 и C_4H_7 . Назовите эти радикалы.

2.2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- | | |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| а) 3-метилпентен-1; | е) 3,4,4-триметилпентен-2; |
| б) 4-метилпентен-1 (2-метилпентен-4); | ж) 2,6-диметилгептен-3; |
| в) 2,4-диметилпентен-1; | з) 2,2,5-триметилгексен-3; |
| г) 3-этилпентен-2; | и) 3,3-диметилнонен-1; |
| д) 2,3-диметилгексен-3; | к) 2,2,3,4-тетраметилпентен-3; |

- л) 2,2,3-триметилгексен-5;
 м) 3-метил-2-изопропилбутен-1;
 н) 2,3,4-триметилпентен-1;
 * о) 2,2-диметил-3-этилоктен-4;
 п) 3,4-диметил-2-этилпентен-1;
 * р) *смм*-метилэтилэтилен;
- с) *несмм*-дипропилэтилен;
 в) *смм*-дизпропилэтилен;
 у) 2,3,5,5,8-пентаметил-4,6-диэтилнонен-3;
 ф) винилизопропилметан;
 * х) диметилаллилметан.

* 2.3. В литературе встречаются следующие названия углеводородов C_5H_{10} :

- а) изоамилен;
 б) 2-метилбутен-1;
 в) 3-метилбутен-1;
 г) 2-метилбутен-3;
 д) 2-метил-2-бутен;
- е) диметилвинилметан;
 ж) триметилэтилен;
 з) *несмм*-метилэтилэтилен;
 и) изопропилэтилен.

Какие из них отвечают одной и той же структуре?

2.4. Назовите следующие соединения по систематической и рациональной номенклатуре:

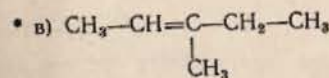
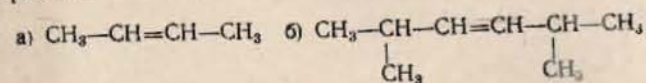
- а) $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-C=CH_2$ б) $CH_2-C=CH-CH_3$
 $\quad \quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \quad CH_3$
- в) $CH_3-CH-CH_2-CH=CH_2$ г) $CH_3-C-CH_2-C=CH_2$
 $\quad \quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \quad CH_3$
- * д) $CH_3-\overset{\overset{1}{CH_3}}{CH}-\overset{\overset{2}{CH_3}}{CH}-\overset{\overset{3}{CH_2}}{C}-CH_3$ е) $CH_2=CH-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-CH_3$
 $\quad \quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \quad CH_3 \quad \quad \quad CH_2-CH_3$
- ж) $CH_3-\overset{\overset{1}{CH_3}}{CH}-CH_2-\overset{\overset{2}{CH_3}}{CH}=CH$ з) $\overset{\overset{CH_2}{||}}{C}-CH_2-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}$
 $\quad \quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \quad CH_3 \quad \quad \quad CH_3$
- * и) $CH_3-\overset{\overset{1}{CH_3}}{CH}-CH_2-\overset{\overset{2}{CH_2-CH_3}}{C}=CH_2$ к) $CH_3-\overset{\overset{1}{CH_3}}{CH}-\overset{\overset{2}{CH_2}}{CH}-\overset{\overset{3}{CH_2}}{CH}-CH_3$
 $\quad \quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \quad CH_3 \quad \quad \quad CH=CH_2$
- * л) $CH_3-\overset{\overset{1}{CH_3}}{CH}-CH=CH-\overset{\overset{2}{CH_2}}{CH_2}$ м) $(CH_3)_2C=CHC_2H_5$
 $\quad \quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \quad CH_3-CH_2 \quad \quad \quad CH_3-CH-CH_3$
- * н) $(CH_3)_2C=C(C_2H_5)(C_3H_7)$ о) $(CH_3)_2C=CH(CH_2)_2CH_3$
- п) $C_2H_5(CH_3)C=CH(CH_2)_2CH_3$

Для каких из этих соединений возможны геометрические изомеры?
 2.5. Напишите структурные формулы и назовите изомеры следующих непредельных углеводородов:

- а) C_4H_8 * б) C_5H_{10} * в) C_6H_{12} .

Сколько изомеров углеводорода C_8H_{12} имеют третичные атомы углерода?

2.6. Напишите формулы геометрических изомеров следующих углеводородов:



Какой из изомерных углеводородов следует назвать *цис*-, а какой *транс*-изомером?

Получение

2.7. Напишите уравнения реакций получения пропилена всеми известными Вам способами.

2.8. Какой углеводород получится при дегидратации *n*-бутилового спирта $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$? Возможно ли при этом образование изомерных углеводородов? Какое промежуточное соединение образуется, если в качестве водоотнимающего средства использовать серную кислоту?

2.9. Какие углеводороды получатся при дегидратации следующих спиртов в качестве основного продукта реакции:

- а) изоамилового $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$
 б) *втор*-бутилового $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$
 в) *трет*-бутилового $(CH_3)_3COH$
 г) 2-метилнонанола-5 $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH(OH)(CH_2)_3CH_3$

Укажите, какие катализаторы используются для дегидратации и какого строения спирты легче дегидратируются.

2.10. При нагревании 3-бром-2-метилпентана со спиртовой щелочью получается непредельный углеводород. Напишите уравнение реакции и назовите полученный углеводород. Объясните ее механизм. Какой углеводород получится в этих же условиях из:

- а) *нодистого* изобутила; г) 3-бром-2,2-диметилпентана;
 б) 2-бромпентана; д) 4-бром-2,2-диметилпентана;
 в) 3-хлорпентана; е) 2-бром-2-метилбутана?

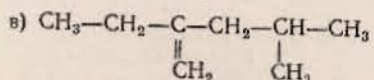
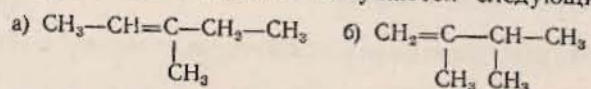
2.11. Какие реагенты надо использовать, чтобы синтезировать 2,2-диметилгексен-3 из следующих веществ:

- а) 3,4-дихлор-3,4-диметилгексан;
 б) 3-бром-3,4-диметилгексан;
 в) метилэтил-*втор*-бутилкарбинол $CH_3(C_2H_5)CH(OH)CH(CH_3)C_2H_5$.

2.12. Какие галоидные алкилы или одноатомные спирты надо взять в качестве исходных веществ для получения следующих углеводов (путем отщепления элементов HNaI или воды):

а) *несимм*-диметилэтилен; б) триметилэтилен; в) 3-метилгексен-1?

2.13. Напишите формулы дигалогенпроизводных, из которых при взаимодействии с цинком получаются следующие углеводороды:



Углеводороды назовите.

2.14. Напишите структурные формулы этиленовых углеводородов, которые могут образоваться при каталитическом дегидрировании изопентана $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$.



* 2.15. При пропускании 100 г этилового спирта над нагретой окисью алюминия получили 43 л этилена. Вычислите выход этилена в процентах от теоретического количества.

Свойства

2.16. Напишите реакции пропилена со следующими веществами:

- | | |
|---|----------------------------|
| а) водород (в присутствии катализатора, какого?); | г) серная кислота; |
| б) бром; | д) озон; |
| в) бромистый водород; | е) хлорноватистая кислота. |

2.17. Напишите уравнения реакций гидробромирования следующих углеводородов:

- | | |
|--------------------|----------------------------|
| а) гексен-1; | в) пентен-2; |
| б) триметилэтилен; | г) 2,4,4-триметилпентен-1. |

Объясните механизм реакции.

* 2.18. Напишите формулы этиленовых углеводородов, при гидрохлорировании которых образуются следующие соединения:

- а) 2-хлор-2,4,4-триметилгексан;
 б) 5-хлор-2,3,5-триметил-3-этилгептан.

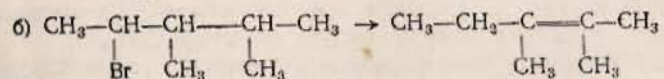
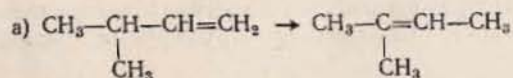
* 2.19. Синтезируйте следующие соединения, исходя из бромистого аллила ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$) и других необходимых соединений:

- а) 4-метилпентен-1; б) 1,2,3-трибромпропан.

2.20. Какие соединения могут быть получены из пропилена и изомеров бутилена при действии на них серной кислоты и затем воды (реакция А. М. Бутлерова)? Напишите уравнения аналогичных реакций для следующих соединений:

- а) 2,3-диметилгептен-2; б) гексен-1; в) 2,3-диметилоктен-3.

2.21. Напишите схемы следующих превращений (какие реагенты надо использовать?):



2.22. Какие соединения образуются в результате окисления водным раствором перманганата калия при низкой температуре (реакция Е. Е. Вагнера) следующих веществ:

- | | |
|--------------------|---------------------------------------|
| а) гептен-2; | в) <i>симм</i> -метилизопропилэтилен; |
| б) триметилэтилен; | г) <i>несимм</i> -метилэтилэтилен? |

2.23. Какие соединения образуются при окислении каждого из изомеров бутилена избытком перманганата калия при нагревании?

2.24. Напишите схему перехода от 3-метилпентана-1 к 3-метилпентену-2. Для последнего напишите реакцию с HCl.

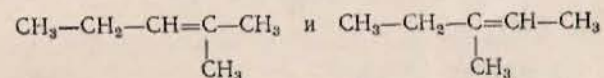
* 2.25. Из изоамилового спирта $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ получите 2-хлор-2-метилбутан.

2.26. Какими методами можно очистить каждый из следующих углеводородов:

- а) *n*-гексан от примеси гексена-3;
 б) 2,4-диметилпентан от примеси гексена-1?

2.27. Какими превращениями можно различить два изомерных соединения: 2-метилгептен-3 и 2-метилгептен-2?

2.28. Как отличить следующие изомерные углеводороды:



* 2.29. *n*-Гексан (т. кип. 68,8°) трудно выделить из смеси его с гексеном-2 (т. кип. 68,2°) фракционированной перегонкой. Какие реакции можно использовать для разделения этой смеси на индивидуальные углеводороды?

* 2.30. Сколько миллилитров водорода в присутствии катализатора присоединят:

- а) 100 мл этилена; б) 76,3 мл бутена-2?

Газы находятся при температуре 20° и давлении 748 мм рт. ст. Привести к нормальным условиям.

2.31. Сколько граммов брома может присоединить смесь:

- а) 7 г декана и 3 г пентена-2;
 б) 2 г пентена-1 и 8 г децена-2?

* 2.32. Сколько процентов гексена-1 содержится в смеси с гексаном, если 5 г такой смеси присоединяют 8 г брома?

* 2.33. Индивидуальный углеводород содержит двойную связь; 7 г его присоединяют 16 г брома. Определите молекулярный вес исходного вещества.

2.34. При дегидратации двух изомерных спиртов состава $C_8H_{18}O$ образуется один и тот же этиленовый углеводород. Энергичное окисление последнего приводит к образованию смеси ацетона и валериановой кислоты $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$. Определите структурные формулы исходных спиртов.

2.35. Какие вещества получают при озонлизе углеводородов этиленового ряда, имеющих молекулярную формулу C_4H_8 ?

2.36. Напишите структурные формулы этиленовых углеводородов, озониды которых при расщеплении водой образуют:

а) формальдегид CH_2O и метилэтилуксусный альдегид $CH_3CH_2CH(CH_3)CHO$

б) ацетон CH_3COCH_3 и пропионовый альдегид CH_3CH_2CHO

в) метилизопропилкетон $CH_3COCH(CH_3)_2$ и формальдегид.

2.37. Напишите структурную формулу углеводорода $C_{10}H_{20}$, при озонлизе которого образуется только *n*-валериановый альдегид $CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$.

2.38. Установите структурную формулу вещества C_8H_{10} , если при его озонировании и разложении озонида водой получают ацетон и уксусный альдегид.

* 2.39. Углеводород состава C_6H_{12} обесцвечивает раствор брома, растворяется в концентрированной серной кислоте, превращается в *n*-гексан при гидрировании, при окислении избытком перманганата калия образует смесь двух кислот типа $RCOOH$. Какова структура углеводорода?

* 2.40. Углеводород $C_{11}H_{20}$, который при каталитическом гидрировании поглощает 2 моль водорода, образует в результате окисления следующие вещества:

а) $CH_3-CH_2-CO-CH_3$ б) $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$

в) CH_3-CH_2-COOH

Какова его структура?

3. АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Строение и названия

3.1. Напишите структурные формулы следующих углеводородов:

а) бутин-2;

б) 2-метилгексин-3;

в) 4-метилпентин-2;

г) 2,5-диметилгексин-3;

д) 3,3-диметилбутин-1;

е) 4-метил-3-этилпентин-1;

ж) 2,8-диметилоктин-4;

з) 2,2,5-триметилгексин-3;

и) 2,7-диметилоктин-4;

к) 2,6,6-триметилгептин-3;

* л) 4,4-диметил-3-этилпентин-1;

м) диметилацетилен;

н) изопропилацетилен;

о) *трет*-бутилацетилен;

* п) метилизопропилацетилен;

р) *этил-трет*-бутилацетилен;

с) 4,4-диметил-3-изопропилпентин-1;

т) 5,6-диметил-5-этил-3-пропилноктин-1

3.2. Назовите следующие соединения:

а) $CH_3-CH_2-C\equiv CH$ б) $CH_3-CH-C\equiv C-CH_3$
 CH_3

в) $CH_3-\overset{CH_3}{\underset{HC\equiv C}{C}}-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_3$ г) $CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3-CH_2}{C}}-C\equiv C-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_3$

д) $(CH_3)_2CHC\equiv C(CH_2)_8CH(CH_3)_2$ е) $HC\equiv C-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH-CH_3$

ж) $CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{C\equiv CH}{C}}-(CH_2)_3-CH_3$ з) $CH_2-CH_2-CH-C\equiv CH$
 CH_2-CH_2

и) $CH_3-(CH_2)_3-\overset{CH_2(CH_2)_2CH_3}{\underset{CH_2(CH_2)_2CH_3}{C}}-CH_2-C\equiv C-CH_3$

3.3. Напишите структурные формулы изомерных ацетиленовых углеводородов состава C_7H_{12} , главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов и назовите их.

3.4. Напишите структурные формулы всех ацетиленовых углеводородов, образующихся при гидрировании 2-метилпентан. Назовите их по систематической и рациональной номенклатуре.

Получение

3.5. Напишите уравнение реакции между избытком спиртового раствора щелочи и следующими соединениями:

а) 1,1-дибромбутаном;

б) 3,3-дихлорпентаном;

в) 1,1-дибром-3-метилбутаном;

г) 2,2-дихлорпентаном;

д) 2,2-дибром-3,3-диметилбутаном.

Назовите образующиеся углеводороды.

3.6. Какие дигалогенпроизводные надо взять, чтобы при отщеплении двух молекул галогенводорода получить следующие углеводороды:

а) диметилацетилен;

б) метилизопропилацетилен;

в) ди-*трет*-бутилацетилен?

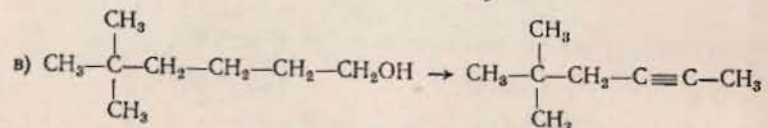
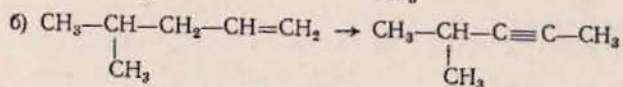
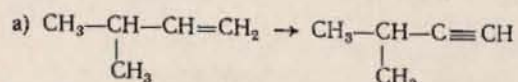
3.7. Напишите, с помощью каких реактивов и в каких условиях можно получить

а) этилацетилен из *n*-бутилового спирта;

б) бутин-2 из бутена-2;

- в) бутин-2 из бутина-1;
 г) пентин-1 из пентанола-1;
 д) 4-метилпентин-1 из 1-бром-4-метилпентана;
 е) *трет*-бутилацетилен из 3,3-диметилбутанола-1;
 ж) метилэтилацетилен из пентена-2.

3.8. Как осуществить следующие превращения:



Назовите исходные и конечные вещества.

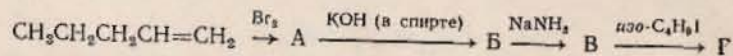
3.9. Какое соединение получится в результате последовательного действия на метилацетилен амида натрия и диметилсульфата?

3.10. Какое соединение образуется при последовательной обработке бутена-1 метилатом натрия и бромистым этилом?

3.11. Исходя из ацетилена, получите следующие углеводороды:

а) метилацетилен; б) 4-метилпентин-1; в) 5-метилгексин-2.

3.12. Какие соединения образуются в следующей цепи превращений:



Назовите их.

* 3.13. Сколько граммов бромистого винила надо взять, чтобы действием спиртового раствора щелочи получить 1,12 л ацетилена при нормальных условиях?

* 3.14. Из 1 кг технического карбида кальция при полном разложении было получено 300 л ацетилена. Сколько процентов примесей содержалось в этом образце карбида кальция?

Свойства

3.15. Напишите реакцию метилацетилена со следующими веществами:

- | | |
|---|-------------------------------------|
| а) водород (в присутствии катализатора, какого?); | в) бромистый водород; |
| б) бром; | г) натрий (металлический); |
| | д) аммиачный раствор окиси серебра. |

Назовите полученные соединения.

3.16. Какие вещества получатся при частичном и полном гидрировании следующих соединений:

а) бутин-1; * б) 4-метилпентин-2; в) *трет*-бутилацетилен.

Назовите образующиеся при этом вещества.

3.17. Напишите структурные формулы ацетиленовых углеводородов, образующих при взаимодействии с бромистым водородом следующие соединения:

а) 2,2-дибром-3-метилбутан; б) 2-бромгексен-1.

3.18. Напишите уравнения реакций

а) диметилацетилен + HBr

б) изопронилацетилен + 2HCl

в) пентин-1 + Br₂

г) пентин-1 + 2Br₂

3.19. При помощи каких химических реакций можно отличить этилацетилен от диметилацетилена и как их разделить?

3.20. С помощью каких реакций можно отличить:

а) этан и ацетилен;

б) этилен и ацетилен;

в) этилацетилен, диметилацетилен и пропилен;

г) пентан, пентен-2 и пентин-1?

3.21. Как разделить смесь этана, этилена и ацетилена?

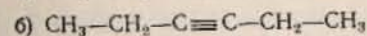
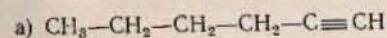
3.22. Как разделить смесь *n*-гексана и *n*-бутилацетилена?

3.23. Как разделить смесь углеводородов, содержащую пентан, пентен-2 и пентин-1?

3.24. М. Г. Кучеров [ЖРХО, 15, 575 (1883)] синтезировал из ацетилена уксусной альдегид (условия?). Напишите уравнения реакции Кучерова для следующих соединений:

а) пентин-1; б) изопронилацетилен; в) *трет*-бутилацетилен.

3.25. Напишите структурные формулы карбоновых кислот, образующихся при окислении хромовой смесью следующих изомерных ацетиленовых углеводородов:



3.26. Какие соединения можно получить при ди-, три-, тетрамеризации ацетилена. Укажите условия.

3.27. Напишите схемы реакций ацетилена со следующими соединениями (в присутствии соответствующих катализаторов):

а) этиловый спирт;

б) синильная кислота;

в) муравьиный альдегид;

г) уксусный альдегид;

д) ацетон.

3.28. Напишите уравнения реакций конденсации

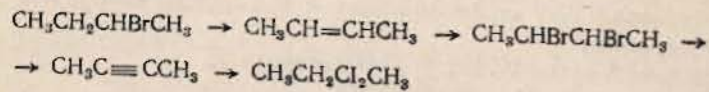
а) метилацетилена с метилэтилкетонном;

б) винилацетилена с ацетоном;

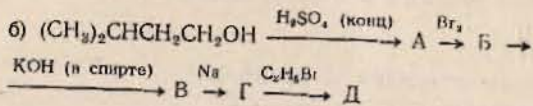
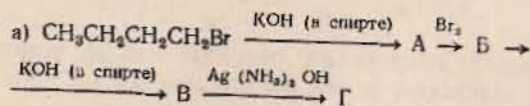
в) этилацетилена с формальдегидом.

* 3.29. При помощи каких реакций можно симметричный диметилэтилен через стадию образования ацетиленового углеводорода превратить в метилэтилкетон?

3.30. С помощью каких реактивов можно осуществить приведенный ряд превращений



3.31. Напишите формулы промежуточных и конечных соединений в следующих схемах:



* 3.32. Сколько литров кислорода (при нормальных условиях) расходуется при полном сгорании:

- а) 5,4 г диметилацетилена;
- б) 8,2 г бутилацетилена?

Сколько граммов двуокиси углерода образуется при этом?

3.33. Напишите структурные формулы двух изомеров углеводорода C_6H_{10} , из которых один при окислении перманганатом калия дает одну кислоту, а другой — две кислоты, из которых одна — масляная кислота $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

3.34. Установите структурную формулу углеводорода C_4H_6 , если он присоединяет 4 атома брома, не реагирует с аммиачным раствором закиси меди, а при кипячении с водой в присутствии сернистой ртути образует метилэтилкетон.

3.35. Определите структурную формулу углеводорода C_6H_{10} , который при гидрировании дает 2-метилпентан, в условиях реакции Кучерова присоединяет одну молекулу воды с образованием кетона и не взаимодействует с аммиачным раствором окиси серебра.

4. УГЛЕВОДОРОДЫ С НЕСКОЛЬКИМИ КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ

Строение и названия

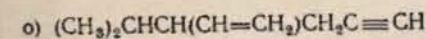
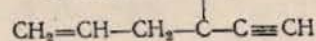
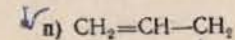
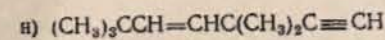
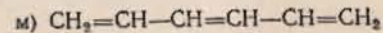
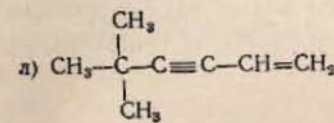
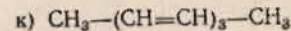
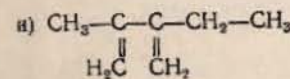
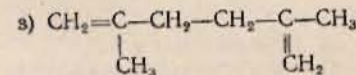
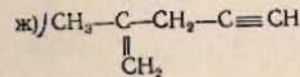
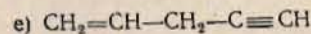
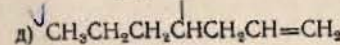
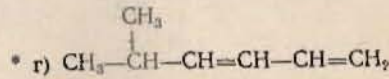
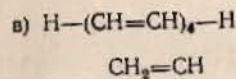
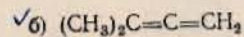
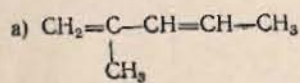
4.1. Напишите структурные формулы следующих углеводородов:

- а) бутадиен-1,2;
- б) октадиен-1,4;
- в) 2-метилпентадиен-2,4;
- г) 2-метилгексадиен-1,5;
- д) 2-этилпентадиен-1,3;
- е) 2,3-диметилбутадиен-1,3;
- ж) 2,3-диэтилпентадиен-1,3;
- * з) 3-метил-3-винилпентадиен-1,4;
- и) 3-этилоктадиин-1,4;

- к) виуилацетилен;
- л) 3,3-диметилпентен-1-ин-4;
- м) октадиен-1,7-ин-4;
- н) 2-метилпентен-1-ин-3;
- о) гексадиин-1,3;

- п) дивинилацетилен;
- р) диаллил;
- с) изопрен;
- * т) диизопропенил;
- * у) пиперилен.

Отметьте углеводороды с сопряженной системой кратных связей.
4.2. Назовите следующие углеводороды:



* 4.3. Напишите структурные формулы всех изомеров углеводорода C_5H_8 с открытой цепью углеродных атомов и назовите их.

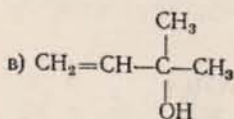
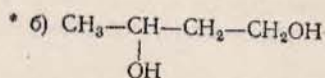
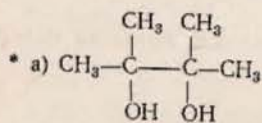
4.4. Напишите структурные формулы всех диеновых углеводородов, образующих при гидрировании 2-метилпентан, и назовите их. Укажите, к какому типу диеновых углеводородов относится каждый изомер.

4.5. Напишите структурные формулы нижеследующих соединений:

- а) *цис*-пентадиен-1,3;
- б) *цис-транс*-гексадиен-2,4;
- в) *цис-цис*-гексадиен-2,4;
- г) *цис-транс*-гептадиен-2,4;
- д) *транс-транс*-гептадиен-2,4;
- е) *транс-цис*-гептадиен-2,4;
- ж) *цис-цис*-гептадиен-2,4.

Получение

4.6. Какие диеновые углеводороды образуются при каталитической дегидратации следующих соединений:



4.7. При действии спиртовой щелочи на 3-бром-2-метилбутен-2 получается диеновый углеводород. Какие углеводороды получатся в этих условиях, если использовать:

а) 1,5-дибромгексан;

б) 2,4-дибром-2-метилбутан;

в) 1,4-дибромциклогексан

г) 4-хлор-2-бром-2-метилпентан;

д) иодистый аллил.

4.8. Назовите диеновый углеводород, полученный С. В. Лебедевым [ЖРХО, 45, 1357 (1913)] действием цинка на 2,3-дибромпропен-1. Какие углеводороды получатся в тех же условиях, если использовать:

* а) 2,3-дибромбутен-1;

б) 2,3,3,4-тетрахлорпентан;

в) 3,4-дибромгексен-1?

4.9. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смеси:

а) бромистый аллил и 3-хлорбутен-1;

б) иодистый аллил и 3-хлор-2-метилпропен-1.

* 4.10. Какое соединение образуется, если к циклогексену присоединить бром и затем обработать спиртовым раствором щелочи.

4.11. Напишите уравнения реакций получения дивинила из ацетилена с промежуточным образованием

а) уксусного альдегида;

б) пропаргилового спирта;

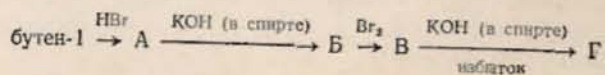
в) винилацетилена.

4.12. Напишите схемы получения изопрена

а) из ацетилена (по Фаворскому);

б) из изобутилена и формальдегида.

4.13. Напишите формулы соединений в следующей схеме и назовите их:



Свойства

4.14. Напишите уравнения реакций бутадиена-1,3 со следующими веществами (в молярных соотношениях 1 : 1):

а) водород (катализатор); б) бром; в) бромистый водород.

4.15. Какие вещества может образовать 2,3-диметилбутадиен-1,3 при взаимодействии с хлористым водородом? Как доказать их строение?

* 4.16. Как из ацетилена при помощи неорганических реагентов получить *n*-бутан?

4.17. Напишите схему реакции диенового синтеза с дивинилом, используя в качестве диенофила

а) этиловый эфир акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$

б) кротоновый альдегид $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$

в) маленновый ангидрид $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CO} \\ || \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}-\text{CO} \end{array}$

* 4.18. В результате присоединения двух атомов брома к диеновому углеводороду образовался 2,5-дибромгексен-3. Напишите формулу исходного углеводорода и назовите его.

* 4.19. Напишите схему образования озонида 2,6-диметилгексатриена-2,5,7 и его расщепления при нагревании с водой.

4.20. При сухой перегонке натурального каучука получили жидкость с температурой кипения $34,3^\circ$ состава C_5H_8 . Как доказать, что это изопрен?

* 4.21. При окислении углеводорода C_8H_{14} образуется ацетон и щавелевая кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$. Напишите структурную формулу этого углеводорода.

4.22. Каково строение диенового углеводорода C_5H_8 , при озонлизе которого образуется малоновый диальдегид $\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ и формальдегид?

4.23. Напишите структурную формулу углеводорода C_6H_{10} , если известно, что в результате его озонлиза получают формальдегид и янтарный альдегид $\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$.

* 4.24. Какова структурная формула углеводорода C_5H_8 , если в результате разложения его озонида получают формальдегид, уксусный альдегид и глиоксаль $\text{OHC}-\text{CHO}$?

4.25. Напишите структурную формулу углеводорода C_6H_{10} , если известно, что при его озонлизе получается диацетил $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_3$ и формальдегид.

* 4.26. Определите строение диенового углеводорода C_6H_{10} , если известно, что, присоединяя одну молекулу брома, он образует соединение состава $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$, в результате озонлиза которого получается бромацетон $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br}$.

4.27. Заполните следующую таблицу:

Реагенты	Исходные вещества			
	Этан	Этилен	Ацетилен	Дивинил
Cl				
HCl				
H ₂ SO ₄				
KMnO ₄ (водный раствор)				
H ₂ (Pt)				

В каждой клетке поместите формулу вещества, образующегося в результате взаимодействия реагента и соответствующего исходного вещества.

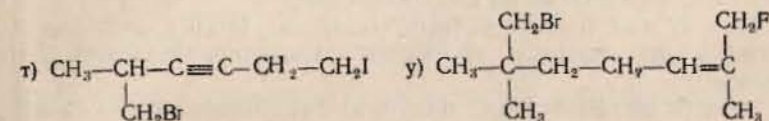
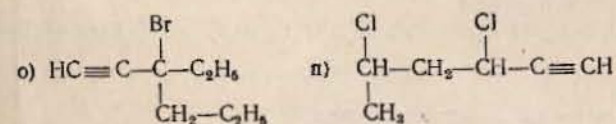
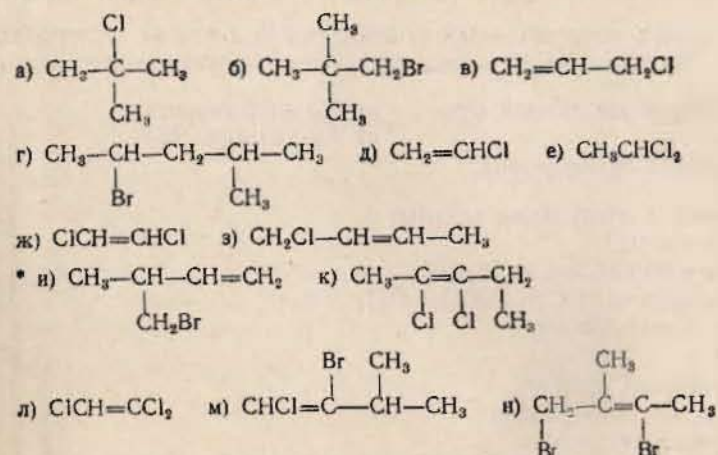
5. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Строение и названия

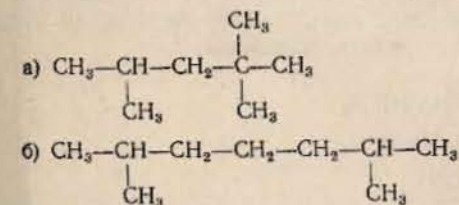
5.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- | | |
|------------------------------------|----------------------------------|
| 1) 1,2-дихлорбутан; | 15) 1,1,1,5-тетрахлорпентан; |
| 2) 3-хлор-2-метилбутан; | 16) бромистый метилен; |
| 3) 3-бром-2,5-диметилгексан; | 17) иодоформ; |
| 4) 4-бром-2-метилпентан; | 18) пропилфторид; |
| 5) 1,1,1-трифторэтан; | 19) изобутилбромид; |
| 6) 3-йодпропин-1; | 20) <i>трет</i> -хлористый амил; |
| 7) 1,2-дихлорбутадие-1,3; | * 21) хлористый изогексил; |
| 8) 3,3-дихлор-4,4-диметилпентен-1; | 22) винилфторид; |
| * 9) 1-хлор-2-метилбутадие-1,3; | 23) аллилбромид; |
| 10) тетрафторэтилен; | * 24) пропаргилхлорид; |
| 11) 1-хлор-2-бром-3-метилпентен-1; | 25) хлористый винил; |
| * 12) 3-хлор-3-метилпентадиен-1,4; | 26) перфторэтилен; |
| 13) 3-хлор-4,4-диметилпентин-1; | 27) тетрахлорэтилен; |
| * 14) 3-хлор-2,7-диметил-октин-4; | * 28) трифторметилацетилен; |
| | * 29) тетрахлорид ацетилена; |
| | * 30) хлористый этилиден; |
| | * 31) пентаметиленбромид; |
| | * 32) триметиленхлорбромид; |
| | 33) хлоропрен; |
| | * 34) перфторбутадие-н. |

5.2. Назовите следующие соединения:



Укажите структуры, для которых возможны *цис-транс*-изомеры.
 5.3. Сколько первичных, вторичных и третичных бромистых алкилов соответствует следующим углеводородам:



5.4. Напишите все изомерные соединения состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$.
 Укажите вицинальные и геминальные замещенные. Отметьте соединения с асимметрическим атомом углерода. Какая структура может иметь *мезо*- и рацемическую, *трео*- и *эритро*-форму?

Получение

5.5. Из каких ненасыщенных углеводородов с тем же углеродным скелетом и каким образом можно получить следующие соединения:

- а) вторичный хлористый бутыл; в) 2,3-дибромпентан;
 б) третичный бутилбромид; г) 2,2-дихлорбутан?

5.6. Имеются следующие спирты:

- а) изобутиловый;
 б) аллиловый $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$;
 в) *трет*-амиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$;
 г) *н*-пропиловый.

Получите:

- а) *н*-бромистый пропил;
 б) бромистый изопропил;
 в) 1,2,3-трихлорпропан;
 г) 1,2-дибром-2-метилпропан;
 д) бромистый аллил; е) *трет*-иодистый бутыл, ж) 5-хлор-3,3-диметилгексан.

5.7. Как получить:

- а) 2,2-дихлорбутан из 2,3-дихлорбутана;
 б) 2-бром-3-метилбутан из бромистого изоамила;
 * в) бромистый *втор*-бутыл из бромистого бутила;
 г) хлористый изопропил из пропилового спирта;
 д) иодистый *трет*-бутыл из изобутилового спирта;
 е) 2-хлор-2-метилбутан из 2-метилбутена-1?

5.8. Почему при синтезе углеводородов по Вюрцу нежелательно использовать вторичные и третичные галогенпроизводные? Дайте объяснение.

5.9. Исходя из ацетилена, получите следующие соединения:

- а) хлористый винил; в) хлористый этилиден;
 б) трихлорэтилен; г) пентахлорэтан.

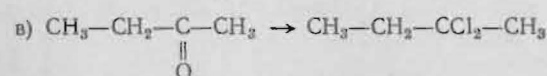
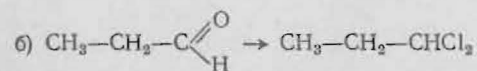
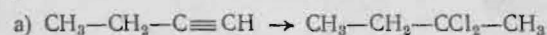
5.10. Напишите схему образования иодоформа из ацетона («галогормная реакция»). Какие из перечисленных ниже соединений будут в аналогичных условиях (каких?) давать иодоформ:

- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ * г) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
 б) $\text{CH}_3\text{COCN}(\text{CH}_3)_2$ д) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCN}(\text{CH}_3)_2$
 в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCN}_2\text{CH}_3$ е) CH_3CHO

5.11. Получите, исходя из этилового спирта, следующие соединения:

- а) бромистый этил; в) хлороформ;
 б) иодистый этил; г) 1,2-дихлорэтан.

5.12. Как осуществить следующие превращения (укажите условия):



5.13. Дайте схему реакции теломеризации на основе взаимодействия CCl_4 с этиленом. Каков ее механизм?

5.14. Как из ацетилена получить следующие соединения:

- * а) $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ в) $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 б) $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$ г) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$

* 5.15. Сколько бромида получится при действии 4 г брома на 10 г 20%-ного раствора в хлороформе следующих соединений:

- а) гексен-1; б) нонен-4; в) изобутилен?

5.16. К метилацетилену присоедините 1 моль бромистого водорода, а затем 1 моль хлора. Назовите полученное соединение.

5.17. Какие соединения могут получиться при действии брома на изопрен? Назовите их. Отметьте структуры, имеющие *цис-тран*-изомеры.

5.18. Какой реагент надо использовать, чтобы из изобутилена получить 3-бром-2-метилпропен-1?

Свойства

5.19. Как установить наличие галогена в органическом соединении?

5.20. В каком из следующих соединений—хлористом этиле, хлористом виниле, хлористом аллиле — связь $\text{C}-\text{Hal}$ в реакции гидролиза более устойчива? Расположите их в ряд. Дайте объяснение.

* 5.21. Расположите следующие соединения в порядке понижающейся способности к нуклеофильному замещению атома галогена (на примере реакции с метилатом натрия):

- а) $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ в) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CBr}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 б) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ г) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$

5.22. Напишите структурные формулы и сравните способность к гидролизу следующих галогенпроизводных:

- а) 1-бромпентан; г) 2-хлорпентен;
 б) 2-хлор-2-метилбутан; д) 1-бром-2-метилбутен-2;
 в) 3-хлор-2-метилбутен-2; е) 1-хлорпентан.

Какие изомерные вещества могут при этом образоваться?

5.23. Какой из атомов галогена легче замещается в следующих соединениях:

- а) 1,2-дихлор-2-метилбутан; г) 1,4-дихлорбутен-1;
 б) 1,3-дибромпентан; д) 3,4-дибромпентен-1;
 в) 4-хлор-1-иодбутан; е) 2,3-дихлорпентадиен-1,4.

5.24. Напишите для хлористого изобутила и иодистого пропила реакции со следующими веществами:

- а) цианистый калий; д) водный раствор едкого кали;
 б) аммиак; е) нитрит серебра;
 в) металлический натрий; ж) метилат натрия;
 г) спиртовой раствор едкого кали; з) ацетат серебра.

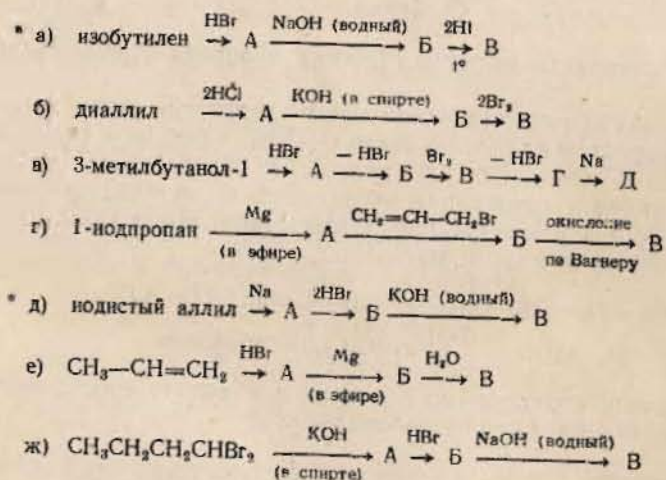
5.25. Как из пропилена получить 1,2,3-трихлорпропан? Укажите условия. Объясните ход реакции.

5.26. Каким образом, исходя из иодистого пропила, получить следующие соединения:

- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ д) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$
 б) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ е) $\text{CHBr}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 в) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ж) $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CH}_3$
 г) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$

Назовите все промежуточные и конечные вещества.

5.27. Напишите формулы промежуточных и конечных веществ в следующих схемах:



5.28. Рассмотрите реакцию отщепления HCl от 3-бром-2-метилпентана (при действии спиртовой щелочи). Какой из изомеров углеводорода образуется преимущественно? Дайте объяснение.

* 5.29. Какие вещества должны образоваться при обработке оснований следующих соединений в условиях, достаточных для отщепления только одной молекулы галогенводорода:

- а) $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ б) $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_3$

5.30. Как осуществить следующие превращения (не прибегая к использованию других органических веществ):

- * а) $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CCl}_2-\text{CH}_3$
 б) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHBr}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CBr}_2-\text{CH}_3$
 в) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHBr}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_3$
 г) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CBr}_2-\text{CH}_3$
 д) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CBr}_2-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$

5.31. Напишите уравнения гидролиза следующих галогенных соединений:

- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ в) $\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$
 б) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ г) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$
 д) CH_3-CCl_3

Назовите получающиеся вещества.

5.32. Какое соединение образуется при аутоокислении хлорформа?

5.33. С помощью каких реакций можно различить изомерные 1,2-дибромэтан и 1,1-дибромэтан?

5.34. Какие реагенты можно использовать для замены спиртовой группы OH на Cl?

5.35. Напишите структурную формулу вещества $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$, если при гидролизе оно превращается в первичный спирт, а в результате дегидробромирования и последующего гидробромирования образует третичный бромид.

5.36. Какова структурная формула бромида $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$, если он не реагирует с KCN и AgOH, а при действии бромистого водорода образует 2,2-дибромпропан?

5.37. Напишите структурную формулу вещества $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$, которое при гидролизе дает третичный спирт, а при дегидробромировании — триметилэтилен.

6. СПИРТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Строение и названия

6.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) *трет*-бутиловый спирт; 4) 2-метилпентанол-3;
 2) изоамиловый спирт; 5) 5-метилгептанол-3;
 3) пропанол-2; 6) 3-этилгексанол-3;

- 7) 2,3-диметилбутанол-2;
 8) 2,2,4-триметилпентанол-3;
 9) 4-хлорпентанол-2;
 10) аллиловый спирт;
 11) 2,2-диметилгептен-4-ол-3;
 12) 3,3-диметилпентанол-2;
 13) бутиндиол-1,4;
 * 14) 2-метилбутандиол-2,3;
 15) гексантриол-1,2,3;
 16) диметилэтилкарбинол;
 17) метилэтилпропилкарбинол;
 * 18) диизопропилкарбинол;
 19) диэтилаллилкарбинол;
 20) диметилацетиленилкарбинол;
 21) метилвинилизобутилкарбинол;
- 22) β-этилгептиловый спирт;
 * 23) гексаметиленгликоль;
 24) этиленхлоргидрин;
 25) дипропиловый эфир;
 26) метилизобутиловый эфир;
 27) 1-этоксигексан;
 * 28) 2-метоксибутан;
 29) монометиловый эфир этиленгликоля;
 30) 3-метоксипентанол-1;
 31) бутилвиниловый эфир;
 32) окись пропилена;
 33) 1,2,3-эпокси-2-метилпропан
 * 34) 3,4-эпоксигексан;
 35) диэтилсульфат;
 36) пропилсерная кислота;
 37) бутилнитрат;
 38) изоамилнитрит;
 * 39) трибутилфосфат.

6.2. Назовите следующие соединения:

- 1) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ OH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$ 2) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 3) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- 4) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \text{ OH} \end{array}$ 5) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$
- 6) $\text{HC} \equiv \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$
- 7) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ 8) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$
- 9) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ OH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$ 10) $\begin{array}{c} \text{Br} \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$
- 11) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$
- * 12) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \text{ OH} \end{array}$ 13) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{OH} \text{ OH} \end{array}$
- 14) $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$

- * 15) $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \text{ Cl} \text{ Br} \text{ OH} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} - \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{HO} - \text{CH}_2 \quad \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 16) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ H}_3\text{C} \text{ CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{Cl} - \text{C} - \text{CH} - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3 \text{ Cl} \quad \text{Cl} \text{ CH}_2 - \text{OH} \end{array}$
- 17) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{Cl} \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2\text{Br} \text{ OH} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ 18) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \text{ Br} \quad \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$
- * 19) $\begin{array}{c} \text{OH} \text{ OH} \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$ 20) $\begin{array}{c} \text{NO}_2 - \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{OH} \text{ Cl} \quad \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$
- 21) $\begin{array}{c} \text{OH} \text{ OH} \quad \text{CH}_3\text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{NO}_2 \text{ CH}_3 \quad \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$ 22) $\begin{array}{c} \text{Br} \text{ Cl} \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{NO}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \text{ CH}_2 \quad \text{OH} \end{array}$
- 23) $\begin{array}{c} \text{Cl} - \text{CH} - \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} - \text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$ * 24) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \text{ Cl} \quad \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$
- 25) $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \text{ OH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2\text{OH} \text{ Br} \quad \text{Br} \end{array}$ 26) $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
- 27) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ * 28) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- 29) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \end{array}$ 30) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- 31) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \end{array}$ 32) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} - \text{CH}_3 \end{array}$
- 33) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} - \text{CH}_2$ 34) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} - \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
- 35) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$ 36) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} \end{array}$
- * 37) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \end{array}$ 38) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$

6.20. Используя смешанные магниорганические соединения и карбонильные соединения, получите следующие спирты:

а) пропиловый спирт; б) изобутиловый спирт; в) метилэтилкарбинол; г) 2,2-диметилпентанол-3; * д) 2,3-диметилбутанол-2.

6.21. Получите следующие вещества по реакции Гриньяра исходя из *n*-пропилмагнийбромида и любого подходящего реагента:

- а) 2-метилпентанол-2; г) *n*-амиловый спирт;
* б) 4-метилпентанол-4; * д) метилэтилпропилкарбинол
в) *n*-бутиловый спирт;

6.22. Исходя из изобутилового спирта получите *трет*-бутиловый спирт.

6.23. Получите из метилового спирта и неорганических реагентов:
* а) пропиловый спирт; б) изопропиловый спирт.

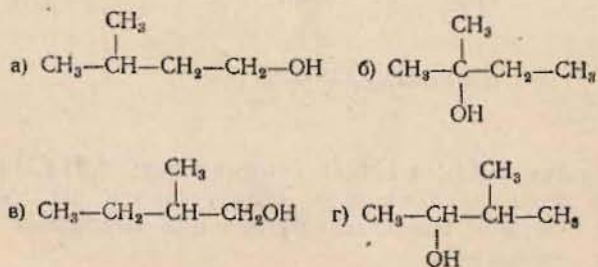
6.24. Из меченого этилового спирта ($^{14}\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) получите 3-метилпентанол-3, меченый по всем трем группам CH_3 .

6.25. Напишите схемы получения:

- а) этиленгликоля из этилена; г) аллилового спирта из пропилена;
б) глицерина из пропилена; д) 2,3-диметилбутандиола-2,3 пропилена;
в) глицерина из ацетилена;

* 6.26. При восстановлении какого соединения образуется спирт, который можно разделить на оптически деятельные изомеры: этиловый эфир изомасляной кислоты, метилэтилкетон, триметилацетальдегид, днизопропилкетон?

6.27. Исходя из неорганических соединений, синтезируйте следующие спирты:



6.28. Рассмотрите механизм образования диэтилового эфира из этилового спирта и серной кислоты.

6.29. Напишите получение этилпропилового эфира различными способами.

6.30. Получите днизопропиловый эфир, исходя из нормального пропилового спирта.

6.31. Предложите рациональный способ получения этил-*трет*-бутилового эфира.

6.32. Руководствуясь строением, укажите, какой из следующих спиртов имеет более высокую температуру кипения:

октанол-1; 2,2,4-триметилпентанол-3; 2-метилгептанол-4.

6.33. Напишите уравнение реакции между *втор*-бутиловым спиртом и следующими веществами:

- а) металлический натрий; г) трехбромистый фосфор;
б) метилмагнийиодид; д) хлористый тионил.
в) бромистоводородная кислота;

* 6.34. Какая разница в строении веществ, образующихся при действии трихлорида фосфора на метиловый и бутиловый спирты?

* 6.35. Укажите реагенты и условия необходимые для получения следующих галогенных алкилов из соответствующих спиртов:

- а) $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{Cl}$
б) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$
в) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CH}_3$
г) $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{I}$

Назовите эти спирты.

6.36. Напишите уравнения следующих реакций:

- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{Cl}_2$ (избыток) \rightarrow
б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow$

6.37. Какие органические вещества (не менее четырех) могут быть получены из этилового спирта при взаимодействии с серной кислотой в различных условиях? Напишите схемы этих реакций.

6.38. Какие вещества получаются при действии бихромата калия в присутствии серной кислоты на следующие спирты:

- а) *n*-бутиловый спирт; б) *втор*-бутиловый спирт?

* 6.39. Какие соединения получаются при окислении этиленгликоля?

6.40. Что получится при действии концентрированной серной кислоты на этиленгликоль? Напишите схемы реакций.

6.41. Какие непредельные соединения получатся при дегидратации следующих спиртов:

- а) пропилового спирта; * г) метилэтилпропилкарбинола;
б) *втор*-бутилового спирта; д) 2,3-диметилпентанола-2;
в) *трет*-бутилового спирта; е) 2,3-диметилбутандиола-2,3.

Какие из этих спиртов легче подвергаются дегидратации?

6.42. Какие основные продукты образуются в следующих реакциях:

- а) дегидратация метилдиэтилкарбинола;
* б) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{KOH}$ (спирт);

* в) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ при частичной дегидратации (отщепление одной молекулы воды);

* г) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в горячем растворе разбавленной серной кислоты;

д) окись этилена + *n*-амиловый спирт в присутствии кислотного катализатора.

* в) окись этилена + аммиак.

6.43. 2-Метилпентанол-3 дегидратируйте, продукт дегидратации подвергните озонолузу. Назовите конечные продукты реакции. Рассмотрите механизм дегидратации при протонном катализе.

6.44. Изоамиловый спирт дегидратировали, полученное соединение обработали бромистым водородом и продукт реакции гидролизировали водной щелочью. Напишите уравнения реакций и назовите конечные продукты.

6.45. Как на основании химических реакций отличить вещества:

а) этиловый спирт и *n*-бутиловый; б) бутанол-1 и бутанол-2?

* 6.46. Исходя из спиртов или их производных с числом углеродных атомов не более 7, синтезируйте следующие соединения:

а) 2,4-диметилпентен-2;

б) 3-метилгексанол-3;

в) 2-метилгексан;

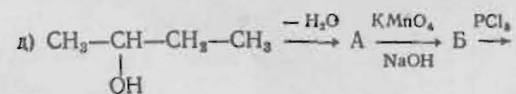
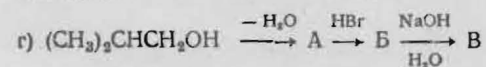
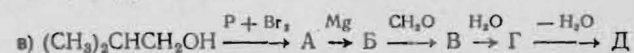
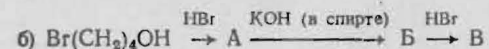
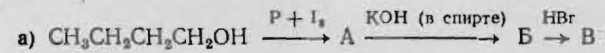
г) 2,2-диметилпентан.

6.47. Из каких непредельных соединений, используя реакцию Вегера, можно получить следующие соединения:

а) пропандиол-1,2; б) 2-метилбутандиол-2,3; в) пинакон (т. е. 2,3-диметилбутандиол-2,3).

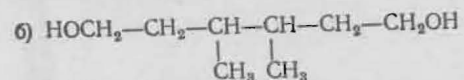
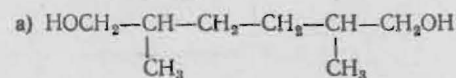
6.48. Для каждого из следующих спиртов напишите 3—4 реакции: а) метанол; б) *втор*-бутиловый спирт; в) этиленгликоль. Как эти вещества можно различить?

6.49. Напишите структурные формулы промежуточных и конечных продуктов реакции в следующих превращениях:



Назовите конечные соединения.

* 6.50. Какими реакциями можно отличить следующие изомеры:



6.51. Исходя из спиртов, содержащих не более трех атомов углерода и любого подходящего второго компонента, который легко получается из этих спиртов (RX , RMgX , RCHO , RCOR , RCOOH), а также окиси этилена и аллилового спирта синтезируйте следующие соединения:

* а) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$

ж) 1,3-диметилбутен-2;

б) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$

з) изобутан;

* в) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{COH}$

и) 2-метилпентан;

* г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

к) 2,3,4-триметилпентан;

* д) 2-метилбутен-2;

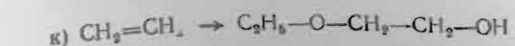
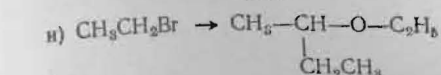
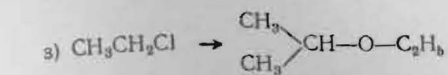
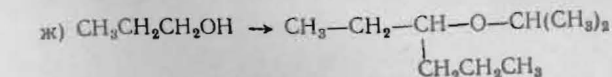
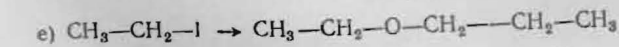
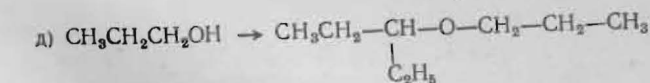
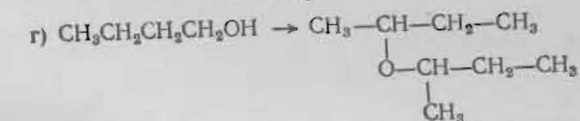
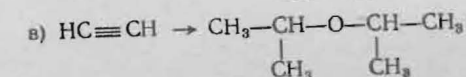
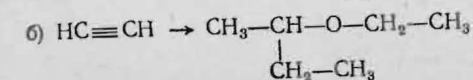
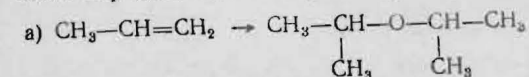
* л) 4-этилгептан;

* е) 4-метилпентен-2;

* м) 4-метилпентадиен-1,3;

н) неопентиловый спирт $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$

6.52. Предложите схему следующих синтезов:



Отметьте асимметрические атомы углерода у промежуточных и конечных веществ.

* 6.53. П. П. Шорыгин нашел, что при нагревании с металлическим натрием простые эфиры медленно расщепляются. Напишите схему реакции дипропилового эфира с металлическим натрием.

* 6.54. Что получится при действии хлористого водорода на диметиловый эфир?

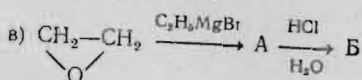
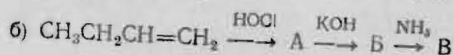
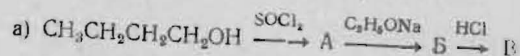
6.55. Напишите уравнения реакций иодистоводородной кислоты со следующими веществами:

- а) дипропиловым эфиром; в) 1-метоксибутаном;
 * б) этилпропиловым эфиром; * г) 2-бутоксипутаном.

* 6.56. Как отделить диэтиловый эфир от бромистого этила?

6.57. Получите окись этилена различными способами. Напишите уравнения реакций окиси этилена с водой, метанолом, хлористым водородом, аммиаком, метилмагнийиодидом.

6.58. Напишите формулы промежуточных и конечных веществ в следующих схемах:



* 6.59. Определите строение вещества с элементарным составом $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, если известно, что оно реагирует с металлическим натрием, вращает плоскость поляризации света, а при окислении дает кетон нормального строения с тем же углеродным скелетом.

* 6.60. Определите строение вещества $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, если известно, что с метилмагнийиодидом оно дает метан, реагирует с металлическим натрием, довольно легко окисляется, а при жестком окислении дает смесь муравьиной, уксусной, пропионовой и масляной кислот.

* 6.61. Спирт $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ дает при окислении кетон, а при дегидратации алкен, который, окисляясь, образует смесь кетона и кислоты. Определите строение исходного спирта.

6.62. Определите строение вещества с элементарным составом $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$, если оно при комнатной температуре не реагирует с металлическим натрием, а при нагревании с иодистоводородной кислотой образует смесь галогенуглеводородов $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ и $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{I}$. После обработки влажной окисью серебра $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{I}$ превращается в изоамиловый спирт.

* 6.63. Установите строение вещества, имеющего элементарный состав $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, если известно, что оно не реагирует с металлическим натрием при комнатной температуре, при действии иодистоводородной кислоты на холоду образует иодистый алкил и спирт, превращающийся в ацетон при окислении.

* 6.64. Установите строение и синтезируйте соединение с эмпирической формулой $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$. Известно, что соединение реагирует с уксусным ангидридом с образованием вещества $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_9$, реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, а также обесцвечивает раствор перманганата калия. При озонлизе соединения получается смесь уксусного и α -оксипропионового альдегида.

* 6.65. При действии избытка метилмагнийиодида на некоторое количество *n*-октилового спирта выделилось 18,4 мл метана (приведено к нормальным условиям). Найдите вес взятого спирта.

* 6.66. Сколько процентов спирта содержалось в 0,8644 смеси диизоамилового эфира и изоамилового спирта, если при определении по методу Чугаева—Церевитинова образовалось 16,8 мл метана (в нормальных условиях)?

7. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Строение и названия

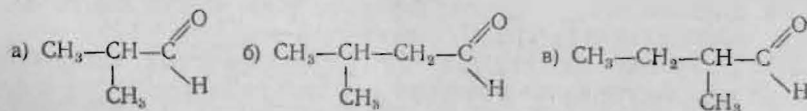
7.1. Напишите структурные формулы следующих альдегидов:

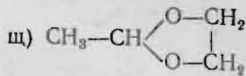
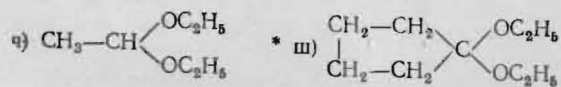
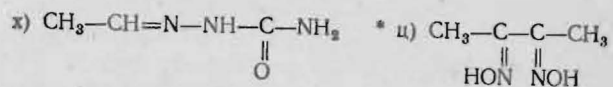
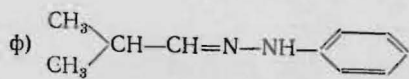
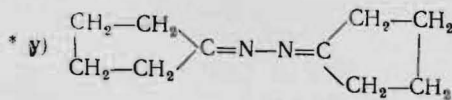
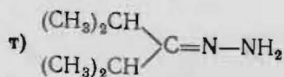
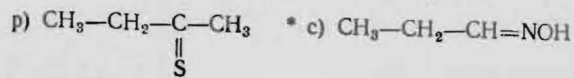
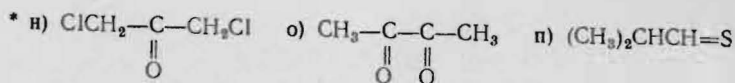
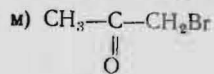
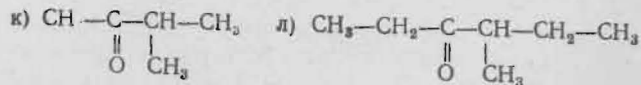
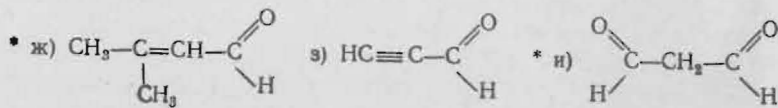
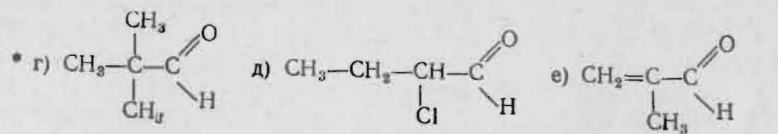
- | | |
|---|---------------------------|
| а) изомаляновый альдегид; | з) 2-метилпентен-3-аль; |
| б) триметилацетальдегид; | и) кротоновый альдегид; |
| в) изовалериановый альдегид; | к) хлораль; |
| * г) β -хлорпропионовый альдегид; | * л) акролеин; |
| д) 3-метилпентаналь; | м) глиоксаль; |
| * е) 2,3-диметилбутаналь; | * н) метилглиоксаль; |
| ж) 4-оксибутаналь; | о) глицериновый альдегид; |
| | п) альдоль. |

7.2. Напишите структурные формулы следующих кетонов:

- | | |
|--|---------------------------|
| а) метилэтилкетон; | * и) гептен-2-он-4; |
| б) дибутылкетон; | к) 1,1,1-трихлорпропанон; |
| в) изопропил- <i>трет</i> -бутилкетон; | л) пентандион-2,4; |
| г) ди- <i>втор</i> -бутилкетон; | м) ацетонилацетон; |
| * д) метилвинилкетон; | н) диацетоновый спирт; |
| * е) ацетилацетон; | о) окись мезитила; |
| ж) гексанон-3; | п) 3-метоксибутанон-2; |
| з) 2,2,3-триметилгептанон-4; | р) 3,4-эпоксипентанон-2. |

7.3. Назовите следующие соединения:





7.4. Напишите структурные формулы альдегидов и кетонов с общей формулой $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ и назовите их.

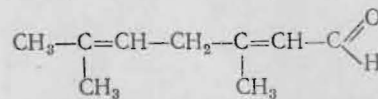
7.5. Напишите структурные формулы всех непредельных альдегидов, имеющих состав $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$, и назовите их.

7.6. Напишите структурные формулы изомерных метилкетонов $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ и назовите их по рациональной номенклатуре.

7.7. Напишите структурные формулы стереоизомеров (проекция Фишера) следующих соединений:

а) α, β -дихлорпропионового альдегида; б) диметилацеталь α -метилвалерианового альдегида.

7.8. В эфирных маслах цитрусовых содержится душистое вещество цитраль, имеющее следующую структурную формулу:



Назовите его по систематической номенклатуре и укажите число возможных геометрических изомеров.

7.9. В листьях фиалок и в огурцах содержится ненасыщенный альдегид нонадиен-2,6-аль. Напишите его структурную формулу. Какие вещества получатся при его озонлизе?

Получение

7.10. Напишите уравнение реакции гидролиза следующих веществ и назовите полученные соединения:

- | | |
|------------------------------|---|
| а) бромистый изопропилен; | д) 1,1-дихлор-2,4-диметилпентан; |
| б) 1,1-дибромбутан; | е) 1,1,4-трибромбутан; |
| в) 3,3-дихлор-2-метилпентан; | ж) $\text{CH}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_9$ |
| г) 2,2-дихлор-3-метилгексан; | з) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ |
| | и) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{NOH}$ |

7.11. Какие оксосоединения (с тем же числом атомов углерода) получатся при окислении следующих соединений:

- | | |
|-------------------------|----------------------------|
| а) изоамилового спирта; | е) 2,4-диметилпентанола-1; |
| б) бутанола-1; | * ж) пропандиола-1,2; |
| в) бутанола-2; | з) пентадиола-2,4; |
| г) 2-метилбутанола-1; | и) 3-метилциклогексанола? |
| д) диэтилкарбинола; | |

Какие окислители можно для этого использовать?

7.12. При окислении каких спиртов (с тем же скелетом) получатся следующие карбонильные соединения:

- | | |
|----------------------------|-------------------------|
| а) 3,3-диметилбутаналь; | д) ацетонилацетон; |
| б) 3,7-диметилоктаналь; | е) 3-метилбутанон-2; |
| в) диизопропилкетон; | * ж) 4-метилпентанон-2? |
| * г) этил-трет-бутилкетон; | |

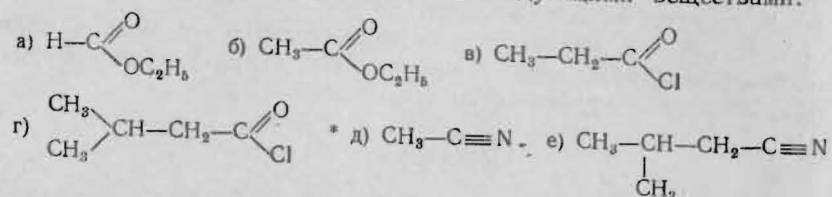
7.13. Кальциевые соли каких карбоновых кислот надо подвергнуть сухой перегонке, чтобы получить следующие карбонильные соединения:

- | | |
|---------------------------|----------------------------|
| а) валериановый альдегид; | * в) дибутилкетон; |
| б) метилизопропилкетон; | г) изопропилизобутилкетон? |

7.14. При пропускании карбоновой кислоты или смеси кислот над катализатором (закись марганца при 300—350° или двуокись тория при 400—450°) образуются карбонильные соединения. Какие вещества получатся в этих условиях из следующих кислот:

- а) валериановой; * г) смеси пропионовой и изо-
 б) капроновой; масляной;
 в) смеси муравьиной и масляной д) смеси уксусной и капроновой³

7.15. Какие карбонильные соединения могут быть получены при взаимодействии метилмагнийиодида со следующими веществами:



7.16. Какие альдегиды можно получить при взаимодействии ортомуравьиного эфира $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ и следующих магнийорганических соединений с последующим гидролизом:

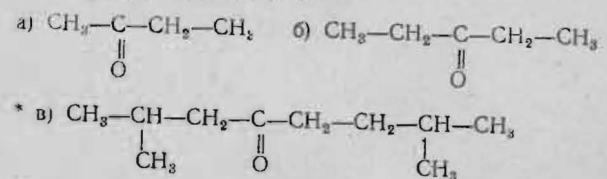
- а) этилмагнийбромид; * в) изобутилмагний хлорид;
 б) изопропилмагнийбромид; г) аллилмагнийхлорид.

Напишите уравнения реакций. Какие могут протекать побочные реакции?

7.17. Какие соединения образуются при гидратации следующих веществ в присутствии ионов ртути (реакция М. Г. Кучерова):

- а) метилацетилен; б) диметилацетилен; в) изобутилацетилен?

7.18. При гидратации каких ацетиленовых углеводородов получают следующие кетоны:



Назовите исходные и конечные вещества.

7.19. Напишите схемы образования метилэтилкетона из следующих веществ:

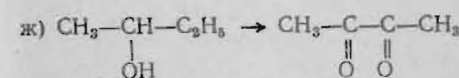
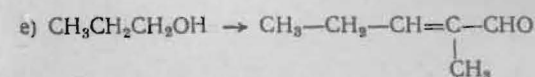
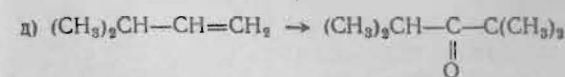
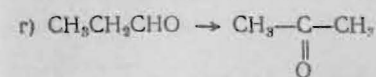
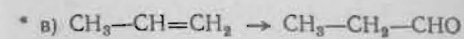
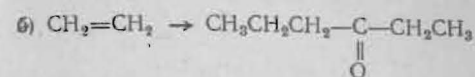
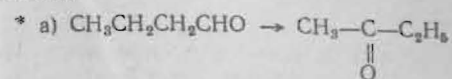
- а) этиловый спирт; в) этилацетилен;
 б) бутиловый спирт; г) метиловый спирт и пропионовый альдегид.

* 7.20. При действии серной кислоты на 2,3-диметилбутандиол-2,3(пинакон) наряду с диеновым углеводородом образуется пинаколин(3,3-диметилбутанон-2). Рассмотрите механизм реакции. Какие ве-

щества получатся в аналогичных условиях из 2,3-диметилпентандиола-2,3?

7.21. Получите пропионовый альдегид и диэтилкетон всеми известными Вам способами.

7.22. Предложите схемы следующих синтезов и укажите условия реакций:



7.23. Из обычных химических реактивов и $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ получите следующие меченые соединения:

- а) 2- ^{14}C -ацетон¹, б) 1,3-ди- ^{14}C -масляный альдегид.

* 7.24. Какое количество пропинового альдегида можно получить при окислении 100 г пропилового спирта, если выход альдегида составляет 90% от теоретического?

* 7.25. Какой объем ацетиленовых углеводородов требуется теоретически для получения 1 кг уксусного альдегида по реакции М. Г. Кучерова?

Свойства

* 7.26. Укажите химические методы, с помощью которых можно сравнить реакционную способность карбонильных групп у следующих соединений: ацетон, диэтилкетон, ацетальдегид, хлораль.

* 7.27. Напишите реакции восстановления до спиртов следующих соединений:

- а) пентанон-2; б) α-метилмасляный альдегид; * в) окись мезитила (4-метилпентен-3-он-2).

¹ Перегонка кальциевой соли невыгодна, так как при этом процессе теряется не менее 50% меченого соединения.

Какой восстановитель надо использовать?

7.28. Напишите реакции пропионового альдегида и метилэтилкетона со следующими веществами:

- а) бисульфит натрия; г) метилмагниийодид;
б) синильная кислота; д) бром;
в) аммиак;

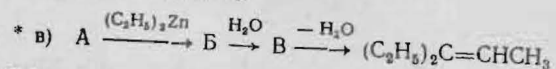
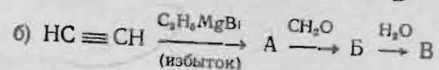
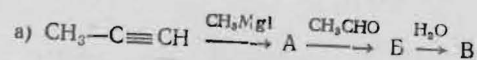
7.29. Какие кислоты можно получить при гидролизе продуктов присоединения синильной кислоты к следующим карбонильным соединениям:

- а) уксусный альдегид; * в) метилэтилкетон;
б) изомаляный альдегид; г) диизопропилкетон.

7.30. Какие соединения образуются при гидролизе продуктов взаимодействия следующих веществ:

- а) пропилмагниийбромида с пропионовым альдегидом;
б) изобутилмагниийбромида с муравьиным альдегидом;
в) этилмагниийбромида с метилэтилкетонном;
г) пентилмагниийхлорида с диэтилкетонном?

7.31. Напишите формулы пропущенных веществ в следующих схемах:



7.32. Из этилмагниийбромида и соответствующей второй компоненты получите:

- а) этиловый спирт; г) втор-бутиловый спирт;
б) пропиловый спирт; д) диметилэтилкарбинол;
* в) *n*-бутиловый спирт; * е) пентанол-3.

7.33. Напишите реакции масляного альдегида и диэтилкетона со следующими веществами:

- а) пятихлористый фосфор; г) семикарбазид;
б) гидроксилламин; д) пентисернистый фосфор;
в) фенилгидразин;

Назовите продукты реакций.

7.34. Напишите реакции гексанона-3 с гидразином

- а) при избытке гидразина;
б) при избытке кетона.

7.35. Получите любым способом 3,3-диметилбутанон-2 и напишите для него реакцию с гидразином. Для образовавшегося гидразона напишите реакцию разложения по Кижнеру.

7.36. Напишите реакции разложения гидразонов следующих карбонильных соединений по Кижнеру:

а) гептанола; б) 2,4-диметилгептанола-3; в) 2-метилоктанола.
7.37. Напишите реакцию диацетила с избытком гидроксилламина. Назовите продукт реакции. Какое он находит применение? Какие геометрические (*син-анти*-) изомеры для него возможны?

7.38. Напишите уравнения реакций масляного альдегида с аммиачным раствором окиси серебра и с реактивом Фелинга (смесь равных объемов 7%-ного раствора CuSO_4 и 34,6%-ного виннокислого калия-натрия в 10%-ном растворе NaOH).

7.39. Напишите реакции окисления следующих веществ хромовой кислотой:

- а) пропионового альдегида; д) дипропилкетона;
б) формальдегида; * е) пропил-*трет*-бутилкетона;
* в) метилэтилкетона; ж) циклогексанона.
г) этилизопропилкетона;

* 7.40. При окислении кетона получена смесь уксусной, пропионовой, изомаляной и изовалериановой кислот. Какова структура кетона?

7.41. Напишите схему действия азотистой кислоты на ацетон и метилэтилкетон. Продукты реакции подвергните гидролизу.

7.42. Предложите 3 способа превращения бутанола-2 в диацетил.

7.43. Альдольная конденсация катализируется как кислотами, так и щелочами. Дайте схему механизма реакции для обоих случаев.

7.44. Напишите схему альдольной конденсации (если она возможна) для следующих соединений:

- а) уксусный альдегид; д) триметилуксусный альдегид;
б) пропионовый альдегид; е) ацетон;
в) масляный альдегид; ж) метилэтилкетон;
г) изомаляный альдегид; з) циклогексанон.

Какие вещества образуются из этих соединений в результате кротоновой конденсации (если она возможна)?

7.45. Напишите схему альдольной и кротоновой конденсации для смеси

- а) формальдегида с ацетоном;
б) формальдегида с пропионовым альдегидом.

7.46. С помощью каких реакций можно отличить ацетон от пропионового альдегида?

7.47. При помощи каких реакций можно разделить смесь, состоящую из *n*-бутилового спирта, масляной кислоты и масляного альдегида?

7.48. Какие вещества получают при действии хлора на:

- а) диэтилкетон; б) этиловый спирт?

7.49. Какими химическими реакциями можно обнаружить а) ацетон в воде; б) уксусный альдегид в ацетоне?

7.50. Какое сходство и различие в свойствах карбонильной группы у изовалерианового альдегида и гексанона-2?

7.51. Как различить с помощью химических реакций следующие вещества:

- а) ацетальдегид и диметиловый эфир;
 б) изобутиловый спирт и пентанон-3;
 в) пентанон-2 и пентанон-3;
 г) бутанол-2, бутанон-2 и бутаналь?

7.52. Как из изомасляного альдегида получить изобутиронитрил?

7.53. Как получить следующие производные оксосоединений:

- а) $C_2H_5CH(OCH_3)_2$ * б) $CH_3C(OC_2H_5)_2CH_3$
 в) $C_2H_5C(=S)CH_3$ * г) $CH_2=C(CH_3)N(C_2H_5)_2$

7.54. Напишите схемы получения а) иодоформа из ацетона; б) ацетона из метилового спирта; в) ацетона из *n*-пропилового спирта; г) уксусного альдегида из метилового спирта; д) диизобутилкетона из 2-метилбутанола

7.55. Исходя из этилового спирта, получите:

- а) хлораль; в) диизобутилкетон;
 б) метилэтилкетон; г) акролеин.

7.56. Исходя из ацетилен, получите:

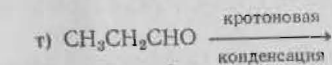
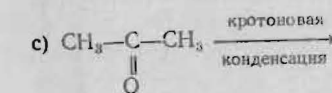
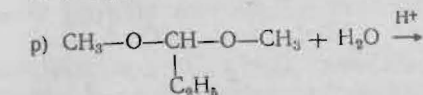
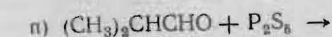
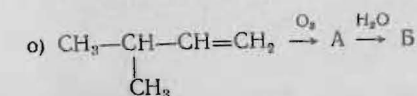
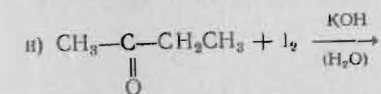
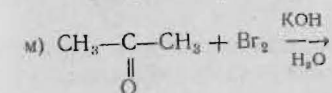
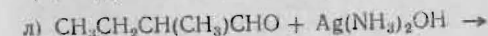
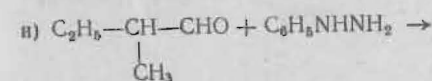
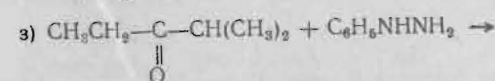
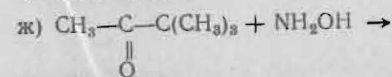
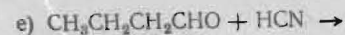
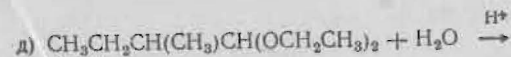
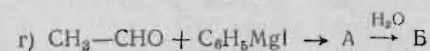
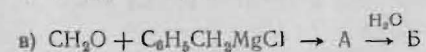
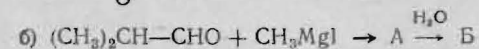
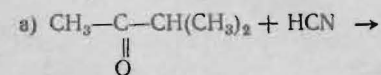
- а) ацетон; в) ацетилацетон;
 б) метилэтилкетон; г) метилвинилкетон.

7.57. При действии сильных кислот на кетоксимы происходит перегруппировка с образованием замещенных амидов (перегруппировка Бекмана). Рассмотрите механизм реакции. Почему необходима сильная кислота? Почему нельзя пользоваться разбавленными водными растворами сильных кислот?

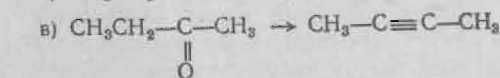
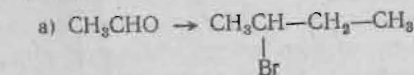
7.58. Какие амиды получатся при бекмановской перегруппировке следующих соединений:

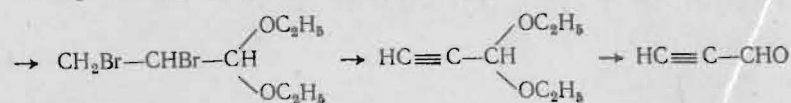
- а) диэтилкетоксим; в) *анти*-оксим пентанона-2;
 б) *син*-оксим пентанона-2; * г) оксим циклопентанона?

7.59. Напишите уравнения следующих реакций и укажите условия протекания процесса. Назовите исходные и конечные вещества. Есть ли у них стереоизомеры?

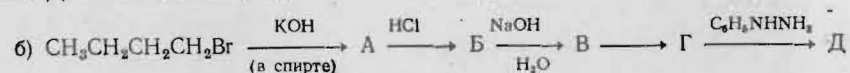
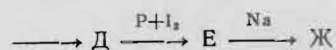
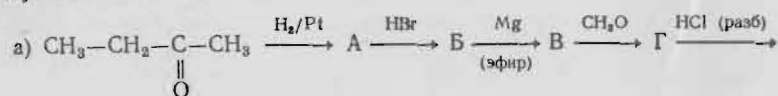


7.60. Как осуществить следующие превращения (укажите реагент и условия реакции):

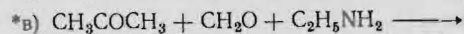
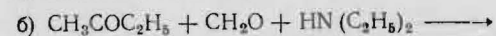
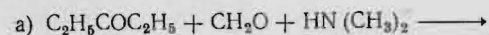




7.61. Напишите формулы промежуточных и конечных веществ в следующих схемах:



7.62. Ацетон при взаимодействии с формальдегидом и диметиламином в кислых средах образует соль 4-диметиламинобутанона-2 (реакция Манниха). Напишите структуры получающихся веществ в следующих реакциях:



7.63. Установите структурную формулу вещества, имеющего состав $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, если оно восстанавливает реактив Фелинга, дает реакцию серебряного зеркала, а при действии пятихлористого фосфора образует соединение $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$.

7.64. При гидролизе вещества состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{ClBr}$ получено соединение с тем же углеродным скелетом, не дающее положительной пробы на галоген по Бейльштейну, присоединяющее бисульфит натрия с образованием кристаллического вещества, но не восстанавливающего аммиачный раствор окиси серебра.

7.65. Установите строение вещества состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, если известно, что оно

а) дает бисульфитное соединение, реагирует с гидросиламином, дает реакцию серебряного зеркала и окисляется в изомасляную кислоту;

б) образует оксим и фенилгидразон, а при окислении в качестве основного продукта дает уксусную кислоту.

* 7.66. Продукт окисления соединения $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ имеет состав $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, реагирует с фенилгидразином и дает положительную иодоформенную реакцию. Исходное вещество $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ можно также дегидратировать серной кислотой до углеводорода C_5H_{10} , который при окислении образует ацетон. Каково строение этого соединения?

* 7.67. Вещество $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ образует диоксим, дает положительную иодоформенную реакцию, положительную бисульфитную реакцию и может быть восстановлено в *n*-пентан. Каково его строение?

7.68. Определите строение вещества $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$, если оно образует оксим, не дает реакции серебряного зеркала и присоединяет водород, образуя соединение $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$. Последнее соединение при нагревании с серной кислотой образует непредельный углеводород C_7H_{14} , который при окислении дает смесь пропионовой и масляной кислот.

7.69. При окислении спирта с брутто-формулой $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$ вначале образуется кетон $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$. Дальнейшее окисление кетона дает смесь кислот — уксусной, пропионовой, масляной и валериановой. Какова структура исходного спирта?

7.70. При окислении этиленового углеводорода C_8H_{16} единственным продуктом оказалось вещество $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, не дающее реакции серебряного зеркала и не восстанавливающее реактив Фелинга. Дальнейшее окисление вещества $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ дает смесь уксусной и пропионовой кислот и CO_2 . Установите структурную формулу исходного углеводорода.

* 7.71. При окислении вещества, имеющего состав $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, образуется соединение $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, которое взаимодействует с фенилгидразином, но не дает реакции серебряного зеркала. Продукт дегидратации исходного вещества при окислении образует метилэтилкетон и уксусную кислоту. Установите строение вещества.

8. ОДНООСНОВНЫЕ НАСЫЩЕННЫЕ (ПРЕДЕЛЬНЫЕ) КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Строение и названия

8.1. Напишите структурные формулы следующих кислот:

- | | |
|----------------------|--|
| а) пропионовая; | ж) стеариновая; |
| б) масляная; | з) α -бромпропионовая; |
| в) изомасляная; | * и) α, β -дихлормасляная; |
| г) изовалериановая; | к) 2,2-диметилгептановая; |
| д) капроновая; | * л) 2,3-диметилоктановая; |
| е) триметилуксусная; | м) α, β -диметилвалериановая. |

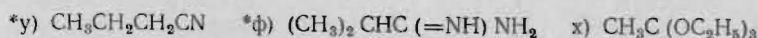
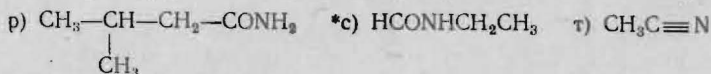
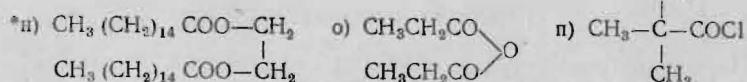
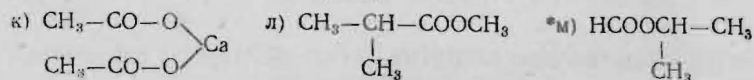
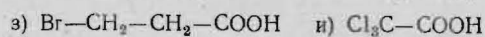
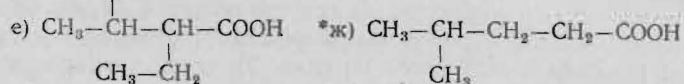
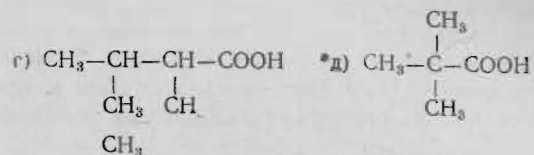
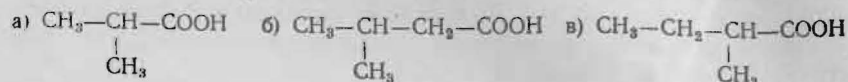
8.2. Напишите структурные формулы следующих производных кислот:

- | | |
|---------------------------------------|--|
| а) изовалерат кальция; | * к) трифторуксусный ангидрид; |
| б) валериановокислый натрий; | * л) ангидрид пивалиновой кислоты; |
| в) метиловый эфир капроновой кислоты; | м) хлористый бутирил; |
| г) этилформиат; | н) бромангидрид валериановой кислоты; |
| д) метилпальмитат; | о) формамид; |
| * е) изобутилбутират; | * п) <i>N</i> -метилформамид; |
| * ж) винилацетат; | р) амид 3,3-диметилгексадекановой кислоты; |
| з) глицеринтрипальмитат; | |
| и) пропионовый ангидрид; | |

- е) пропионитрил;
т) изовалеронитрил;
у) капронитрил;
ф) пропилицианид;

- х) гидразид триметилуксусной кислоты;
ц) ортомуравьиный эфир;
ч) ацетамидин.

8.3. Назовите следующие соединения:

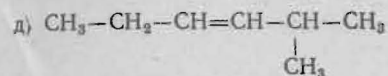
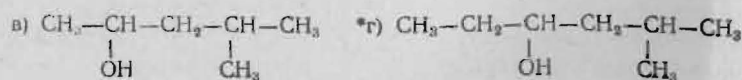
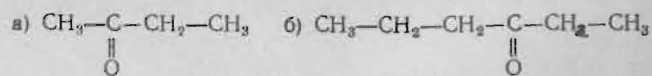


8.4. Напишите структурные формулы всех изомерных а) монохлормасляных кислот; б) монобромвалериановых кислот. Назовите их.

Получение

8.5. Назовите кислоты (с тем же числом атомов углерода), получающиеся при окислении следующих веществ: а) изобутилового спирта; б) *n*-гексилового спирта; в) 3-метилбутанала; г) 2-хлорпентанала.

8.6. Назовите кислоты, образующиеся при окислительном расщеплении следующих соединений:



8.7. Назовите первичные спирты, из которых при окислении получают следующие кислоты (с тем же углеродным скелетом):

- а) изомасляная; г) 2-метилгексановая;
б) изовалериановая; д) β-хлорпропионовая;
в) триметилуксусная; е) пальмитиновая.

8.8. Назовите спирты, при окислении которых образуются смеси следующих кислот:

- * а) уксусная и пропионовая;
б) уксусная и изомасляная;
в) уксусная, пропионовая, масляная и изомасляная.

8.9. Какие вещества получают при гидролизе следующих соединений:

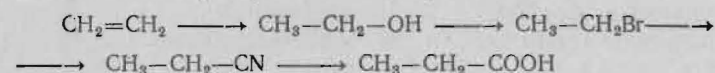
- а) этилформиат; г) пропионитрил;
б) изоамилацетат; * д) бутилицианид?
* в) тристеарин;

8.10. Назовите вещества, получающиеся при гидролизе следующих соединений:

- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ б) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}(\text{CH}_3)_2$
в) $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ г) $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$ д) $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

Какие кислоты получатся при окислении спиртов, образовавшихся после гидролиза?

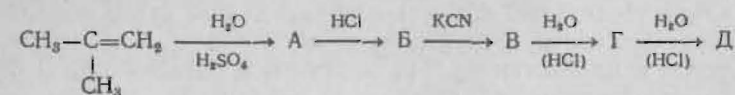
8.11. С помощью каких реагентов и в каких условиях можно осуществить следующую цепь превращений:



8.12. Какие кислоты можно получить действием двуокиси углерода на следующие магнийорганические соединения (с последующим гидролизом):

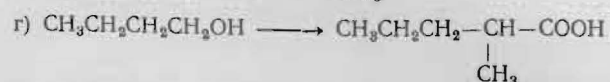
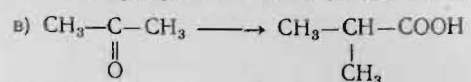
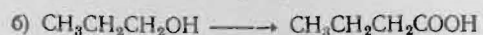
- а) пропилмагнийбромид; в) изоамилмагнийиодид;
б) изобутилмагнийхлорид; г) аллилмагнийхлорид?

8.13. Напишите структурные формулы соединений в следующей цепи превращений:



8.14. Получите масляную кислоту, используя следующие исходные вещества: а) хлористый пропилен (двумя способами); б) этиловый спирт; в) уксусный альдегид.

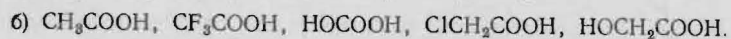
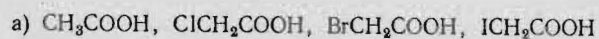
8.15. Предложите схемы следующих синтезов:



8.16. Используя малоновый эфир в качестве исходного соединения, синтезируйте следующие кислоты: а) пропионовую; б) валериановую; в) изокапроновую (γ -метилвалериановую).

Свойства

8.17. Расположите следующие кислоты в порядке увеличения их силы:



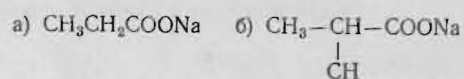
8.18. Почему группа CH_2 более реакционноспособна (конденсация с альдегидами) в CH_3OCH_2COOR , чем в CH_3COOR ?

8.19. Какие вещества получатся из масляной кислоты при действии следующих реагентов:

- | | |
|--|--|
| а) хлор (фотохимически); | д) муравьиная кислота (300° , MnO); |
| * б) иодистоводородная кислота (нагревание); | е) аммиак (на холоду и при нагревании); |
| в) треххлористый фосфор; | * ж) метилмагниййодид; |
| * г) этиленгликоль (протонный катализ); | * з) диазометан? |

8.20. Напишите действие брома в присутствии PBr_3 на следующие кислоты: а) пропионовую; б) изомасляную; в) изовалериановую.

8.21. Напишите уравнения реакций, которые протекают при нагревании следующих солей с едким натром:



8.22. Какие соединения должны получиться при сухой перегонке смеси кальциевых солей следующих кислот:

а) уксусной и изомасляной; * б) масляной и муравьиной; в) пропионовой и изовалериановой?

* 8.23. Для нейтрализации 0,3 г одноосновной карбоновой кислоты потребовалось 10 мл 0,5 н. раствора щелочи. Вычислите молекулярный вес этой кислоты и напишите ее формулу.

8.24. Вычислите процентное содержание уксусной кислоты в воде, если для титрования 1 г раствора израсходовали 20 мл 0,5 н. раствора едкого натра.

8.25. Напишите для пропионовой кислоты уравнения реакций а) с трехбромистым фосфором; б) с хлористым тионилом.

8.26. Исходя из бутилбутирата, получите бромангидрид α -броммасляной кислоты.

8.27. Получите хлорангидрид изомасляной кислоты из изобутилового спирта и неорганических реагентов.

8.28. Предложите схему получения пропионowego ангидрида, исходя из этилового спирта.

8.29. С помощью каких реакций можно изопропилэтилен превратить в хлорангидрид изомасляной кислоты?

8.30. Из бутилового спирта получите хлористый бутирил и нагрейте его с ацетатом натрия. Напишите уравнения реакций.

8.31. Напишите реакции получения ангидрида и хлорангидрида изомасляной кислоты всеми известными Вам способами.

8.32. Напишите уравнения реакций уксусного ангидрида со следующими соединениями: а) пропиловым спиртом; б) этиламиноом; в) диметиламиноом.

8.33. Какие соединения образуются при взаимодействии бутирилхлорида с вторичным бутиловым спиртом?

8.34. Напишите уравнения реакций изоамилового спирта со следующими веществами: а) пропионовым ангидридом; б) хлористым ацетилом; в) бутирилбутиратом. Укажите условия.

* 8.35. Из 50 г уксусной кислоты получили 45 г хлористого ацетила. Вычислите его выход в процентах. Какие реагенты можно использовать для этой реакции?

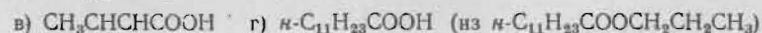
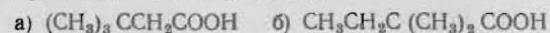
8.36. Расположите в ряд по увеличению скорости этерификации уксусной кислоты следующие спирты: *трет*-бутиловый, изобутиловый, пропиловый, метиловый.

8.37. Расположите в ряд по увеличению скорости образования сложного эфира с этиловым спиртом следующие кислоты: изомасляная, *н*-масляная, триметилуксусная, муравьиная. Назовите эти эфиры.

* 8.38. Получите любым способом изовалериановую кислоту и напишите для нее реакцию с пропиловым спиртом в присутствии серной кислоты. Какие побочные процессы при этом протекают?

8.39. Как получить а) этиловый эфир ортомуравьиной кислоты; * б) этиловый эфир ортоуксусной кислоты.

* 8.40. Предложите методы получения метиловых эфиров в одну стадию для каждой из следующих кислот (если требуется катализатор, укажите какой именно):



8.41. В состав ананасной и других фруктовых эссенций входит изоамиловый эфир изовалериановой кислоты. Синтезируйте его, исходя из изоамилового спирта и неорганических реагентов.

8.42. Какие насыщенные и ненасыщенные кислоты входят в состав жиров? Напишите структурные формулы глицеридов стеариновой и олеиновой кислоты. Обратите внимание на возможность цис-транс-изомерии.

* 8.43. Получите этилацетат, используя в качестве исходного вещества ацетилен.

8.44. Напишите уравнения реакций этилацетата со следующими веществами:

- водный раствор едкого кали;
- водный раствор аммиака;
- 2 моль этилмагнийбромида.

Назовите продукты реакций.

8.45. Какие спирты образуются при восстановлении следующих сложных эфиров:

- этиловый эфир капроновой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOC}_2\text{H}_5$
- этиловый эфир каприловой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOC}_2\text{H}_5$
- этиловый эфир каприновой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOC}_2\text{H}_5$

Дайте этим спиртам систематические названия.

8.46. При нагревании этилацетата в присутствии этилата натрия получается ацетоуксусный эфир (конденсация Клайзена). Что получится в этих же условиях из следующих сложных эфиров: а) этилпропионат; б) метиловый эфир изовалериановой кислоты; в) изопропиловый эфир масляной кислоты?

8.47. Какие соединения образуются при нагревании с водным раствором едкого кали:

- смеси этилового и изоамилового эфиров уксусной кислоты;
- смеси этилбутирата и этилформиата.

Как протекает реакция для тех же смесей, если заменить едкое кали на безводный этилат калия?

8.48. С помощью каких химических реакций можно различить метилформиат и метилацетат?

8.49. Как химическим способом отличить растительное масло (например, подсолнечное, льняное, конопляное) от минерального (машинного, трансформаторного, веретенного, солярового)?

* 8.50. Какое количество кислоты и спирта требуется для получения 150 г изовалерианоизоамилового эфира (яблочной эссенции), если его выход составляет 80% от теоретического?

* 8.51. Какое количество жира понадобится для получения 58,8 г глицерина, если принять, что жир представляет собой чистый триолеин, и что при омылении удалось расщепить только 85% жира?

* 8.52. Какое соединение получится, если на изомасляную кислоту подействовать треххлористым фосфором и полученное соединение обработать аммиаком?

8.53. Какие соединения образуются, если валериановую кислоту нагревать с метиловым спиртом в присутствии серной кислоты, а затем с аммиаком?

8.54. Пользуясь K^{14}CN , получите $\text{CH}_3^{14}\text{CONH}_2$.

8.55. Исходя из метилового спирта $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$ получите ацетамид $^{14}\text{CH}_3\text{CONH}_2$ и $\text{CH}_3^{14}\text{CONH}_2$.

8.56. Исходя из пропилена, получите амид изомасляной кислоты.

8.57. Получите амид триметилуксусной (пивалиновой) кислоты, исходя из изобутилового спирта.

8.58. Исходя из пропилового спирта, синтезируйте нитрил масляной кислоты.

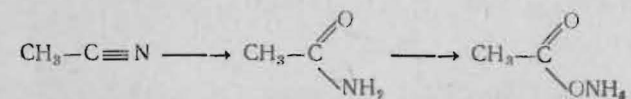
8.59. Напишите реакции получения ацетамида всеми известными Вам способами.

8.60. Какие соединения получают при нагревании пропилонамида с водным раствором едкого натра? Напишите схему реакции, принимая во внимание промежуточное образование продукта присоединения одной молекулы воды.

8.61. Напишите все вещества, которые образуются при нагревании амида масляной кислоты: а) с водным раствором едкого натра; б) с разбавленной серной кислотой.

* 8.62. Какое соединение образуется, если на амид изомасляной кислоты подействовать бромом и щелочью, а на полученное при этом вещество уксусным ангидридом? Напишите уравнения реакций.

8.63. В каких условиях осуществляются следующие превращения:

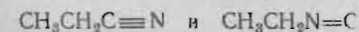


Как провести обратные превращения?

8.64. Напишите уравнения реакций амида пропионовой кислоты со следующими веществами:

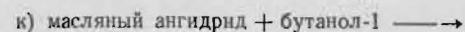
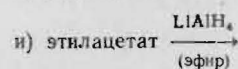
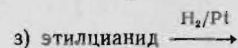
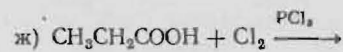
- водой;
- азотистой кислотой;
- иодистым метилом;
- смесью брома и щелочи;
- фосфорным ангидридом.

8.65. С помощью каких реакций можно различить



8.66. Напишите уравнения следующих реакций:

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{Cl}_2 \longrightarrow$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl} + \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2 \longrightarrow$
- $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_5 \longrightarrow$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{SOCl}_2 \longrightarrow$
- $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \longrightarrow$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{PBr}_3 \longrightarrow$



Назовите продукты реакции. Какие из них имеют стереоизомеры?

8.67. Как реагирует вода со следующими соединениями:

- диметиламид масляной кислоты;
- пропионитрил;
- моноклоруксусная кислота;
- изоамилацетат?

Напишите уравнения, укажите условия, назовите образующиеся вещества.

* 8.68. Предложите метод выделения *n*-масляной кислоты из смеси ее с *n*-амиловым спиртом, *n*-амилхлоридом и этиловым эфиром *n*-валериановой кислоты.

* 8.69. Как экспериментальным путем можно различить следующие изомерные кислоты:

- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$
- $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
- $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$

8.70. Как различить с помощью химических реакций следующие вещества:

- изоамиловый спирт, метилэтилкетон и бутилпропионат;
- винилацетилен и ацетонитрил;
- ацетон и этиловый эфир пропионовой кислоты;
- изобутирилхлорид и *втор*-хлористый бутил;
- масляный альдегид и метиловый эфир хлоруксусной кислоты;
- этилформиат и хлороформ;
- диоксан и бутилпропионат?

Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся соединения.

8.71. Сравните хлористый ацетил, бромистый ацетил, уксусный ангидрид и кетен. Который из них является более сильным электрофильным агентом (например, в реакции с этанолом)?

8.72. Какими химическими методами можно различить следующие соединения:

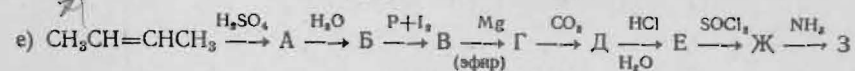
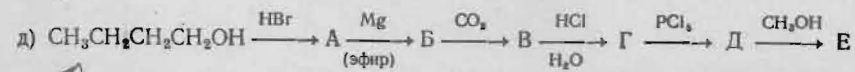
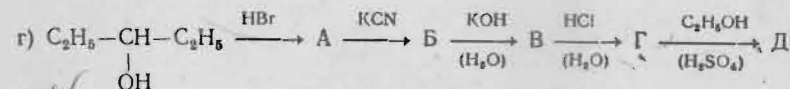
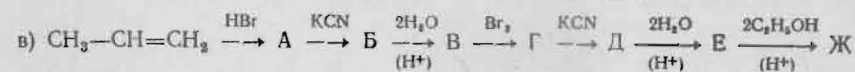
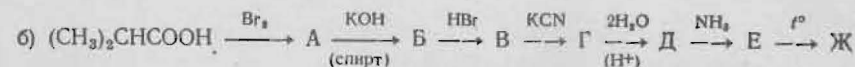
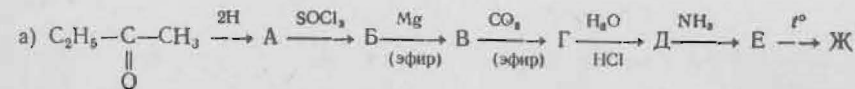
- $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCN}(\text{CH}_3)_2$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$
- CH_3COONa и $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$

8.73. Какими химическими реакциями можно обнаружить муравьиную кислоту в ацетоне?

* 8.74. Окислите бутен-2 концентрированным раствором перманганата калия, полученное вещество обработайте гидроокисью кальция

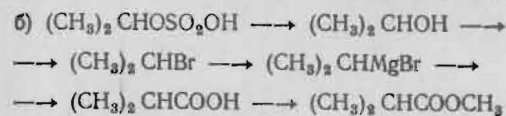
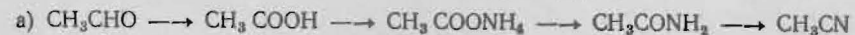
и водным раствором аммиака. Продукты двух последних реакций подвергните нагреванию.

8.75. Напишите формулы промежуточных и конечных веществ в следующих схемах превращений:

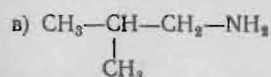
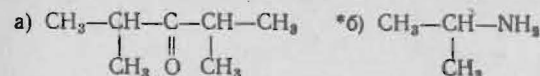


* 8.76. Какие соединения образуются, если на энантиомерную кислоту $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ действовать последовательно пятихлористым фосфором, этиловым спиртом, металлическим натрием в избытке этилового спирта, водой и уксусным ангидридом?

8.77. Как осуществить следующие превращения:



8.78. Как, исходя из изомасляной кислоты, получить следующие соединения:

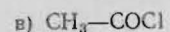
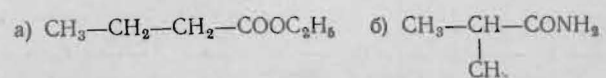


8.79. Получите изопропилуксусную кислоту, исходя из изокапроновой кислоты.

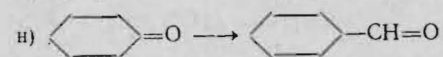
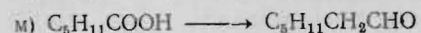
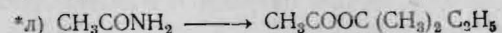
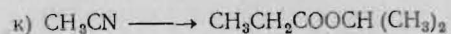
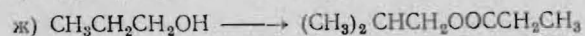
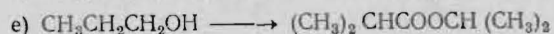
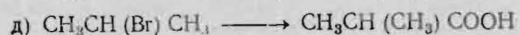
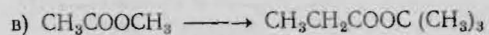
8.80. Предложите способ получения *N*-этилацетамида из вторичного бутилового спирта.

8.81. Исходя из изобутилена, синтезируйте амид триметилуксусной кислоты.

8.82. Исходя из ацетилен и неорганических реагентов, получите следующие соединения:



8.83. Предложите схемы следующих синтезов (укажите условия реакций; назовите исходные, промежуточные и конечные вещества):



8.84. Какие свойства отличают муравьиную кислоту от других органических кислот?

8.85. При помощи каких реакций можно обнаружить в органических веществах следующие функциональные группы: гидроксильную, альдегидную, кетонную, карбоксильную?

8.86. Напишите схемы следующих синтезов, используя только неорганические реагенты:

- а) этиловый спирт \rightarrow хлорангидрид β -хлормасляной кислоты;
б) этиловый спирт \rightarrow этиловый эфир α -хлорпропионовой кислоты;
в) пропиловый спирт \rightarrow изопропиловый эфир изомаляной кислоты.

8.87. Из обычных химических реактивов и меченого $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ синтезируйте следующие меченые соединения: а) $\text{CH}_3^{14}\text{COOH}$
б) $\text{CH}_3\text{CH}_2^{14}\text{CN}$.

8.88. Используя K^{14}CN в качестве источника меченого углерода, синтезируйте $\text{CH}_3^{14}\text{CH}_2\text{CH}_3$.

8.89. Напишите структурную формулу вещества, имеющего состав $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, если водный раствор его имеет кислую реакцию, а при нагревании его натриевой соли со щелочью образуется этан.

8.90. Какое строение может иметь кислота $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, если при прокаливании ее натриевой соли с едким натром образуется пропан.

8.91. При выращивании культуры *Mycobacterium segoformans* на питательной среде, содержащей *n*-гексадекан, образуется значительное количество вещества состава $\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{O}_2$. При нагревании этого вещества с раствором щелочи образуется соль пальмитиновой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ и предельный спирт. В результате окисления этот спирт может быть превращен в пальмитиновую кислоту. Установите на основании этих данных строение спирта и исходного соединения.

* 8.92. При внесении в растения меченой двуокиси углерода выделена β -оксимасляная кислота, содержащая изотопные атомы. Как определить, какой из атомов меченый?

* 8.93. Имеются два вещества состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Одно из них легко реагирует с карбонатом натрия, выделяя двуокись углерода. Второе не реагирует с карбонатом натрия, но при нагревании с водным раствором едкого натра образует этиловый спирт. Какое строение могут иметь эти соединения?

* 8.94. Установите строение кислоты с общей формулой $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$. Эта кислота может быть получена из соединения состава $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, реагирующего с металлическим натрием, а при окислении образующего в качестве промежуточного продукта кетона с общей формулой $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$. При дальнейшем окислении этого кетона образуются преимущественно ацетон и пропионовая кислота.

* 8.95. Установите строение вещества, имеющего элементарный состав $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$. Вещество под действием азотистой кислоты превращается в кислоту $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ с выделением азота, а при кипячении с минеральными кислотами или щелочами дает ту же кислоту $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ и аммиак.

9. ДВУХОСНОВНЫЕ НАСЫЩЕННЫЕ (ПРЕДЕЛЬНЫЕ) КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Строение и названия

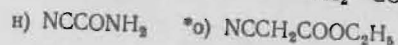
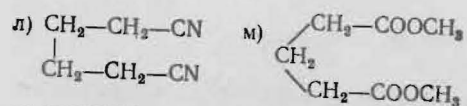
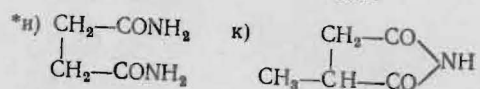
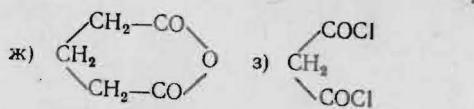
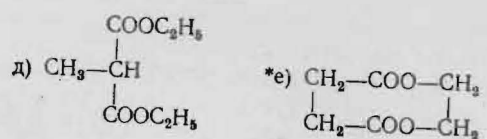
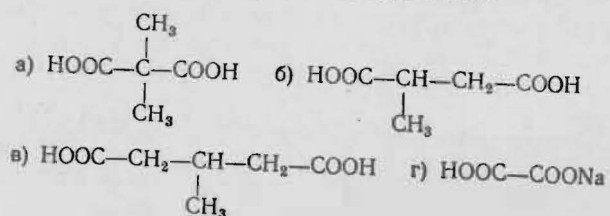
9.1. Напишите структурные формулы следующих кислот и их производных:

- | | |
|-----------------------------|---------------------------------------|
| а) щавелевая кислота; | д) глутаровая кислота; |
| б) метилмалоновая кислота; | е) α -метилглутаровая кислота; |
| в) диэтилмалоновая кислота; | ж) адипиновая кислота; |
| г) метилянтарная кислота; | з) β -хлорадипиновая кислота; |

- * и) бензилмалоновая кислота;
- к) 2,3-диметилянтарная кислота;
- л) гександиовая-1,6 кислота;
- м) оксалат кальция;
- н) кислый янтарнокислый натрий;
- о) моноэтиловый эфир щавелевой кислоты;
- п) диэтиловый эфир этилмалоновой кислоты;

- р) ангидрид янтарной кислоты;
- с) сукцинилхлорид;
- т) диамид глутаровой кислоты;
- * у) сукцинимид;
- ф) динитрил малоновой кислоты;
- * х) дигидразид глутаровой кислоты;
- ц) 1,2,3-бутантрикарбоновая кислота;
- ч) пентаметилендикарбоновая кислота.

9.2. Назовите следующие соединения:



9.3. Напишите структурные формулы изомерных предельных двухосновных кислот, содержащих четыре и пять атомов углерода.

Получение

9.4. Какие двухосновные кислоты получатся при окислении следующих соединений:

- а) пропандиол-1,3;
- б) бутандиол-1,4;
- в) 3-этилпентандиол-1,5;
- г) γ -оксимасляная кислота;
- д) 3-метилгексадиен-1,5;
- е) циклогексанон?

9.5. Гидролизом соответствующих динитрилов получите следующие кислоты:

- а) щавелевую;
- б) янтарную;
- в) метилмалоновую;
- г) α , β -диметилглутаровую.

Назовите исходные вещества.

* 9.6. Какая кислота получится, если 3,4-дибром-2-метилбутан нагреть с избытком цианистого калия и образовавшееся соединение нагреть с концентрированной соляной кислотой?

9.7. Исходя из уксусной кислоты, синтезируйте диэтиловый эфир малоновой кислоты.

9.8. Синтезируйте янтарную кислоту, исходя из а) этилена; б) акрилонитрила $\text{CH}_2=\text{CHCN}$; в) гександиола-1,6.

Свойства

9.9. Расположите в порядке увеличения кислотности следующие кислоты: уксусную, щавелевую и муравьиную.

9.10. Что происходит при нагревании следующих двухосновных кислот:

- а) щавелевая;
- б) малоновая;
- в) янтарная;
- г) адипиновая;
- д) метилмалоновая;
- е) этилянтарная?

9.11. Как реагирует вода со следующими соединениями: а) сукцинимид; б) янтарный ангидрид; в) малоновый эфир. Напишите уравнения, укажите условия, назовите образующиеся вещества.

9.12. Как действуют на малоновый эфир следующие реагенты:

- а) бром;
- б) азотистая кислота;
- в) кислотный гидролиз при нагревании;
- г) этилат натрия;
- * д) формальдегид;
- е) бензальдегид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$?

9.13. При действии иодистого метилена на натриймалоновый эфир образуется эфир тетракарбоновой кислоты, при омылении и декарбокислировании которого получается двухосновная кислота. Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся соединения.

9.14. Напишите реакцию конденсации натриймалонового эфира с этиловым эфиром бромуксусной кислоты. Полученное соединение подвергните гидролизу с последующим нагреванием.

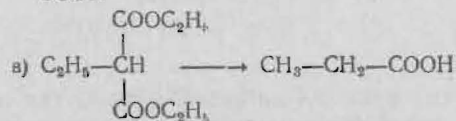
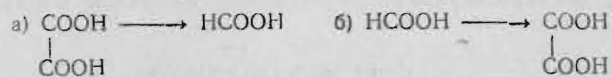
9.15. Исходя из малонового эфира, получите следующие кислоты:

- а) масляную;
- б) валериановую;
- в) диметилуксусную;
- г) метилэтилуксусную;
- д) янтарную;
- е) глутаровую;
- ж) адипиновую.

9.16. Получите адипиновую кислоту, исходя из янтарной.

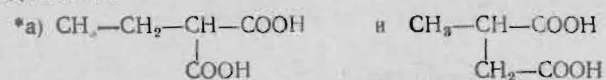
* 9.17. С помощью каких реакций можно малоновую кислоту превратить в сукцинимид?

9.18. Как осуществить следующие превращения:



9.19. Исходя из меченого K^{14}CN и обычных химических реактивов, предложите синтез $\text{C}_2\text{H}_5\text{OO}^{14}\text{CCH}_2\text{CH}_2^{14}\text{COOC}_2\text{H}_5$.

9.20. Как на основании химических свойств различить следующие соединения:



9.21. Напишите уравнения реакций и назовите соединения, образующиеся при взаимодействии следующих веществ:

- а) щавелевая кислота и этиловый спирт;
б) янтарная кислота и изопропиловый спирт;
в) щавелевокислый серебро и иодистый бутил;
г) этиленгликоль и янтарная кислота.

Укажите условия реакции.

9.22. Какими химическими реакциями можно обнаружить щавелевую кислоту в адипиновой?

* 9.23. Вещество с брутто-формулой $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ обладает кислыми свойствами, с этиловым спиртом в присутствии серной кислоты образует соединение $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$, а при нагревании выделяет CO_2 и образует соединение $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, имеющее кислый характер. Какова структурная формула исходного соединения?

9.24. Соединение с брутто-формулой $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ при нагревании с раствором едкого натра дает метиловый спирт и вещество $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2$. Последнее вещество при подкислении выделяет кислоту $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, которая при нагревании дает CO_2 и пропионовую кислоту. Определите строение исходного соединения.

10. НЕНАСЫЩЕННЫЕ (НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ) ОДНО- И ДВУХОСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Строение и названия

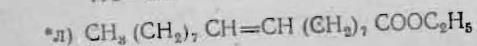
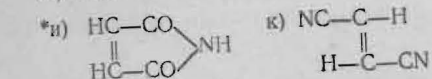
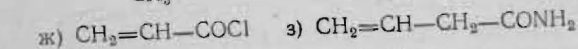
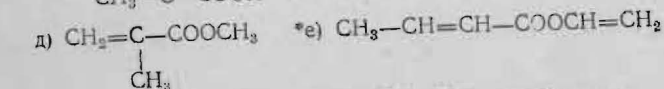
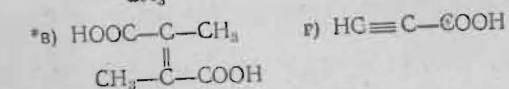
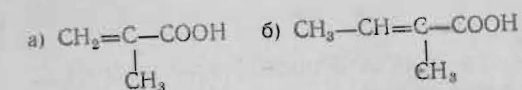
10.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) акриловая кислота; * в) метакриловая кислота;
б) кротоновая кислота; * г) аллилуксусная кислота;

- д) β-хлоркротоновая кислота;
е) олеиновая кислота;
ж) ацетилендикарбоновая кислота;
* з) диметилмалеиновая кислота;
и) этилфумаровая кислота;
к) аллилмалеиновая кислота;

- л) олеат натрия;
* м) диметилфумарат;
н) этилакрилат;
о) метилметакрилат;
* п) триолеин;
р) хлорангидрид кротоновой кислоты;
с) малеиновый ангидрид;
т) кротонамид;
у) акрилонитрил.

Обратите внимание на *цис-транс*-изомерию.
10.2. Назовите следующие соединения:



10.3. Напишите структурные формулы всех возможных изомерных одноосновных кислот этиленового ряда общей формулы $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$. Для соединений, у которых это возможно, напишите формулы геометрических изомеров.

10.4. Напишите структурные формулы непредельных дикарбоновых кислот с общей формулой $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ (со стереоизомерами).

Получение

10.5. Напишите структурные формулы и назовите вещества, образующиеся при действии спиртового раствора щелочи на следующие кислоты: а) β-хлорпропионовая кислота; *б) γ-броммасляная кислота; *в) α, α'-доброянтарная кислота.

10.6. Из какой бромзамещенной предельной кислоты можно получить метакриловую кислоту? Напишите уравнение реакции.

10.7. Цитронелловая кислота (3,7-диметилноктен-2-овая кислота) получается окислением соответствующего ей альдегида цитронеллала,

входящего в состав лимонного и эвкалиптового масла. Напишите структурные формулы альдегида и кислоты.

10.8. Гераневая кислота (3,7-диметилноктадиен-2,6-овая кислота) получается при окислении альдегида цитраля, главной составной части лимонного масла. Напишите структурные формулы альдегида и кислоты. Могут ли они иметь *цис-транс*-изомеры.

10.9. Напишите уравнения последовательных реакций: присоединения 1 моль бромистого водорода, взаимодействия с цианистым калием и гидролиза со следующими соединениями: а) дивинил; б) гексадиен-1,4; в) 2,3-диметилбутадиен-1,3.

Назовите полученные соединения и отметьте те из них, для которых возможны геометрические изомеры.

10.10. Синтезируйте непредельные кислоты путем карбоксилирования магнийорганических соединений, полученных из следующих веществ: а) хлористый аллил; б) 4-бромбутен-1; в) 5-иод-4-метилпентен-1; г) 5-бром-3-этилпентен-1.

10.11. Из малонового эфира получите кротоновую кислоту.

10.12. С помощью каких реакций можно превратить этиловый спирт в кротоновую кислоту?

10.13. Напишите схему получения метакриловой кислоты из изомаляной.

10.14. Исходя из ацетилен, получите акрилонитрил и метиловый эфир акриловой кислоты.

10.15. Получите акриловую кислоту из: а) пропилового спирта; б) этилена (через окись этилена и через этиленхлоргидрин).

10.16. Используя циангидринный синтез получите метилметакрилат из ацетальдегида.

Свойства

10.17. Напишите реакции кротоновой кислоты со следующими веществами:

- | | |
|--|-----------------------|
| а) раствор едкого натра при комнатной температуре; | г) перманганат калия; |
| б) хлор; | д) аммиак; |
| в) хлористый водород; | е) хлористый тионил. |

10.18. Напишите уравнения реакций присоединения хлора к следующим соединениям: а) малеиновая кислота; б) диэтиловый эфир фумаровой кислоты.

10.19. При взаимодействии хлорангидрида акриловой кислоты с этиловым спиртом образуется этиловый эфир β-хлорпропионовой кислоты. Предложите объяснение этой реакции.

10.20. Исходя из олеиновой кислоты, получите стеароловую кислоту $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$.

10.21. Рассмотрите присоединение бромистого водорода по двойной углерод — углеродной связи на примерах

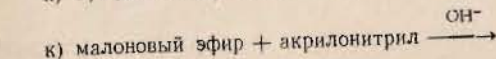
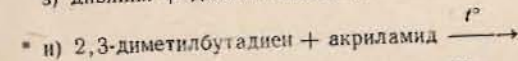
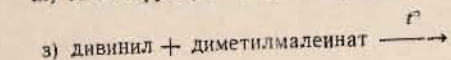
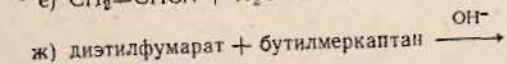
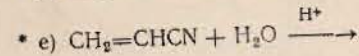
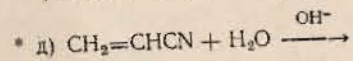
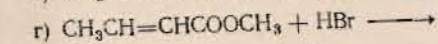
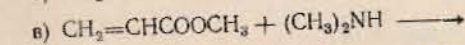
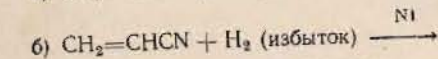
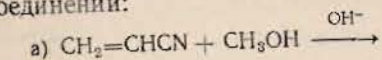
- а) пентена-1;
 б) 1-метилциклогексена-1;
 в) нитрила акриловой кислоты;

г) метилового эфира аллилуксусной кислоты.

Рассмотрите механизм реакций и дайте обоснование направлению присоединения.

10.22. Напишите, как можно получить нитрил акриловой кислоты: а) из ацетилен; б) из этилена через этиленхлоргидрин или через окись этилена.

10.23. Какие вещества образуются при взаимодействии следующих соединений:



* 10.24. Как с помощью дипольных моментов или спектров протонного магнитного резонанса различить *цис*- и *транс*-изомеры β-хлоракрилонитрила?

* 10.25. С помощью каких химических реакций можно различить следующие вещества:

- а) изоамилбутират и метилметакрилат;
 б) амид пропионовой кислоты и акрилонитрил;
 в) метилакрилат и аллиловый спирт.

Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся соединения.

Как идентифицировать эти вещества по инфракрасным спектрам?

10.26. Установите строение вещества с брутто-формулой $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. Вещество обладает кислым характером, образует янтарную кислоту при гидрировании, а при нагревании выделяет воду с образованием соединения $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$, которое обесцвечивает бромную воду и водный раствор перманганата калия.

* 10.27. Определите структурную формулу непредельной кислоты с брутто-формулой $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ на основании следующих данных: при ее восстановлении получается стеариновая кислота, а при окислении перманганатом калия образуется пеларгоновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ и азелаиновая кислота $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$.

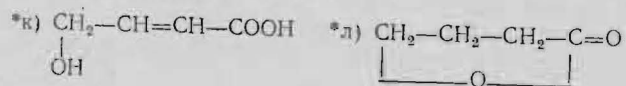
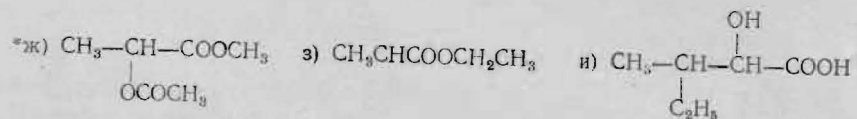
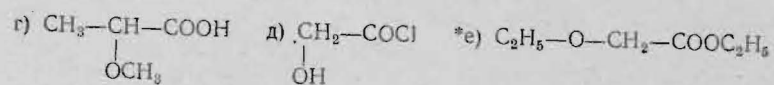
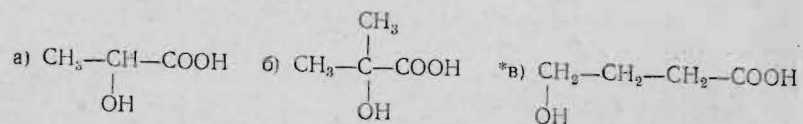
11. ОКСИКИСЛОТЫ

Строение и названия

11.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) α-оксимасляная кислота;
 б) β-оксипропионовая кислота;
 * в) γ-оксизовалериановая кислота;
 * г) β-хлормолочная кислота;
 * д) метилэтилгликолевая кислота;
 е) мезовинная кислота;
 ж) оксиянтарная кислота (яблочная кислота);
 * з) β-метоксипропионовая кислота;
 и) цитрат аммония;
 к) сегнетова соль.

11.2. Назовите следующие соединения:



Укажите, для каких из них возможны: а) оптические изомеры (отметьте асимметрические атомы углерода); б) *цис*- и *транс*-изомеры.

11.3. Напишите структурные формулы и назовите изомерные одноосновные предельные монооксикислоты, содержащие: а) четыре и б) пять атомов углерода. Укажите, какие из них существуют в стереоизомерных формах.

11.4. Напишите формулы а) лактона γ-оксизовалериановой кислоты; б) лактона δ-оксипропионовой кислоты; в) δ-валеролактона.

* 11.5. Напишите общую формулу гомологического ряда лактонов. Какое строение имеет нулевой член ряда, в котором число групп CH_2 равно нулю? Напишите формулу натриевой соли соответствующей оксикислоты.

11.6. Напишите проекционные формулы D- и L-глицериновой кислоты.

Получение

11.7. Какие соединения образуются при щелочном гидролизе следующих соединений:

- а) α-бромпропионовой кислоты; в) γ-хлорвалериановой кислоты;
 б) β-хлормасляной кислоты; г) хлорянтарной кислоты.

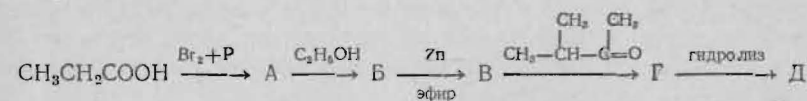
Назовите их по рациональной и систематической номенклатуре.

11.8. Проведите циангидринный синтез, исходя из следующих соединений:

- а) формальдегид; г) ацетон;
 б) ацетальдегид; д) гликолевый альдегид;
 в) пропионовый альдегид; е) глиоксаль.

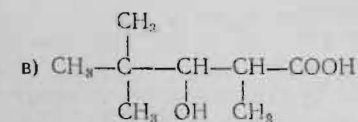
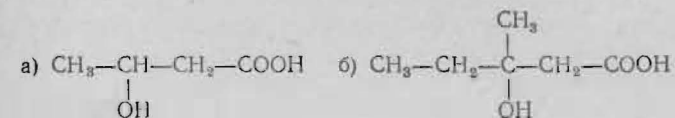
Назовите образующиеся соединения и укажите те из них, которые содержат асимметрический атом углерода. Будут ли полученные соединения реагировать с FeCl_3 ?

11.9. Напишите формулы промежуточных и конечного продуктов в следующей схеме:



Назовите продукты реакции.

11.10. Какие надо взять оксосоединения, чтобы по реакции Реформатского получить следующие оксикислоты:



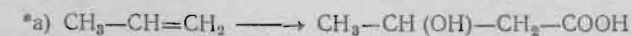
11.11. Получите β-оксикислоты по реакции Реформатского, исходя из следующих веществ:

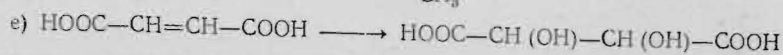
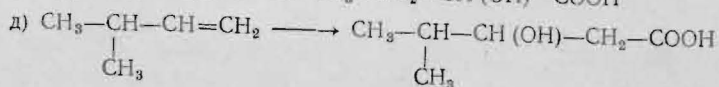
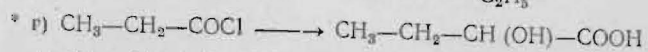
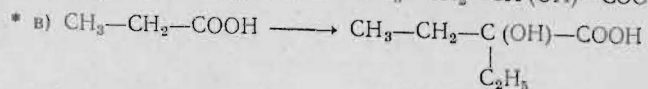
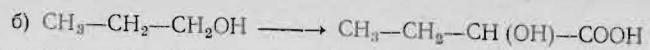
- а) этиловый эфир хлоруксусной кислоты и изомаляный альдегид;
 б) этиловый эфир α-хлорпропионовой кислоты и метилэтилкетон.

Какое из полученных веществ будет легче дегидратироваться?

11.12. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить синтез β-оксипропионовой кислоты: а) из этилена; б) из ацетилен; в) из акриловой кислоты.

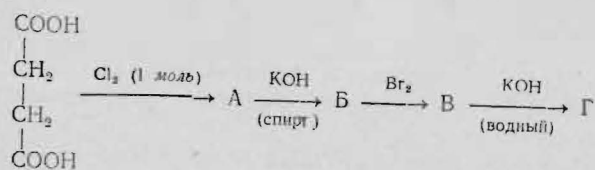
11.13. Как осуществить следующие превращения:





11.14. Напишите схемы получения молочной кислоты всеми известными Вам способами.

*11.15. Напишите формулы всех соединений в приведенной схеме:



Укажите, какие пространственные изомеры возможны для каждого из этих соединений. Получается ли в данном процессе смесь всех теоретически возможных стереоизомеров или процесс идет стереонаправленно?

Свойства

11.16. Напишите уравнения реакций и назовите вещества, образующиеся при взаимодействии следующих соединений (укажите условия):

- а) молочная кислота и пропионовый ангидрид;
- б) гликолевая кислота и изопропиловый спирт;
- * в) α -оксимасляная кислота и бромистый водород;
- г) винная кислота и углекислый калий;
- * д) молочная кислота и соляная кислота.

11.17. Какие соединения образуются при нагревании (с отщеплением воды) следующих кислот:

- * а) α -оксимасляная;
- * б) β -оксимасляная;
- * в) γ -оксикапроновая;
- г) α -оксивалериановая;
- д) β -оксивалериановая;
- е) δ -оксивалериановая?

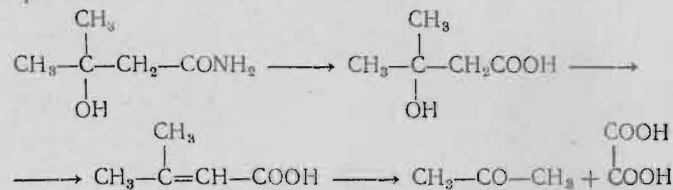
11.18. Какие вещества образуются при нагревании с разбавленным раствором щелочи следующих соединений:

- * а) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOC}_2\text{H}_5$
- * б) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{COOH}$
- в) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$
- г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CONH}_2$
- д) $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CN}$

11.19. Как реагирует (и реагирует ли) с водным раствором щелочи, со спиртовым раствором аммиака а) γ -бутиролактон; б) δ -валеролактон; г) 1,4-диоксан?

* 11.20. При нагревании α -оксистеариновой кислоты до 270° наблюдается образование маргаринового альдегида $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}$. Напишите уравнение реакции. При более низких температурах образуется другое вещество. Какие для него возможны стереоизомеры?

11.21. Действием каких реагентов можно осуществить следующие превращения:



11.22. С помощью каких реакций можно различить следующие изомерные соединения: метиловый эфир гликолевой кислоты и метоксиуксусную кислоту?

* 11.23. Напишите структурную формулу вещества $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$, которое обнаруживает кислую реакцию на лакмус и обладает оптической активностью. При взаимодействии с HCl оно образует соединение состава $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$, а при действии PCl_5 дает вещество $\text{C}_4\text{H}_6\text{OCl}_2$. При нагревании исследуемого вещества с разбавленной серной кислотой образуется альдегид.

11.24. Определите строение вещества кислого характера с брутто-формулой $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$, если оно при нагревании превращается в вещество $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ (также кислого характера), которое присоединяет бром с образованием дибромпроизводного, а при окислении дает смесь пропионовой и щавелевой кислот.

* 11.25. Установите строение оптически деятельного вещества состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$, имеющего кислый характер. В результате нагревания оно превращается в соединение $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, при окислении которого образуется смесь изомасляной и щавелевой кислот.

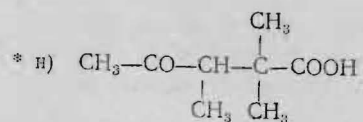
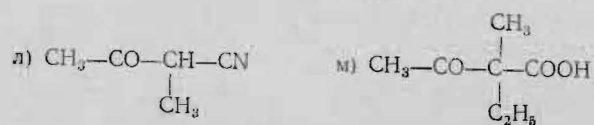
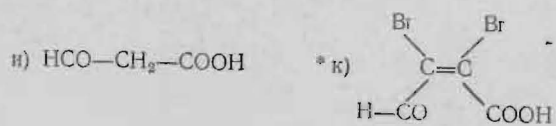
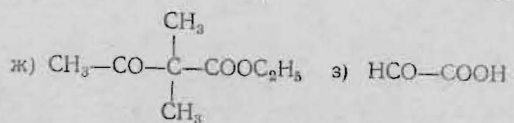
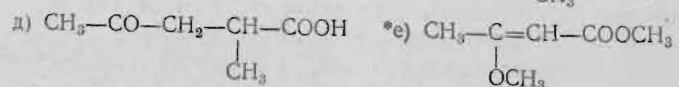
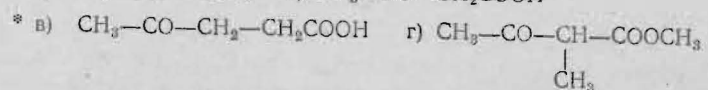
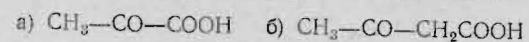
12. АЛЬДЕГИДОКИСЛОТЫ И КЕТОКИСЛОТЫ. КЕТО-ЕНОЛЬНАЯ ТАУТОМЕРИЯ. СИНТЕЗЫ С АЦЕТОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ

Строение и названия

12.1. Напишите структурные формулы следующих кислот:

- * а) глиоксиловая;
- б) α -метилацетоуксусная;
- * в) 3-оксогептановая;
- г) β -формилакриловая (муковая);
- * д) α -ацетоглутаровая;
- е) α -метил- β -кетовалериановая;
- ж) γ -кетокaproновая;
- з) α, α -диметил- β -кетомасляная;
- и) 3,5-диоксооктановая;
- к) ацетондикарбоновая.

12.2. Назовите следующие соединения.



12.3. Напишите формулы кетонной и енольной форм приведенных соединений:

- а) изобутирилуксусная кислота;
* б) метилацетоуксусный эфир;
в) $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO—CH}_3$;
г) $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CN}$

Получение

12.4. Напишите уравнения реакций гидролиза следующих соединений:

- * а) α,α -дибромпропионовая кислота;
б) этиловый эфир дихлоруксусной кислоты;
в) γ,γ -дихлорвалеронитрил;
* г) метоксиметиленмалоновый эфир;
д) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$;
е) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{COOH}$

Назовите получающиеся вещества.

12.5. Как из пропионовой кислоты получить пировиноградную кислоту? Напишите уравнения реакций. То же сделайте, исходя из уксусной кислоты.

12.6. Назовите вещества образующиеся при обработке цианистым калием и последующем гидролизе следующих соединений: а) ацетилхлорид; б) валерилбромид; в) хлорангидрид изомасляной кислоты.

12.7. Какой реагент следует использовать для окисления гидроксила в оксогруппу следующих соединений:

- а) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ б) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOCH}_3$
в) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{COOH}$ г) $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
д) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2$

Назовите получающиеся вещества.

12.8. Напишите схему конденсации по Клайзену для следующих веществ: а) пропилбутират; б) изобутилпропионат; в) диэтиловый эфир янтарной кислоты (диэтилсукцинат); * г) ортомуравьиный эфир й циклогексанон.

12.9. Напишите схему конденсации метилформиата с ацетоном под действием этилата натрия. Какое соединение получится, если продукт реакции метилировать диметилсульфатом?

* 12.10. Рассмотрите на примере этилацетата механизм сложноэфирной конденсации по Клайзену. Как будет проходить конденсация диметилового эфира адипиновой кислоты под действием сильных нуклеофильных агентов?

* 12.11. Предложите метод, при помощи которого можно защитить от окисления альдегидную группу в соединении $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ и превратить это вещество в альдегидокислоту $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$.

Свойства

12.12. α - и β -Кетокислоты неустойчивы. Какие вещества образуются при нагревании следующих кислот:

- а) α -метил- β -кетовалериановой; * в) 3-оксовалериановой;
б) β -кетокaproновой; г) пировиноградной?

12.13. Напишите уравнения реакций левулиновой кислоты со следующими веществами (укажите условия):

- а) водород; г) пропиловый спирт;
б) синильная кислота; * д) гидразин;
в) бисульфит натрия; е) фенолгидразин.

12.14. Напишите уравнения реакций глиоксалевоы кислоты со следующими веществами: а) аммиачный раствор окиси серебра; б) синильная кислота; * в) этиловый спирт (кислотный катализ).

* 12.15. Какие из приведенных ниже соединений образуют енолаты при действии разбавленного раствора щелочи на холоду:

- а) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CHO}$ г) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$
б) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ д) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CN}$ е) $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{NO}_2$

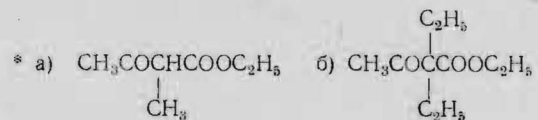
12.16. Как объяснить тот факт, что енольная форма ацетоуксусного эфира имеет более низкую температуру кипения, чем кетонная?

12.17. Напишите уравнения реакций между ацетоуксусным эфиром и следующими веществами:

- | | |
|-----------------------|--------------------------|
| а) этилат натрия; | е) аммиак; |
| б) хлористый ацетил; | ж) пятихлористый фосфор; |
| в) синильная кислота; | * з) бром; |
| г) бисульфит натрия; | * и) гидразин; |
| д) гидроксилламин; | к) фенилгидразин. |

* 12.18. Как объяснить, что при действии иодистого метила на натрийацетоуксусный эфир получается смесь этилового и метилового эфиров α -метилацетоуксусной кислоты?

12.19. Какие вещества получатся при кислотном и кетонном расщеплении следующих соединений:



12.20. Натрийацетоуксусный эфир последовательно обработали бромистым этилом, металлическим натрием, хлористым аллилом, а затем провели кислотное расщепление (укажите условия). Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся соединения.

12.21. Какие вещества образуются при взаимодействии натрийацетоуксусного эфира со следующими веществами:

- | | |
|------------------|------------------------------|
| а) ацетилхлорид; | в) бромистый этилен; |
| * б) хлорацетон; | г) хлоруксусноэтиловый эфир. |

Полученные вещества подвергните кислотному и кетонному расщеплению и назовите образующиеся соединения.

12.22. С помощью ацетоуксусного эфира синтезируйте следующие кислоты:

- | | |
|-----------------------|---|
| * а) масляную; | е) глутаровую; |
| * б) изомасляную; | ж) адипиновую; |
| в) изовалериановую; | з) леволиновую (γ -кетовалериановую). |
| г) метилэтилуксусную; | |
| * д) янтарную; | |

12.23. При помощи ацетоуксусного эфира синтезируйте следующие оксосоединения:

- | | |
|---------------------------|---------------------------------------|
| * а) метилизобутилкетон; | * е) ацетониллацетон; |
| * б) метилизопропилкетон; | ж) гептандион-2,6; |
| в) метилизоамилкетон; | з) октандион-2,7; |
| г) 3-метилпентанон-2; | * и) γ -ацетопропиловый спирт. |
| д) ацетилацетон; | |

13. УГЛЕВОДЫ

А. Моносахариды

Строение и свойства

13.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- | | |
|------------------|--|
| а) альдотетроза; | г) альдогексоза (фуранозная форма и открытая форма); |
| б) кетотетроза; | д) кетогексоза; |
| в) альдопентоза; | е) альдогептоза. |

Отметьте в приведенных соединениях асимметрические углеродные атомы.

13.2. Напишите формулы рибозы и дезоксирибозы.

* 13.3. Напишите структурную формулу α - и γ -фруктозы.

* 13.4. При осторожном окислении глюкозы (бромной водой или разбавленной азотной кислотой) образуется кислота. Напишите ее структурную формулу, а также формулы ее γ - и δ -лактона.

13.5. Напишите структурные формулы следующих производных глюкозы с 1,5-окисным строением:

- | | |
|---|--|
| а) 1,3-диметилглюкоза; | г) 2,3,6-триметилглюкоза; |
| б) тетраацетилметилглюкозид; | д) пентаметилглюкоза (т. е. тетраметилглюкозид). |
| в) 1,3,6-триметилглюкоза (т. е. 3,6-диметилглюкозид); | |

13.6. Какими химическими реакциями можно доказать наличие в молекуле глюкозы:

- | |
|---------------------------------------|
| а) нормальной цепи углеродных атомов; |
| б) альдегидной группы; |
| в) пяти гидроксильных групп? |

13.7. Напишите уравнение реакции образования серебряного зеркала для альдопентозы. Почему пищевой сахар не дает этой реакции, а инвертированный — дает?

* 13.8. Напишите уравнение реакции образования озона из фруктозы и глюкозы. Какова формула озона, который может быть получен из этого озона.

* 13.9. Какие соединения образуются из альдопентозы при действии на нее следующих соединений: а) гидроксилламин; б) амальгама натрия; в) концентрированная азотная кислота?

13.10. Какие соединения образуются из фруктозы при действии на нее а) амальгамы натрия; б) гидроксилламина; * в) уксусного ангидрида?

* 13.11. Напишите структурную формулу гексозы, зная, что оксинитрил, полученный из нее при действии синильной кислоты, после омыления и восстановления иодистоводородной кислотой образует метилбутилуксусную кислоту.

* 13.12. Альдогексоза была подвергнута осторожному окислению бромной водой и образовавшееся соединение обработано перекисью водорода в присутствии ацетата железа. Напишите схему указанных превращений, имея в виду, что процесс окисления перекисью водорода сопровождается распадом цепи с отщеплением карбоксильной группы.

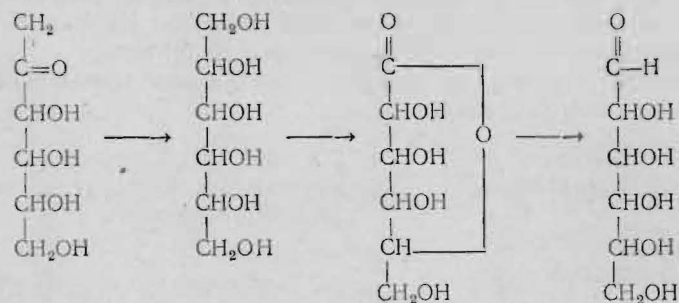
13.13. Как можно удлинить цепь атомов углерода в моносахариде? Напишите схему превращений

- * а) альдотетрозы в альдопентозу;
- б) альдопентозы в альдогексозу.

13.14. Как можно укоротить цепь атомов углерода в моносахариде? Напишите схему превращений

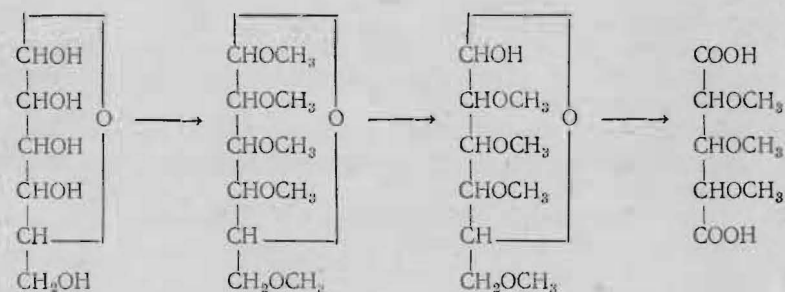
- а) альдогексозы в альдопентозу;
- б) альдопентозы в альдотетрозу.

13.15. Действием каких реагентов можно осуществить следующие превращения (т. е. превратить кетозу в альдозу):



13.16. Из альдопентозы получите кетогексозу.

13.17. При помощи каких реагентов осуществляются следующие превращения, доказывающие наличие δ -окисного кольца в молекуле альдогексозы:



Обоснуйте применение предложенных реагентов.

* 13.18. Каково положение кислородного мостика в молекуле метилгалактозида, если после его метилирования при помощи диметилсульфата, последующей обработки соляной кислотой и окисления полученного при этом соединения образуется триметоксиглутаровая кислота?

13.19. При помощи какой реакции можно отличить альдопентозы от альдогексоз?

* 13.20. Для количественного определения альдоз в присутствии кетоз используют реакцию с иодом и щелочью. Напишите уравнение реакции и вычислите весовое количество глюкозы, находящейся в растворе, если в реакцию вступило 0,254 г иода.

* 13.21. Определите строение вещества состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$, если оно при нагревании с разбавленной серной кислотой образует α -метилфурфурол, при осторожном окислении превращается в тетраоксикапроновую кислоту, дает реакцию серебряного зеркала.

Стереохимия моносахаридов

* 13.22. Сколько стереоизомерных форм возможно для альдотетроз? Напишите проекционные формулы (по Фишеру) этих стереоизомеров.

* 13.23. При восстановлении двух альдотетроз, являющихся оптическими антиподами, образуется недействительный четырехатомный спирт. Каковы проекционные формулы этих тетроз?

13.24. Сколько оптических изомеров соответствует альдегидной форме альдогексозы? Сколько оптических изомеров соответствует циклической форме альдогексозы? Сколько стереоизомерных альдогексоз известно в действительности?

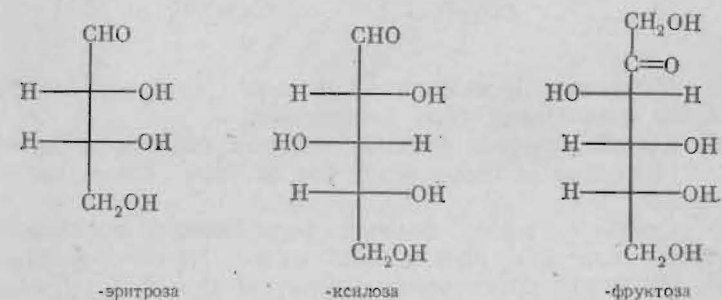
13.25. Напишите проекционные формулы *D*- и *L*-глюкозы. Какой из углеродных атомов определяет отнесение глюкозы к *D*- или *L*-ряду?

13.26. Напишите проекционную формулу маннозы, являющейся эписимером глюкозы.

13.27. Напишите формулы открытой и циклической (γ - и δ -окисных) форм *D*-фруктозы.

13.28. Обычная фруктоза вращает плоскость поляризации влево. Почему она называется *D*-фруктозой?

13.29. Укажите, к какому стереохимическому ряду (*D*- или *L*-по глицериновому альдегиду) относится каждый из написанных ниже моносахаридов:

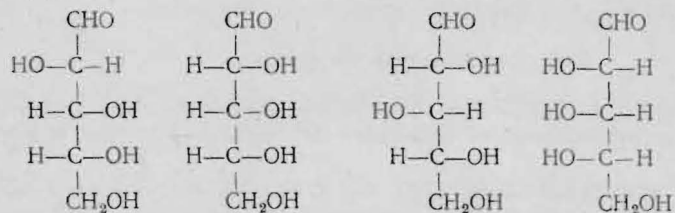


Окислите альдегидную группу у первых двух веществ. Сравните отнесения к *D*- и *L*-рядам по глицериновому альдегиду и по оксикислотам (в последнем случае ключевым считают асимметрический атом рядом с карбоксилем).

13.30. Напишите проекционную формулу арабинозы, являющейся эпимером *D*-рибозы.

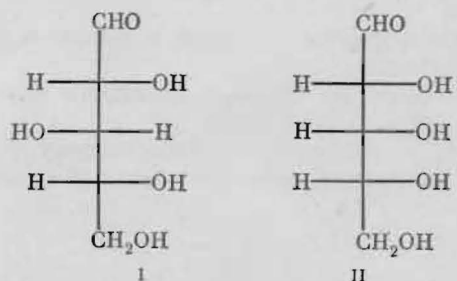
* 13.31. Если правовращающий изомер соединения $\text{HOCH}_2\text{—CH(OH)—CH(OH)—CHO}$ кипятить с разбавленной соляной кислотой, то угол вращения сначала постепенно увеличивается, а затем становится постоянным. Каковы причины этих изменений?

* 13.32. Какие из следующих диастереомеров являются эпимерами и от каких эпимерных пар можно ожидать легкого взаимопревращения?



13.33. При окислении альдопентоз получаются триоксиглutarовые кислоты. Разберитесь, какие из кислот являются общими для нескольких пентоз? Почему ксилотриоксиглutarовая кислота оптически недеятельна и ее нельзя расщепить на антиподы?

13.34. Будет ли обладать оптической деятельностью спирт, образующийся при восстановлении *D*-ксилозы (I) и триоксиглutarовая кислота, полученная окислением *D*-рибозы (II)?



* 13.35. Напишите проекционную формулу тетразы, которая получится при укорочении цепи *L*-арабинозы.

* 13.36. Каково строение озона, который образуется при действии фенилгидразина на *D*-эритрозу? Тот ли самый озон получается из *D*-треозы?

* 13.37. Сколько стереоизомерных форм можно предвидеть для альдотетроз, если они имеют циклическое 1,4-окисное строение?

13.38. Напишите проекционные формулы а) α -*D*- и β -*D*-глюкозы; б) α -*D* и β -*D*-маннозы; *в) α -*D*- и β -*D*-галактозы.

13.39. Напишите формулы следующих соединений:

- а) метил- α -*D*-глюкопиранозид;
- б) метил- β -*L*-глюкопиранозид;
- в) метил- α -*D*-фруктофуранозид.

13.40. Напишите реакцию *L*-арабинозы с избытком фенилгидразина.

13.41. Напишите формулы трех гексоз, образующих один и тот же озон.

13.42. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:

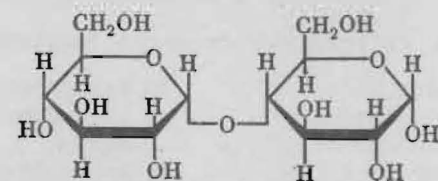
- а) *D*-глюкозы в *D*-фруктозу;
- б) *L*-фруктозы в *L*-глюкозу;
- в) *D*-арабинозы в *D*-глюкозу?

Б. Ди- и полисахариды

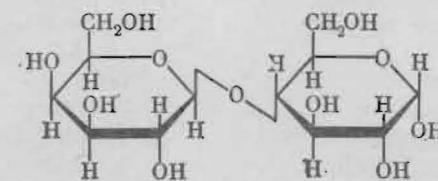
13.43. Сахарозу подвергните гидролизу. Для полученных соединений напишите реакцию с избытком фенилгидразина.

13.44. Какие соединения должны образоваться, если сахарозу подвергнуть метилированию, а затем гидролизу?

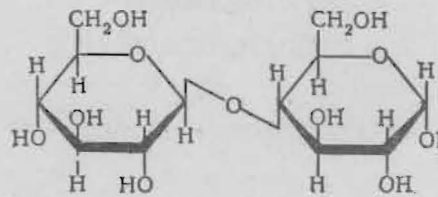
13.45. Напишите реакцию гидролиза следующих дисахаридов:



мальтоза



лактоза



целлобиоза

* 13.46. Какие соединения образуются, если целлобиозу подвергнуть исчерпывающему метилированию и полученное при этом вещество нагреть с разбавленной соляной кислотой?

* 13.47. Лактоза при гидролизе образует глюкозу и галактозу. При осторожном окислении лактоза превращается в лактобионовую

кислоту, из которой при гидролизе образуется глюконовая кислота и галактоза. Установите на основании этих данных, какой монозе принадлежит глюкозидный гидроксил в молекуле лактозы.

13.48. Почему мальтоза восстанавливает реактив Фелинга, а сахароза не восстанавливает?

13.49. Напишите реакцию лактозы со следующими веществами: а) уксусный ангидрид; б) гидроксилламин; в) фенилгидразин.

13.50. С помощью каких реакций можно отличить сахарозу от лактозы?

13.51. Каким путем можно отличить полисахариды от моносахаридов?

13.52. Напишите реакцию получения ацетилцеллюлозы, нитроклетчатки, вискозы.

13.53. Чем отличается строение крахмала от строения клетчатки?

14. АМИНЫ

Строение и названия

14.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- | | |
|------------------------------------|--|
| а) 2-аминопропан; | м) гексаметилендиамин; |
| б) 4-амино-2-метилбутан; | * н) гидроокись тетраметиламмония; |
| * в) 3-аминопропен-1; | о) формилэтиламин; |
| г) дипропиламин; | п) N,N-диэтилацетамид; |
| д) <i>трет</i> -бутиламин; | * р) N-нитрозодиэтиламин; |
| * е) пропилизопропиламин; | с) <i>симм</i> -диметилмочевина; |
| ж) солянокислый диэтиламин; | * т) <i>цис</i> -1,2-диаминоциклопентан; |
| з) этилендиамин; | у) 3-аминогексанол-2; |
| * и) триметилендиамин; | ф) 1,3-диамино-1,4-ди(аминометил)пропан; |
| к) 1,2-диаминопропан; | * х) <i>трео</i> -2,3-диаминобутан. |
| л) пентаметилендиамин (кадаверин); | |

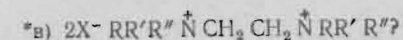
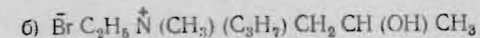
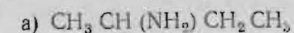
14.2. Назовите следующие соединения:

- | | |
|--|---|
| а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ | * ж) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ |
| б) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ | з) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ |
| в) $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$ | и) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$ |
| * г) $\text{CH}_3\text{NHC}_2\text{H}_5$ | * к) $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$ |
| д) $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ | л) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{Br}^-$ |
| е) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$ | м) $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ |
| | н) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ |

14.3. Напишите структурные формулы всех возможных аминов с общей формулой $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$. Назовите их и укажите, какие из них являются первичными, вторичными, третичными по положению аминогруппы у соответствующего атома углерода. Какие из них являются моно-, ди- и триалкиламинами, т. е. первичными, вторичными или третичными по замещению у атома азота.

14.4. Каково электронное строение хлористого метиламмония: изобразите пространственную модель этого соединения. Сравните со строением триметиламина.

14.5. Сколько стереоизомеров могут иметь следующие соединения:



Получение

14.6. Какие соединения получаются при взаимодействии аммиака со следующими веществами:

- | | |
|-----------------|-----------------|
| а) метилиодид; | г) винилцианид; |
| б) этилбромид; | д) дихлорэтан; |
| в) аллилхлорид; | е) формалин? |

Напишите уравнения реакций.

14.7. Напишите уравнения реакций, происходящих между следующими веществами:

- | | |
|---|----------------------------------|
| а) метиламин и иодистый аллил; | * в) диметиламин и формальдегид; |
| б) этиламин и этиловый спирт (350° , Al_2O_3); | г) аммиак и окись этилена; |
| | д) бромистый бутил и гидразин. |

Назовите получающиеся соединения.

14.8. При восстановлении амидов кислот алюмогидридом лития (LiAlH_4) могут быть получены амины с тем же числом атомов углерода в молекуле. Назовите амины, получающиеся таким путем из следующих амидов:

- | | |
|----------------------|-------------------------------|
| а) ацетамид; | в) диамид глутаровой кислоты; |
| б) N-метилбутирамид; | * г) капролактан. |

14.9. Какие первичные амины получатся при восстановлении следующих нитросоединений:

- * а) 2-нитробутан; в) 3-нитро-2,3-диметилпентан?
 б) 2-нитро-2-метилпентан;

14.10. Какие амины получаются при восстановлении металлическим натрием в спиртовой среде следующих соединений:

- а) пропионитрил; г) метилэтилкетоксим;
 б) изобутиронитрил; д) диизопропилкетоксим?
 в) динитрил янтарной кислоты;

14.11. Из каких альдегидов или кетонов и каким путем можно получить следующие амины:

- а) изопропиламин; в) 1-амино-2-метилбутан?
 б) 2-аминобутан;

14.12. Получите из амидов соответствующих кислот с помощью перегруппировки Гофмана следующие амины;

- а) изопропиламин; в) *трет*-бутиламин;
 * б) изобутиламин; г) 1-амино-2-метилбутан.

Объясните механизм реакции.

14.13. Для синтеза *втор*-бутиламина используйте азидную перегруппировку Курциуса.

14.14. Исходя из этилена, получите следующие соединения:

- а) этиламин; г) этилпропиламин;
 б) пропиламин; д) бромистый тетраэтиламмоний;
 в) триэтиламин;

* 14.15. Рассмотрите реакцию аммонолиза *трет*-бутилхлорида. В каком растворителе следует вести процесс — в полярном или неполярном (выбор обоснуйте, исходя из механизма реакции). Напишите конкурирующую реакцию.

14.16. Из этилового спирта $\text{CH}_3^{14}\text{CH}_2\text{OH}$ получите:

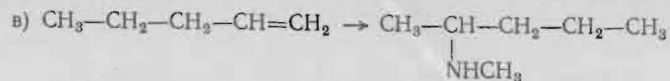
- а) этиламин ($\text{CH}_3^{14}\text{CH}_2\text{NH}_2$);
 б) пропиламин ($\text{CH}_3^{14}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$);
 в) бутиламин ($\text{CH}_3^{14}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$).

14.17. Получите изобутиламин, используя следующие исходные вещества: а) изопропиловый спирт; б) изомасляную кислоту; в) изо-валериановую кислоту.

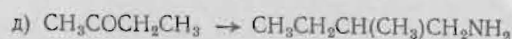
14.18. Исходя из ацетиленов получите: а) метиламин; б) этиламин; в) пропиламин.

14.19. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:

- а) масляная кислота \rightarrow пропиламин;
 б) изомасляная кислота \rightarrow изобутиламин;



г) тетраметиленгликоль \rightarrow путресцин;



14.20. Следующие соединения превратите в амины с тем же числом углеродных атомов (укажите реагенты):

- а) оксим ацетальдегида; г) изобутиловый спирт;
 б) метилпропилкетон; д) адипиновая кислота.
 в) ацетонитрил;

14.21. Напишите схему превращения 1,2-дибромбутана в 1,6-диаминогексан.

14.22. На примере конкретных соединений напишите уравнения реакций, иллюстрирующие следующие переходы: алкилгалогенид \rightarrow нитросоединение \rightarrow первичный амин \rightarrow вторичный амин.

14.23. Напишите уравнения реакций, которые можно использовать, чтобы осуществить указанные превращения:

- а) алкен \rightarrow *трет*-бутиламин;
 б) углеводород \rightarrow метиламин.

14.24. Используя перегруппировку Бекмана с последующим восстановлением, предложите способ синтеза следующих соединений:

- а) метилпропиламин; в) изопропилбутиламин;
 б) этилпропиламин; г) пропилизобутиламин.

Назовите исходные вещества.

14.25. При каталитическом гидрировании смеси аммиака с ацетоном получается изопропиламин. Какие компоненты надо взять, чтобы таким путем получить: а) этилбутиламин; б) изопропилбутиламин?

14.26. Прямой аммонолиз галогенных алкилов дает смесь веществ, поэтому для синтеза первичных аминов вначале алкилируют амид, а затем гидролизуют полученное вещество. В качестве амидной компоненты обычно берут фталимид. Напишите уравнения реакции его алкилирования и гидролиза. Почему применяют не сам фталимид, а его калиевое производное? Можно ли в качестве амида использовать мочевины?

14.27. Напишите синтезы следующих соединений, пользуясь в качестве исходных веществ только неорганическими соединениями: а) этиламина; б) *N*-этилацетамида; в) *N*-пропилпропионамида;

* 14.28. Сколько нужно взять 2-нитропропана, чтобы каталитическим восстановлением получить 250 г 2-аминопропана, если выход амина составляет 92% от теоретического?

Свойства

14.29. Расположите в порядке возрастания их основных свойств следующие соединения:

- | | |
|----------------------------------|----------------|
| а) метиламин; | г) мочевины; |
| б) диметиламин; | д) сукцинимид; |
| в) гидроокись тетраметиламмония; | е) ацетамид. |

14.30. Напишите уравнения реакций уксусной кислоты и хлористого ацетила со следующими соединениями:

- | | |
|------------------|----------------------------------|
| * а) метиламин; | г) гидроокись тетраметиламмония. |
| б) диэтиламин; | |
| в) триметиламин; | |

* 14.31. Каким образом можно выделить триэтиламин из смеси его солянокислой соли с хлористым натрием и хлористым тетраэтил-аммонием?

14.32. Смесь первичного, вторичного и третичного аминов, полученная из бромистого пропила и аммиака, была обработана уксусным ангидридом. Напишите уравнения реакций и назовите получившиеся вещества.

* 14.33. Смесь первичного, вторичного и третичного аминов, полученная в результате взаимодействия бромистого этила с аммиаком, была подвергнута действию бензолсульфохлорида $C_6H_5SO_2Cl$ в щелочной среде. Напишите уравнение реакции каждого из аминов с бензолсульфохлоридом. Какой из продуктов реакции растворим в водной щелочи? Почему?

14.34. Какой спирт образуется при действии азотистой кислоты на изобутиламин? Какие еще вещества можно обнаружить в реакционной смеси?

* 14.35. Рассмотрите механизм перегруппировки Демьянова. Дайте объяснение образованию диметилэтилкарбинола при действии азотистой кислоты на *n*-амиламин.

14.36. Как будут реагировать с азотистой кислотой следующие вещества:

- * а) $CH_3CH_2NH_2$
- б) $N(CH_3)_3$
- * в) $CH_3CH_2NHCH_2CH_3$
- г) $(CH_3)_2CHNHCH(CH_3)_2$
- д) $CH_3CH_2CHNH_2$
|
 CH_2CH_3

14.37. Из кадаверина получите пентадиен-1,4 (используйте метод исчерпывающего метилирования).

* 14.38. Напишите структурные формулы веществ, получающихся при взаимодействии изопропиламина с фосгеном при различных

соотношениях реагентов. Какое вещество получится, если заменить фосген хлоругольным эфиром?

14.39. Какие вещества получатся при нагревании с водным раствором щелочи следующих соединений:

- | | |
|--------------------------------|---------------------------------|
| а) солянокислый метилэтиламин; | в) <i>N,N</i> -диметилформамид; |
| б) <i>N</i> -ацетилметиламин; | г) нитрозометилмочевина? |

14.40. Какие из перечисленных веществ можно применить для обезвоживания аминов: сульфат натрия, хлористый кальций, едкое кали, окись алюминия, фосфорный ангидрид?

14.41. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:

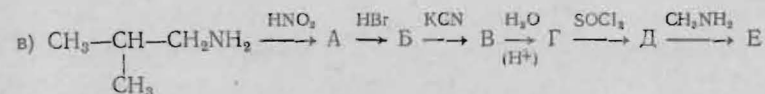
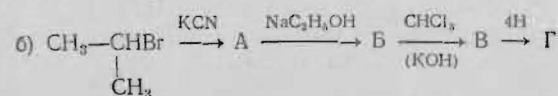
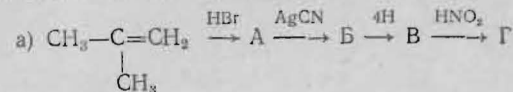
- а) $CH_3CH_2CH_2NH_2 \rightarrow CH_3CH=CH_2$
- б) $CH_3CH_2NH_2 \rightarrow CH_3CHO$

14.42. Как действуют (и действуют ли) на бутиламин следующие реагенты (укажите условия и назовите продукты реакции):

- | | |
|---------------------|-------------------------------|
| а) 1-бромпентан; | е) ангидрид янтарной кислоты; |
| б) пропионилхлорид; | * ж) окись пропилена; |
| в) диэтиловый эфир; | * з) метилвинилкетон. |
| * г) хлороформ; | |
| д) бензальдегид; | |

14.49. Сравните химические свойства следующих соединений: $CH_3CH_2CH_2NH_2$ и $CH_3CH_2CONH_2$. С помощью каких реакций их можно различить? Сравните нуклеофильность атомов азота и реакционную способность атомов водорода. Дайте объяснение различию.

14.44. Напишите формулы промежуточных соединений продуктов реакций в следующих схемах:



14.45. Как доказать, что в смеси есть первичный и третичный амины состава C_3H_9N ?

* 14.46. Предложите рациональные химические методы выделения в чистом виде:

- а) триэтиламина, содержащего примесь этиламина и диэтиламина;
- б) диэтиламина, содержащего примесь этиламина и триэтиламина;
- в) этиламина, содержащего примесь ди- и триэтиламина.

* 14.47. Содержащее азот вещество, растворимое в кислотах, было подвергнуто действию азотистой кислоты, причем образовалось соединение состава $C_3H_8N_2O$. Напишите формулы исходного вещества и продукта реакции.

* 14.48. Установите строение вещества состава $C_5H_{13}N$, которое с соляной кислотой образует соль, с азотистой взаимодействует, выделяя азот и образуя соединение $C_5H_{12}O$. Последнее соединение при окислении дает кетон, а в более жестких условиях образует уксусную и пропионовую кислоту.

14.49. Три изомерных амина (А, Б и В) имеют брутто-формулу $C_4H_{11}N$. Амины А и Б с азотистой кислотой образуют изомерные соединения Г и Д одинакового состава C_4H_9NO , дающие при окислении: Г — масляную кислоту, Д — смесь уксусной и пропионовой кислот. Амин В с азотистой кислотой не реагирует (кроме солеобразования). Напишите структурные формулы всех трех аминов.

* 14.50. Определите строение соединения с эмпирической формулой $C_5H_{13}N$. Вещество растворяется в соляной кислоте, с азотистой кислотой образует масло (растворимое в хлороформе), вращает плоскость поляризации поляризованного света.

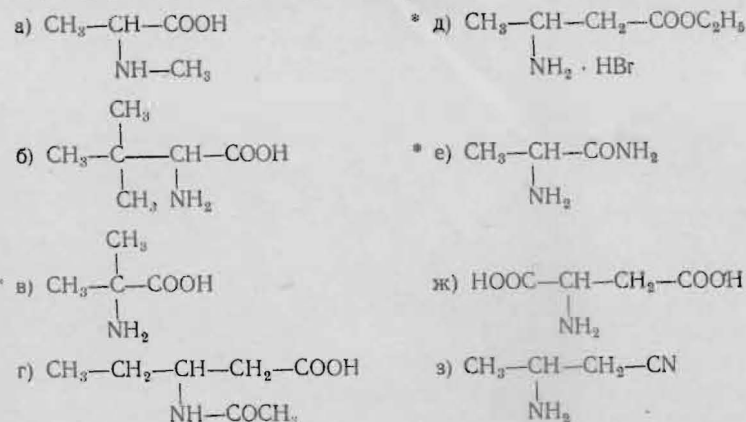
15. АМИНОКИСЛОТЫ

Строение и названия

15.1. Напишите структурные формулы следующих соединений (отметьте асимметрические углеродные атомы, укажите число оптически деятельных и рацемических форм):

- | | |
|---|--|
| а) аминоксусная кислота (глицин, гликокол); | и) α -аминомасляная кислота; |
| б) α -аминопропионовая кислота (аланин); | к) β, β -диметил- α -аминомасляная кислота; |
| в) α -аминоизовалериановая кислота (валин); | л) α -амино- β -оксимасляная кислота; |
| * г) α -аминоизокапроновая кислота (лейцин); | м) 3-аминобутановая-1 кислота; |
| д) β -метил- α -аминовалериановая кислота (изолейцин); | * н) ϵ -аминокапроновая кислота; |
| е) β -окси- α -аминопропионовая кислота (серин); | о) 4-окси-2-аминобутановая кислота; |
| ж) аминоксатарная кислота (аспарагиновая кислота); | п) гидрохлорид этилового эфира гликокола; |
| * з) α -аминоглутаровая кислота (глутаминовая кислота); | р) N-ацетилаланин; |
| | с) капролактан; |
| | * т) аланил-аланин; |
| | у) глицил-аланил-лейцин. |

15.2. Назовите следующие соединения:



15.3. Напишите структурные формулы аминокислот состава $C_4H_9O_2N$ и назовите соединения, содержащие а) первичную аминогруппу; б) вторичную аминогруппу.

Получение

15.4. Напишите реакцию изомасляной кислоты с бромом и реакцию полученного соединения с избытком аммиака. Назовите продукты этих реакций.

15.5. Действием аммиака на галогензамещенные кислоты получите следующие аминокислоты:

- | | |
|--------------------------------------|---------------------------------|
| а) аминоксусную; | г) ϵ -аминокапроновую; |
| б) α, β -диаминомасляную; | д) аланин; |
| в) α -аминовалериановую; | е) изолейцин. |

Какие из них могут быть разделены на оптические изомеры?

* 15.6. При помощи каких реакций можно синтезировать:

- | |
|---|
| а) лейцин из изовалериановой кислоты; |
| б) аспарагиновую кислоту из янтарной кислоты? |

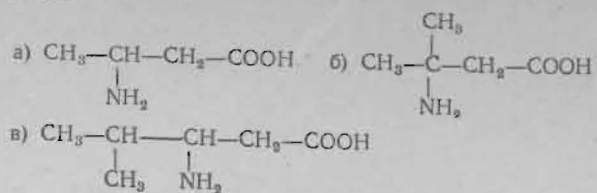
15.7. Какие аминнитрилы получаются при действии смеси цианистого калия и хлористого аммония (метод Н. Д. Зелинского) на следующие соединения:

- | | |
|--------------------------|--------------------------------------|
| а) ацетон; | г) изомасляный альдегид; |
| б) пропионовый альдегид; | д) α -метилмасляный альдегид. |
| * в) метилэтилкетон; | |

Отметьте асимметрический углеродный атом у исходных и конечных веществ.

15.8. При получении β -аминокислот из альдегидов с малоновой кислотой в присутствии аммиака (метод В. М. Родионова) в качестве побочного продукта образуется ненасыщенная кислота этиленового ряда. Напишите уравнения основной и побочной реакции ма-

сильного альдегида с малоновой кислотой в присутствии аммиака. Предложите способ разделения полученных соединений. Из каких оксо соединений по методу Родионова можно получить следующие аминокислоты:

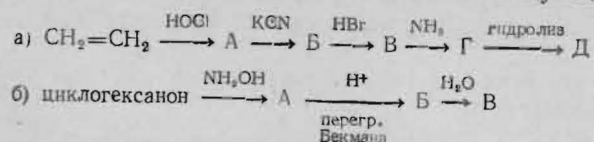


15.9. Какие соединения образуются при взаимодействии следующих веществ:

- акриловая кислота и аммиак;
- кротоновая кислота и диэтиламин;
- диметилфумарат и аммиак;
- акрилонитрил и диметиламин;
- ацетоуксусный эфир и диметиламин;
- молочная кислота и метиламин;
- масляная кислота и этиламин?

Отметьте возможность *цис-транс*-изомерии и оптических изомеров у исходных и конечных веществ.

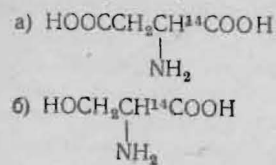
15.10. Напишите формулы веществ в следующих схемах:



15.11. Предложите схемы следующих синтезов:

- $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$ глицин;
- $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow$ аланин;
- $\text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
- пировиноградная кислота \rightarrow аланин;
- $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}\text{COOH}$

15.12. Предложите схемы синтеза меченых аминокислот, исходя из $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ и K^{14}CN



Свойства

15.13. Напишите уравнения реакции α -аминопропионовой кислоты (аланина) со следующими веществами:

- водный раствор едкого кали;
- соляная кислота;
- иодистый метил;
- уксусный ангидрид;
- этанол (в присутствии HCl);
- азотистая кислота.

15.14. Напишите уравнения реакций между следующими веществами:

- β -аминопропионовая кислота и пропиловый спирт (условия);
- α -аминомасляная кислота и хлористый ацетил;
- натриевая соль глицина и хлористый пропионил;
- метилловый эфир глицина и аммиак.

15.15. Какие соединения образуются при нагревании каждой из следующих аминокислот: а) β -аминопропионовой; б) α -, β - и γ -аминомасляной; в) α - и β -аминоизомасляной.

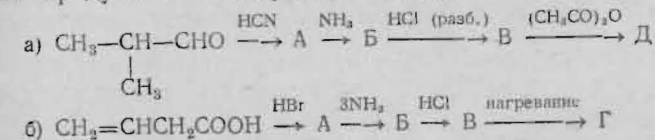
15.16. Какие соединения образуются при взаимодействии азотистой кислоты со следующими аминокислотами:

- аланином;
- β -аминомасляной кислотой;
- валином;
- лейцином;
- α -амино- β -метилвалериановой кислотой (изолейцином).

15.17. Как действует азотистая кислота на гликокол и его этиловый эфир? Что получится при нагревании продуктов реакции?

15.18. Реакция аминокислот с азотистой кислотой применяется для их количественного определения. При действии азотистой кислоты на 0,4 г смеси, содержащей аланин, образовалось 44,8 см³ азота (измеренного при нормальных условиях). Каково процентное содержание аланина в исследуемой смеси?

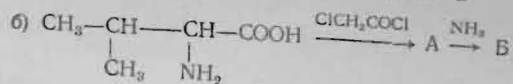
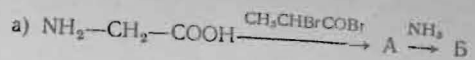
15.19. Напишите структурные формулы промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах?



15.20. В таблице слева указаны исходные соединения, по горизонтали — реагенты. Напишите в свободных клетках формулы полученных органических соединений.

	NaOH	HCl	C ₂ H ₅ OH	HNO ₂	Нагревание
α -Оксимасляная кислота					
β -Оксимасляная кислота					
γ -Оксимасляная кислота					
α -Аминомасляная кислота					
β -Аминомасляная кислота					
γ -Аминомасляная кислота					

15.21. Напишите формулы промежуточных и конечных соединений в следующих схемах:



Назовите продукты реакций.

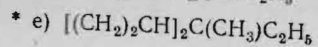
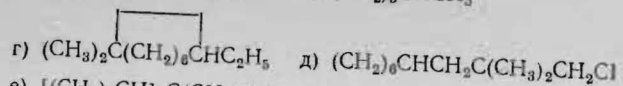
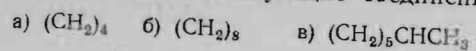
15.22. Установите строение вещества $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, которое обладает амфотерными свойствами, при реакции с азотистой кислотой выделяет азот, с этиловым спиртом образует соединение $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, а при нагревании переходит в вещество состава $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$.

15.23. Определите строение вещества с брутто-формулой $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, если известно, что оно растворяется в кислотах и щелочах, с этиловым спиртом образует вещество состава $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, а при нагревании выделяет аммиак и переходит в соединение, при окислении которого образуются ацетон и щавелевая кислота.

16. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Строение и названия

16.1. Назовите следующие соединения:



Отметьте те из них, которые имеют асимметрический атом углерода.

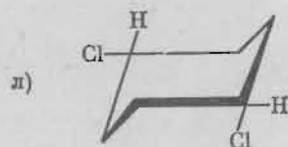
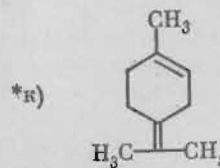
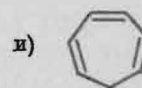
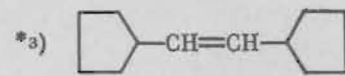
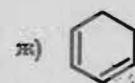
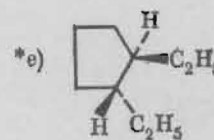
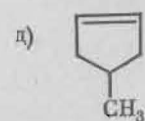
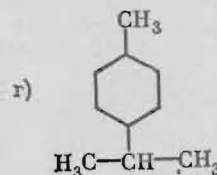
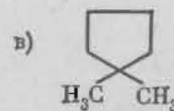
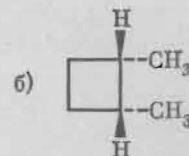
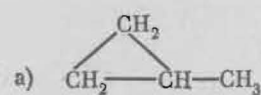
16.2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- | | |
|---|---|
| а) 1,1,-диметилциклопропан; | и) циклооктатетраен-1,3,5; |
| б) 1,3-диэтилциклобутан; | к) <i>транс</i> -1,4-дихлорциклогексан; |
| в) 1,1,2-триметилциклопентан; | л) этилиденциклопентан; |
| г) 1,3-диметилциклогексан (<i>цис</i> - и <i>транс</i> -); | * м) 1-метил-4-изопропилциклогексан (ментан); |
| * д) циклопентилциклогексан; | * н) лимонен; |
| е) 1,2-дициклопентилэтан; | * о) ментол; |
| ж) 3-метилциклогексен; | п) пинен; |
| * з) 2,6-диметилциклогексадиен-1,3; | р) циклогександион-1,3; |
| | * с) камфора. |

16.3. Напишите структурные формулы всех возможных *цис*-*транс*-изомеров соединений:

- | | |
|----------------------------------|--------------------------------|
| а) 1,2,3-триметилциклопропан; | д) 1-метилциклогексадиен-1, 3; |
| б) 1,3-дихлорциклопентан; | е) 1,2-диметилциклопропан; |
| в) 1,1,3-триметилциклогексан; | ж) 1,2,3-триметилциклопропан; |
| г) β -циклогексилакролеин; | з) 1,3-диметилциклобутан; |
| | и) 1,1,3-триметилциклогексан; |
| | к) 1,3-дихлорциклопентан. |

16.4. Назовите следующие соединения:



16.5. Напишите и назовите все изомеры в ряду циклобутана с брутто-формулой C_8H_{16} . Обратите внимание на *цис*-*транс*-изомерию.

16.6. Напишите и назовите изомеры, отличающиеся различным положением двойной связи, для следующих соединений: а) метилциклобутен; б) метилциклопентен; в) метилциклогексен; * г) метилциклогексадиен. Есть ли у них стереоизомеры?

16.7. Нарисуйте конформационные формулы *a*, *e*-, *e,a*-, *a,a*- и *e,e*-1-метил-3-этилциклогексана. Какие из них являются *цис*-*транс*-изомерами?

16.8. Какой из изомеров 1,2-диметилциклопропана будет более устойчив — *цис*- или *транс*?

* 16.9. Нарисуйте возможные конформации для *транс*- или *цис*-1,4-диметилциклогексана. Какое положение займут заместители в

пространстве при ваннообразной конфигурации кольца, если в кресловидной они оба были экваториальными?

16.10. Нарисуйте формулы изомерных углеводородов C_5H_{10} . Какой из изомеров наиболее напряженный?

16.11. Какой из *цис-транс*-изомеров 1,3-ди-*трет*-бутилциклобутана наиболее стабилен?

16.12. Может ли существовать соединение с шестичленным углеродным циклом, которое более устойчиво в форме ванны, чем в форме кресла?

16.13. Нарисуйте все изомеры 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана в конфигурации «кресло» (используйте для этого модели). Для какого изомера большая часть атомов галогена находится в аксиальном положении?

16.14. Найдите в учебнике формулу хризантемовой кислоты (основная часть пиретрума). Напишите для нее *цис-транс*-изомеры. Дайте им систематическое название.

Получение

16.15. Образование циклоалкана $(CH_2)_n$ по реакции $Br(CH_2)_nBr + Zn$ происходит конкурентно с реакциями типа $2Br(CH_2)_nBr + Zn \rightarrow 2Br(CH_2)_n(CH_2)_nBr$

Объясните:

а) почему реакция циклизации такого типа при проведении их в разбавленных растворах дают лучшие выходы циклоалканов, чем в концентрированных растворах;

б) как должен зависеть выход циклоалкана от величины образующегося цикла?

16.16. Получите из соответствующих дигалогенпроизводных

а) метилциклопропан;

в) 1,2-диметилциклопропан;

б) 1,2-диметилциклобутан;

г) 1,3-диметилциклобутан.

Дайте обоснование выбору дигалогенида.

16.17. Предложите синтез циклогептана и циклооктана с помощью малонового эфира.

16.18. Предложите пути синтеза

* а) диэтиладипат \rightarrow циклопентан;

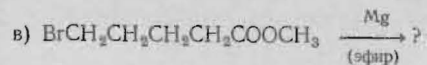
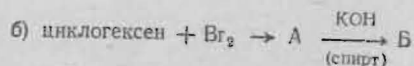
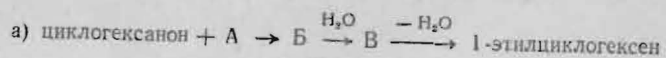
б) диэтиладипат \rightarrow бутилциклопентан;

в) диэтилсукцинат \rightarrow циклогександион-1,4.

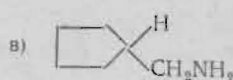
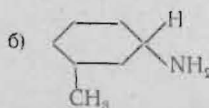
Используйте сложноэфирную конденсацию.

* 16.19. Каким способом из циклогексанола можно получить *цис*-циклогександиол-1,2? Как получить *транс*-изомер?

16.20. Напишите формулы пропущенных соединений в следующих реакциях:



* 16.21. Какие вещества могут образоваться при действии азотистой кислоты на следующие амины (перегруппировка Н. Я. Демьянова):



* 16.22. Как из гептана получить толуол? Укажите условия.

16.23. Какие углеводороды получают при каталитическом гидрировании нафталина?

16.24. При каталитическом гидрировании резорцина, в отличие от бензола, процесс останавливается на стадии дигидропроизводного. Почему это соединение устойчиво? Какое соединение получится, если на дигидрорезорцин подействовать гидридом натрия, а затем бромистым бутилом?

Свойства

16.25. Как меняется устойчивость циклов в ряду: циклопропан, циклобутан, циклогексан, циклооктан?

* 16.26. При пропускании циклопропановых и циклобутановых углеводородов через нагретую окись алюминия происходит размыкание цикла с образованием олефинов. Какие олефины могут образоваться в этих условиях: а) метилциклопропан; б) 1,2-диметилциклопропан; в) 1,1-диметилциклобутан.

16.27. Напишите уравнения реакций с бромом: * а) циклопропана; б) циклопентана; в) циклогексана.

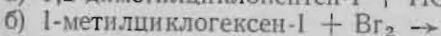
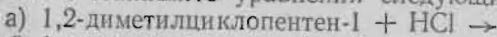
16.28. Какие углеводороды образуются в условиях необратимого катализа Н. Д. Зелинского из: а) 1-метилциклогексена-1; * б) 1-метил-4-изопропилциклогексена-1; в) 1,2-диметилциклогексанадиена-1,3?

16.29. Какие соединения образуются при действии на циклопентен щелочного раствора перманганата калия при комнатной температуре и при нагревании?

16.30. Напишите реакции озонлиза следующих соединений:

а) циклобутен; б) циклогексен; * в) 1-метил-2-этилциклопентен-1.

16.31. Напишите уравнения следующих реакций:



Назовите конечные вещества. Могут ли получиться стереоизомеры?

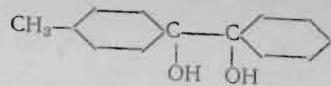
16.32. Напишите реакции циклопентадиена со следующими веществами: а) бром (1 моль); б) бромистый водород (1 моль); в) малеиновый ангидрид.

16.33. Как из циклопентанона получить δ -аминовалеролактam (α -пиперидон)?

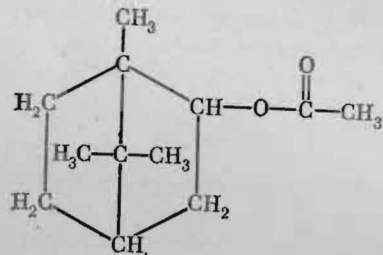
16.34. Проведите бекмановскую перегруппировку оксима 3-метилциклогексанола и оксима 4-метилциклогексанола. Будут ли отличия?

чаться продукты реакции при использовании *син*- или *анти*-изомеров?

* 16.35. Назовите продукты пинаколиновой перегруппировки следующего диола:



16.36. Напишите для лимонена уравнения следующих реакций:
 а) хлорирование; б) гидрохлорирование (с одной и двумя молекулами HCl); * в) гидратация (с одной и двумя молекулами воды).
 * 16.37. В хвое сибирской пихты содержится ацетат борнеола



Как из него получить камфору? Учтите, что у борнеола легко идет скелетная перегруппировка. При действии каких агентов она идет? Какое вещество при этом образуется?

* 16.38. Углеводород состава $C_{10}H_{14}$ при каталитическом гидрировании на холоду поглощает 2 моль водорода и образует вещество, не взаимодействующее с перманганатом калия в кислой среде. Сколько колец должно содержаться в его молекуле?

* 16.39. Вещество состава C_7H_{10} обладает оптической активностью, способно присоединять малеиновый ангидрид, над палладием теряет 2H, превращаясь в толуол. Какова структура исходного вещества?

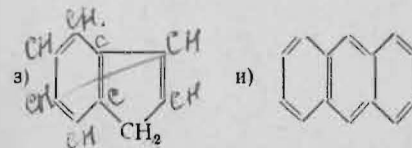
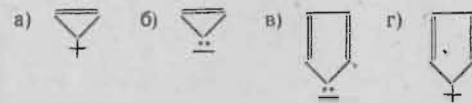
16.40. Углеводород имеет молекулярную формулу C_8H_{12} . При его гидрировании поглощается 2 моль водорода. Если образующееся при гидрировании вещество или исходное соединение нагревать с палладием, то получается *o*-ксилол. Озонированием исходного соединения получили только одно вещество в количестве 1,7 моль. Напишите структурную формулу исходного соединения и уравнения упомянутых реакций.

* 16.41. При жестком каталитическом гидрировании ($300-400^\circ$) метилциклопентана раскрывается кольцо, причем получается гексан (12%), 2-метилпентан (66%) и 3-метилпентан (22%). Напишите уравнения реакций и вычислите, сколько каждого вещества получится из 100 г метилциклопентана.

17. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

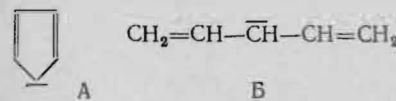
Строение и названия

17.1. Какие из приведенных систем являются ароматическими:

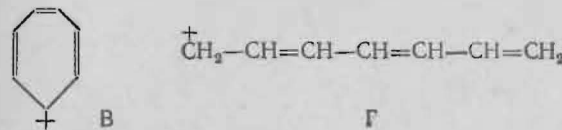


C_9H_{12}

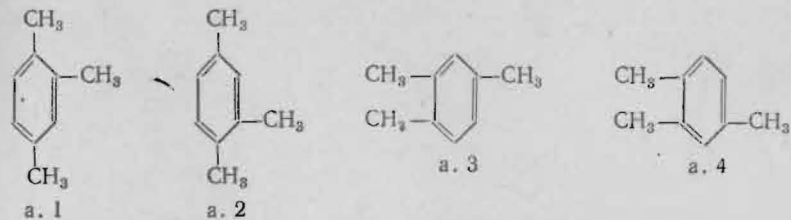
17.2. Дайте объяснение следующим фактам:
 а) анион А более стабилен, чем анион Б

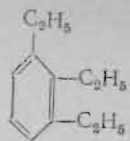


б) Катион В более устойчив, чем катион Г.

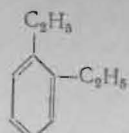


* 17.3. Какие из приведенных соединений являются идентичными (назовите их):

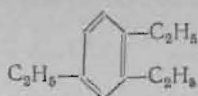




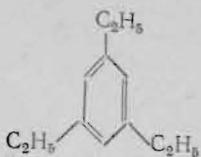
6. 1



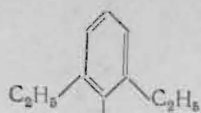
6. 2



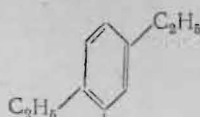
6. 3



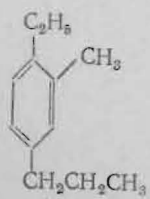
6. 4



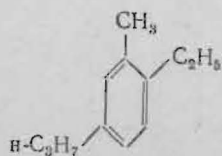
6. 5



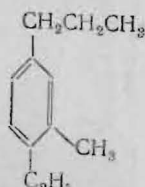
6. 6



в. 1



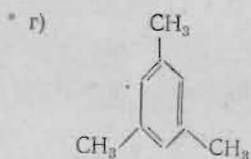
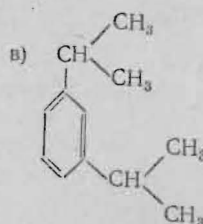
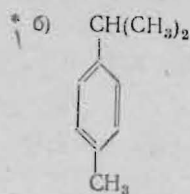
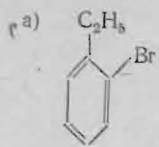
в. 2



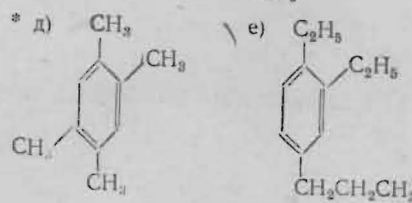
в. 3

17.4. Напишите структурные формулы всех изомеров метилэтилбензола. Назовите их.

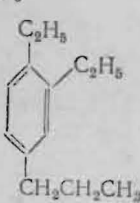
17.5. Назовите следующие соединения:



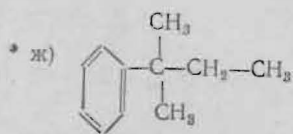
* г)



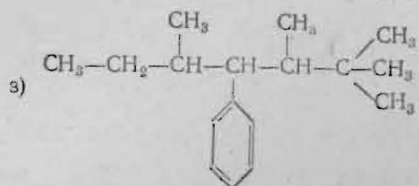
* д)



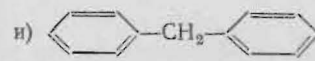
е)



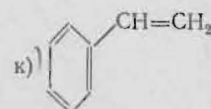
* ж)



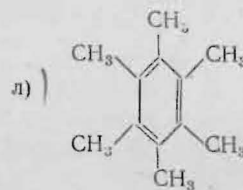
з)



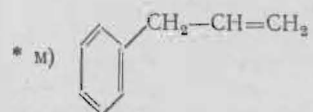
и)



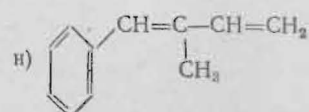
к)



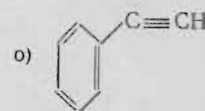
л)



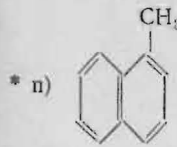
* м)



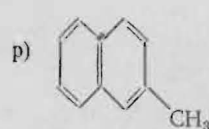
н)



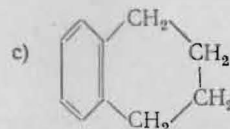
о)



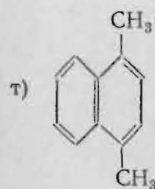
* п)



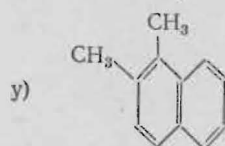
р)



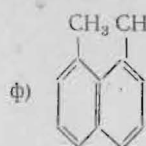
с)



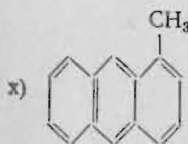
т)



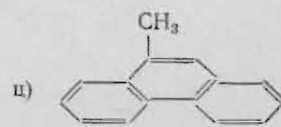
у)



ф)

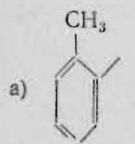


х)

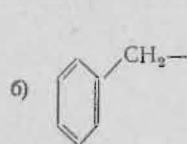


ц)

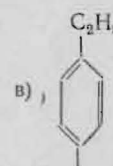
17.6. Назовите следующие радикалы:



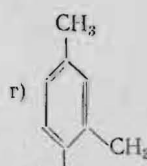
а)



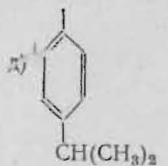
б)



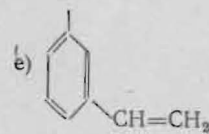
в)



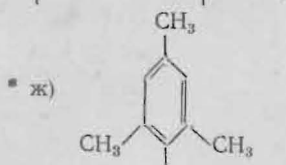
г)



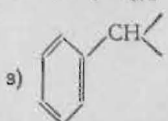
д)



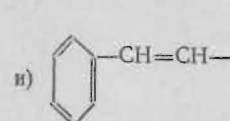
е)



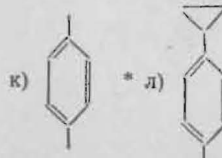
* ж)



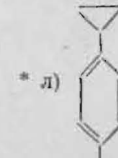
з)



и)



к)



* л)

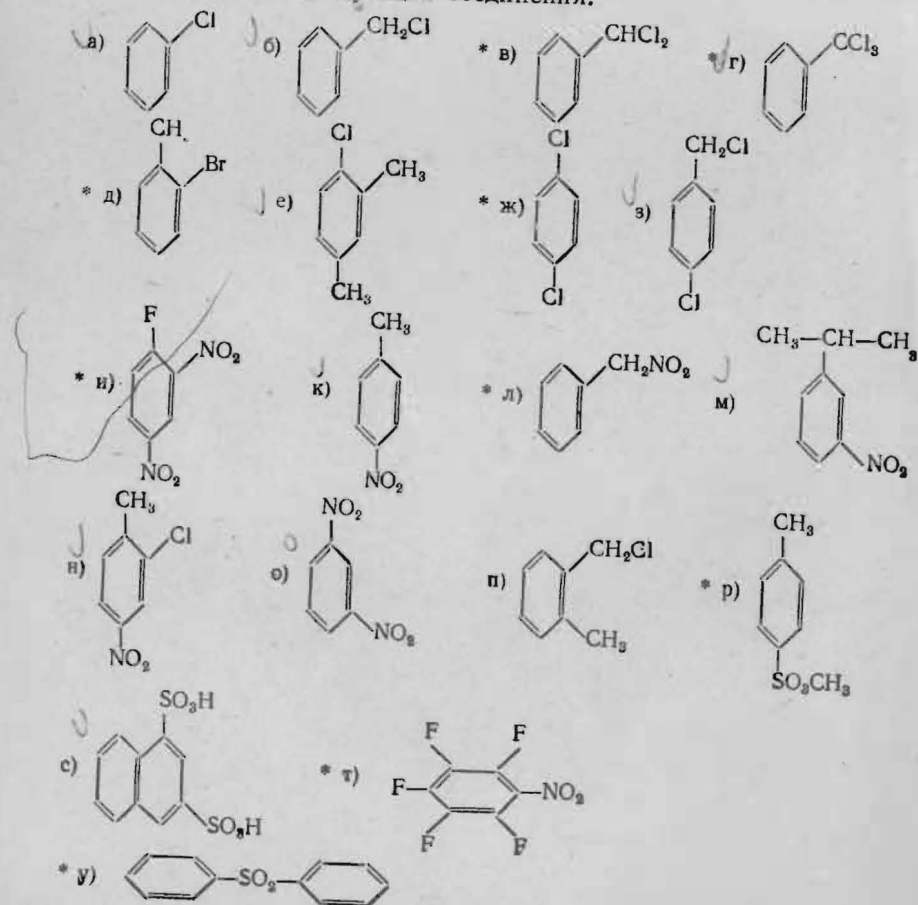
17.7. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- | | |
|----------------------------------|---------------------------------------|
| а) <i>n</i> -ксилол; | * и) <i>n</i> -метилстирол; |
| б) <i>o</i> -этилтолуол; | к) аллилбензол; |
| в) <i>n</i> -дизопропилбензол; | л) трифенилметан; |
| г) 1,2,3-триметилбензол; | м) пропенилбензол; |
| д) мезитилен; | * н) α , β -дифенилэтан; |
| * е) кумол; | о) β -метилнафталин; |
| ж) <i>сим.м.</i> -триэтилбензол; | * п) 1,5-диметилнафталин; |
| * з) <i>втор.</i> -бутилбензол; | * р) 2-метилантрацен. |

17.8. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов бензольного ряда, имеющих элементарный состав а) C_8H_{10} , б) C_9H_{12} . Назовите их.

17.9. Сколько существует дизамещенных (*R*, *R* и *R*, *R'*) соединений для нафталина? Назовите все возможные диметильные производные.

17.10. Назовите следующие соединения:



17.11. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- | | |
|---|-----------------------------------|
| а) <i>n</i> -хлортолуол; | * е) бензолсульфохлорид; |
| б) 1,3,4-трибромбензол; | ж) <i>o</i> -толуолсульфокислота; |
| в) бензальбромид; | з) <i>o</i> -нитротолуол; |
| * г) <i>n,n'</i> -дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ); | и) <i>n</i> -нитроэтилбензол; |
| д) этиловый эфир бензолсульфокислоты; | к) <i>сим.м.</i> -тринитробензол; |
| | * л) тротил (тол); |
| | * м) 1,8-динитронафталин. |

17.12. Сколько изомерных соединений может дать каждый из ксиолов при введении в ядро третьего заместителя? Назовите каждый из изомеров для случая, когда третьим заместителем является хлор.

17.13. Напишите структурные формулы всех возможных изомерных а) дибромбензолов; б) трибромбензолов; в) тетрабромбензолов. Дайте им названия. Предложите для дибромбензолов способ установления строения на основании сравнения дипольных моментов.

Получение ароматических углеводородов

17.14. Какие углеводороды могут образоваться при дегидрировании (ароматизации) следующих соединений:

- | | |
|----------------------------------|----------------------|
| а) циклогексан; | в) <i>n</i> -гептан; |
| * б) 1-циклогексилциклогексен-1; | г) <i>n</i> -октан; |
| | д) терпинолен? |

17.15. Какие углеводороды образуются при действии металлического натрия на смесь следующих веществ:

- а) иодбензол и бромистый изоамил;
 б) хлористый бензил и иодистый пропил;
 в) бромбензол и бромистый бензил.

17.16. С помощью реакции Вюрца — Фиттига получите следующие углеводороды:

- | | |
|--------------------------|----------------------|
| а) <i>n</i> -этилтолуол; | в) кумол; |
| б) изобутилбензол; | г) 1,3-диэтилбензол. |

17.17. Получите изобутилбензол из бензилмагнийхлорида.

17.19. При нагревании хлористого изоамила с бензолом и хлористым алюминием получается преимущественно *трет.*-амилбензол, а хлористый пропил в тех же условиях дает изопропилбензол. Какие соединения образуются при нагревании с хлористым алюминием следующих смесей:

- а) хлористый бутил с толуолом;
 б) бензилхлорид с бензолом;
 в) пропиловый спирт с бензолом;
 г) пропилен с толуолом;
 д) бутен-1 с этилбензолом;
 е) хлороформ с бензолом;
 ж) четыреххлористый углерод с бензолом?

17.19. При высокой температуре над катализаторами ацетилен образует бензол. Напишите схему реакции. Какое вещество в этих условиях получится из метилацетилена?

17.20. Если нагревать ацетон в присутствии концентрированной серной кислоты, то образуется 1,3,5-триметилбензол (мезитилен). Напишите схему реакции. Какие углеводороды должны получиться в этих условиях из следующих кетонов: а) метилэтилкетон; * б) дитилкетон?

* 17.21. Из циклогексана синтезируйте дифенил.

17.22. Синтезируйте двумя методами следующие углеводороды:

- | | |
|--|-----------------------------------|
| а) <i>m</i> -ксилол; | г) дибензил; |
| б) <i>n</i> -метилизопропилбензол (цимол); | д) α, α -дифенилэтан; |
| в) аллилбензол; | е) ди- α -нафтилметан. |

* 17.23. Синтезируйте этилбензол, исходя из ацетилена и неорганических реагентов.

Окисление, восстановление

17.24. При окислении толуола (5%-ным раствором KMnO_4) получается бензойная кислота. Какие ароматические кислоты получаются при окислении следующих веществ:

- | | |
|-------------------------------|--------------------------------|
| а) <i>n</i> -нитроэтилбензол; | г) стирол; |
| б) <i>o</i> -ксилол; | д) <i>m</i> -метилбутилбензол; |
| в) изопропилбензол; | е) <i>n</i> -дипропилбензол. |

17.25. Напишите реакции озонлиза для бензола и толуола. Можно ли с помощью озонлиза различить изомерные ксилолы?

17.26. При окислении нафталина (нагревание в токе O_2 над V_2O_5) образуется фталевый ангидрид. Напишите уравнение реакции.

17.27. Какое строение может иметь ароматический углеводород $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, если при его окислении получается кислота:

- а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$; б) $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$.

Напишите возможные структуры.

17.28. Углеводород с элементарным составом C_9H_{12} может быть окислен до бензолтрикарбоновой кислоты. При бромировании в присутствии FeCl_3 он дает только одно монобромпроизводное. Какова структура углеводорода?

17.29. Определите строение углеводорода C_8H_6 , если он обесцвечивает бромную воду, образует осадок с аммиачным раствором окиси серебра, а при окислении дает бензойную кислоту.

17.30. Сколько KMnO_4 (в нейтральной среде) требуется теоретически для окисления 4,8 г толуола до бензойной кислоты?

17.31. При каталитическом гидрировании бензола над никелем получается циклогексан. Какие углеводороды могут быть получены при гидрировании:

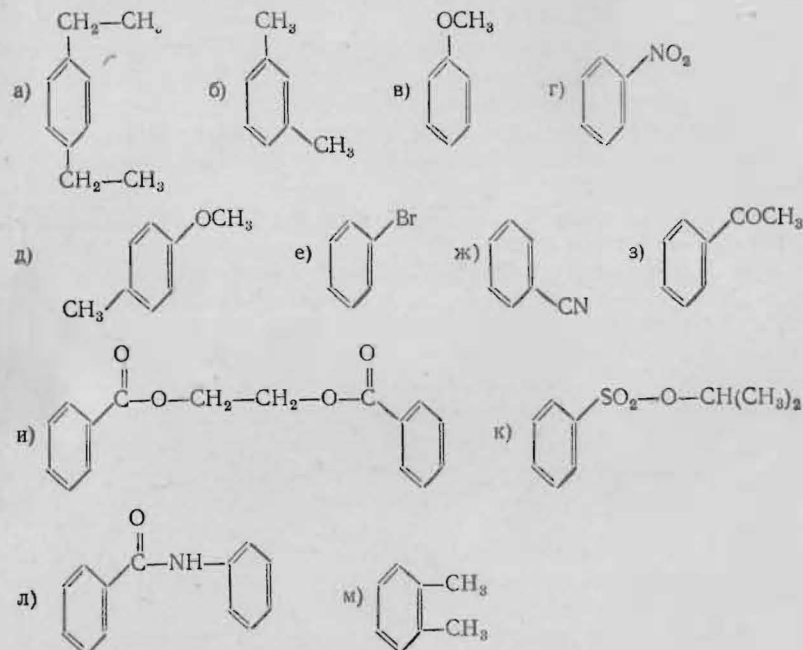
- | | |
|-------------------------------------|--------------------|
| а) пропилбензола; | * г) аллилбензола; |
| б) <i>n</i> -метилизопропилбензола; | д) фенилацетилена; |
| в) стирола; | * е) нафталина. |

Обратите внимание на возможность *цис-транс*-изомерии.

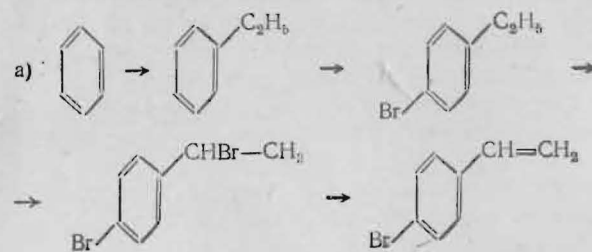
Электрофильное замещение

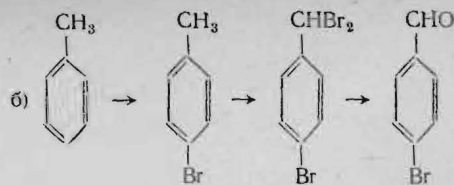
17.32. Сравните отношение бензола, циклогексана, циклогексена и циклогексадиена к действию брома и к действию окислителей.

17.33. Назовите следующие соединения, а также продукты их электрофильного бромирования (при замещении одного атома водорода, связанного с ароматическим ядром):



17.34. Действием каких реагентов и в каких условиях можно осуществить следующие превращения:





17.35. В каких условиях получают из толуола следующие соединения:

- а) *p*-бромтолуол; в) бромистый бензильден;
 б) бромистый бензил; г) бензотрибромид.

17.36. Получите из бензола: а) *o*-, *m*- и *p*-хлорнитробензолы;
 * б) *m*-бромбензойную кислоту; в) 3,4-дихлорбензойную кислоту.
 17.37. Напишите реакции гидролиза следующих галогенпроизводных: а) хлористого бензила; б) бензальхлорида; в) бензотрихлорида.

17.38. С помощью каких реакций можно различить хлористый бензил и *p*-хлортолуол?

* 17.39. С помощью каких химических реакций можно различить бромбензол и бромциклогексан?

17.40. Какова структурная формула соединения C_8H_6Cl , если при гидролизе оно образует 3-метил-4-хлорбензойную кислоту?

17.41. Соединение C_7H_6Cl легко гидролизуется с образованием нейтрального продукта C_7H_5OCl , а при окислении дает *m*-хлорбензойную кислоту. Какова его структурная формула?

17.42. Установите структурную формулу вещества, имеющего состав C_7H_7Cl , которое при хлорировании избытком хлора на свету и при нагревании превращается в соединение $C_7H_4Cl_4$, образующие в результате гидролиза водным раствором щелочи соль *o*-хлорбензойной кислоты.

* 17.43. При алкилировании толуола пропиленом (в присутствии $AlCl_3$) получается смесь веществ. Какие из них наиболее вероятны? Как доказать их строение?

17.44. Вычислите количество *o*-бромтолуола, которое получится при бромировании 100 г толуола в присутствии катализатора. Выход составляет 30% от теоретического.

17.45. Какие соединения получают при действии нитрующей смеси на толуол? Как идет процесс нитрования без серной кислоты?

17.46. Напишите уравнение реакции нитрования этилбензола: а) концентрированной азотной кислотой на холоду; б) разбавленной азотной кислотой при нагревании.

Укажите возможные изомеры мононитросоединений. Рассмотрите механизм реакции.

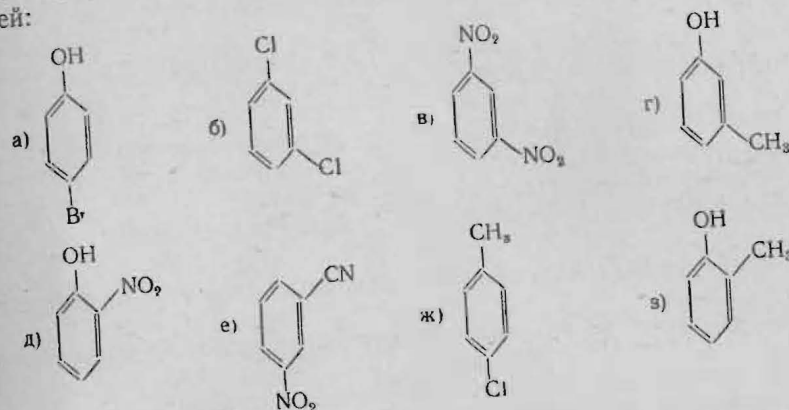
17.47. Какие мононитросоединения получают при нитровании хлорбензола? В каком из них легче идет замена атома хлора на гидроксил?

17.48. Какие мононитропроизводные получают при нитровании (в ядро) следующих соединений:

- а) изопропилбензол; г) *m*-этилтолуол;
 б) бензойная кислота; д) бензолсульфокислота;
 в) анизол; е) *m*-дихлорбензол?

Назовите главный продукт реакции. Расположите исходные соединения в ряд по легкости нитрования, включив в него и бензол.

17.49. Укажите вещества с согласованной ориентацией заместителей:



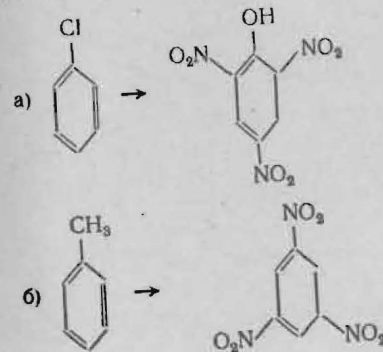
Назовите главный продукт, получающийся при мононитровании каждого из этих веществ.

17.50. Какое из соединений легче нитруется до тринитропроизводного — *m*-динитробензол или 2,4-динитротолуол?

17.51. Из бензола получите следующие соединения:

- * а) 2,5-дибромнитробензол; * г) *o*-хлорнитробензол;
 * б) *m*-бромнитробромбензол; * д) *p*-хлорнитробензол;
 * в) *m*-хлорнитробензол; * е) 1-хлор-2,4-динитробензол.

17.52. Как осуществить следующие превращения:



Строение и названия

* 17.53. Установите строение вещества с элементарным составом C_7H_8 , если оно нитруется концентрированной азотной кислотой с образованием нитросоединения $C_7H_7NO_2$ и окисляется перманганатом калия до соединения $C_7H_6O_2$, легко растворимого в щелочах.

17.54. Определите строение вещества $C_7H_4NO_2$, хлорирование которого избытком хлора при нагревании приводит к образованию соединения $C_7H_4NO_2Cl_3$, образующего при гидролизе *n*-нитробензойную кислоту.

* 17.55. Сколько бензола требуется, чтобы получить 40 г *m*-динитробензола, если его выход при нитровании составляет 93% от теоретического?

17.56. Какие вещества получаются при сульфировании следующих соединений (ввести только одну сульфогруппу):

- | | |
|-------------------------|--------------------------|
| а) пропилбензол; | д) 1-хлор-2-нитробензол; |
| б) нитробензол; | е) <i>n</i> -ксилол; |
| в) бензолсульфокислота; | ж) фенол; |
| г) хлорбензол; | * з) нафталин? |

17.57. Из бензола получите все изомерные хлорбензолсульфокислоты.

17.58. Получите из толуола все возможные сульфобензойные кислоты.

17.59. Из бензола получите следующие соединения:

- а) 3-бром-5-нитробензолсульфокислоту;
- б) 3-хлор-5-нитрофенол;
- в) 4-хлор-3-нитробензолсульфокислоту;
- г) 2-бром-5-нитробензолсульфокислоту.

17.60. Получите из толуола следующие вещества:

- а) 3-бром-4-толуолсульфокислоту;
- б) 4-нитро-2-сульфобензойную кислоту;
- в) 4-хлор-3-сульфобензойную кислоту;
- г) 5-бром-2-толуолсульфокислоту;
- д) *m*-сульфохлорбензойную кислоту;
- * е) тозилхлорид.

17.61. Из бензолсульфокислоты получите следующие вещества:

- | | |
|------------|--------------------------|
| а) бензол; | * в) бензолсульфохлорид; |
| б) фенол; | г) бензойную кислоту. |

* 17.62. Для дезинфекции используется так называемый «дихлорамин Т» (*n*- $CH_3C_6H_4SO_2NCl_2$). Как его получить из толуола?

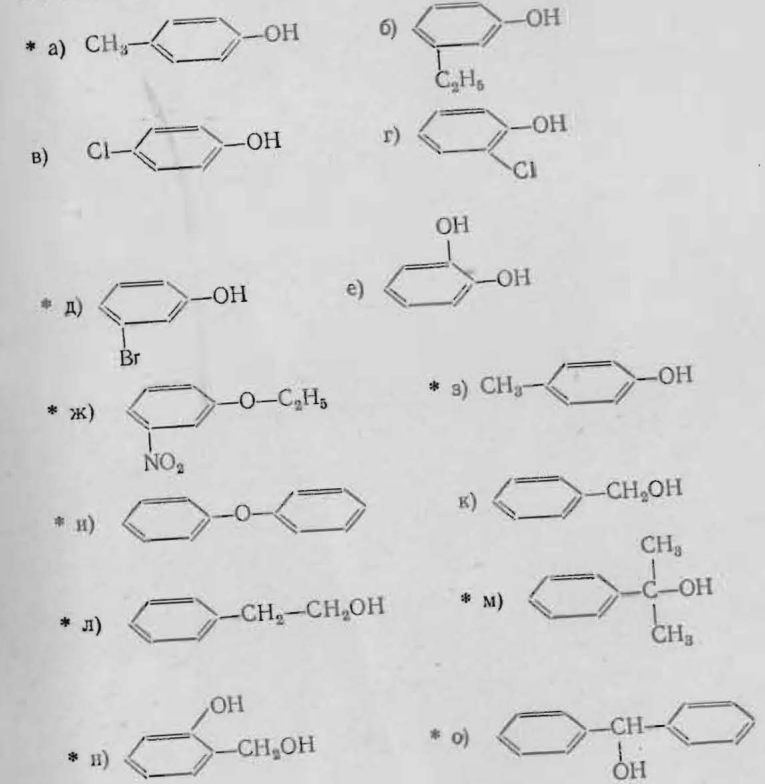
17.63. Какова структура соединения $C_7H_8SO_3$, если при окислении перманганатом калия оно дает сульфобензойную кислоту, а при сплавлении со щелочью — *o*-крезол?

17.64. Установите структурную формулу вещества $C_7H_7SO_3Cl$, которое при окислении образует сульфобензойную кислоту, а при галогенировании — лишь одно моногалогенпроизводное.

18.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- | | |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| а) <i>m</i> -крезол; | з) 5-метил-2-изопропилфенол; |
| б) <i>n</i> -этилфенол; | * и) β-фенилпропиловый спирт; |
| в) 2,4-динитрофенол; | к) метилфенилкарбинол; |
| г) <i>o</i> -нитрофенол; | л) <i>n</i> -бромбензиловый спирт; |
| * д) пикриновая кислота; | * м) этил- <i>o</i> -толилкарбинол; |
| е) 2,4,6-трибромфенол; | н) диметилбензилкарбинол. |
| * ж) фенол-2,4-дисульфокислота; | |

18.2. Назовите следующие соединения:



18.3. Напишите структурные формулы и назовите все изомеры:

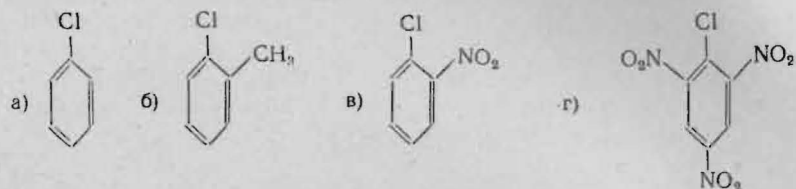
а) двухатомных фенолов формулы $C_6H_4(OH)_2$;

б) трехатомных фенолов формулы $C_6H_3(OH)_3$.

Получение

* 18.4. Напишите уравнения реакций, на которых основаны технические методы получения фенола.

18.5. Укажите, в каком порядке возрастает легкость замещения галогена на гидроксильную группу при действии водных растворов щелочей на приведенные соединения:



Дайте объяснение влиянию заместителей.

18.6. Как из *o*-хлортолуола можно получить *o*-крезол? Напишите уравнения реакций и их условия.

18.7. Предложите схемы следующих синтезов (укажите условия реакций и назовите промежуточные вещества):

- а) бензол → *p*-нитрофенол;
 б) бензол → дифениловый эфир;
 в) толуол → бензиловый эфир *n*-бромбензойной кислоты.

18.8. Исходя из бензола, синтезируйте

- а) *n*-бромфенол; д) 2,6-динитрофенол;
 б) трибромфенол; * е) *o*-аминофенол;
 * в) анизол; * ж) *n*-аминофенол.
 г) *m*-нитроанизол;

18.9. Напишите последовательность реакций синтеза только из неорганических веществ.

18.10. Напишите схемы получения пикриновой кислоты а) из хлорбензола; б) из 2,4-фенолдисульфокислоты.

18.11. Предложите метод синтеза 4-этилпирокатехина.

18.12. Напишите уравнения реакций получения бензилового спирта различными способами.

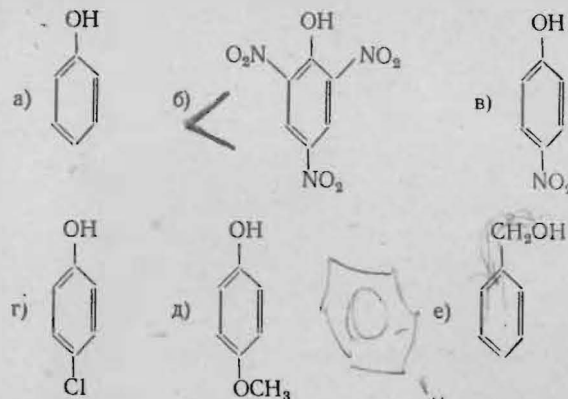
18.13. Напишите уравнение реакции получения β-фенилэтилового спирта действием окиси этилена на бензол. В каких условиях идет эта реакция? Для каких целей используется этот спирт?

18.14. Исходя из толуола, синтезируйте: а) бензилацетат; б) *n*-нитробензиловый спирт; в) фенилбензилкарбинол.

* 18.15. Напишите схему синтеза α-нафтола, исходя из бензола и янтарного ангидрида.

Свойства

18.16. Расположите следующие соединения в порядке возрастания кислотных свойств:



18.17. Напишите уравнения реакций и назовите вещества, образующиеся при взаимодействии фенолята калия со следующими соединениями:

- а) иодистый метил; г) бромистый аллил;
 б) изоамилбромид; д) хлорангидрид пропионовой кислоты;
 в) бромбензол (нагревание в присутствии медного порошка); е) диметилсульфат;
 * ж) двуокись углерода.

18.18. Как получить фенилпропиловый эфир из фенола и пропилового спирта? Напишите уравнения реакций, укажите условия.

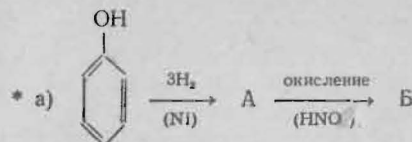
18.19. Какие соединения получатся при действии на *m*-крезол следующих веществ:

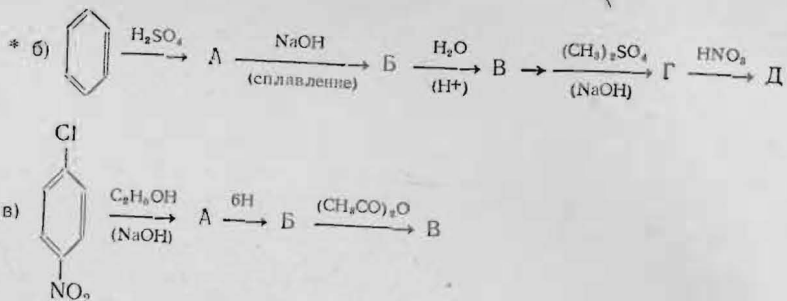
- а) едкий натр; е) уксусный ангидрид;
 б) бром; ж) диазометан;
 в) азотная кислота; з) хлористый *n*-нитрофенилдиазоний?
 г) серная кислота;
 д) азотистая кислота;

18.20. Напишите реакцию *n*-крезола с метиловым эфиром *n*-толуолсульфокислоты (в присутствии щелочи).

18.21. Укажите, какие соединения образуются при нитровании, сульфировании и галогенировании (провести монозамещение) следующих веществ: а) *n*-хлорфенол; б) крезол; в) *o*-бромфенол.

18.22. Напишите формулы и названия промежуточных и конечных веществ в следующих схемах:





18.23. Путем каких превращений можно из фенола получить капролактан.

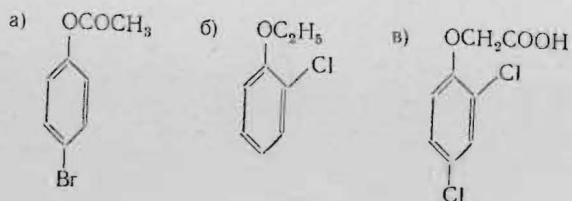
18.24. Напишите схемы следующих синтезов:

а) фенол \rightarrow пикриновая кислота;

б) бензол \rightarrow 2,4-динитрофенол;

* в) бромбензол \rightarrow пикриновая кислота.

18.25. Предложите схемы превращения фенола в следующие соединения:



Для чего используется вещество «в» (так называемое «2,4-ДУ»)?

* 18.26. Предложите схему синтеза одного из видов искусственного мускуса, имеющего строение 2,6-динитро-1-метил-3-метокси-4-трет-бутилбензола, из метилового эфира *m*-крезола.

18.27. Предложите схему синтеза фенацетина (*n*-этоксацетанилида) из фенола.

18.28. Как отличить друг от друга глицерин, фенол и гексиловый спирт?

18.29. Предложите химические способы разделения следующих смесей:

а) амиловый спирт и фенол;
б) анилин, фенол и нитробензол.

* 18.30. Укажите качественные реакции, при помощи которых можно отличить друг от друга следующие вещества: $C_6H_5OCH_2COOH$, *n*- $CH_3COC_6H_4OH$, $C_6H_5OCOSCH_3$.

* 18.31. Укажите путь превращения *n*-аминофенола в 2-бром-4-аминофенол.

18.32. Как, исходя из *o*-нитрофенола, синтезировать монометилвый эфир пирокатехина?

18.33. Напишите уравнения реакций резорцина со следующими соединениями: а) диметилсульфат (в щелочной среде); б) уксусный ангидрид; в) диазометан.

* 18.34. Образование каких моносulьфокислот возможно при действии серной кислоты на монометилвый эфир пирокатехина?

* 18.35. Напишите реакцию хлорметилирования диметилового эфира пирокатехина (вератрола).

* 18.36. Какие соединения получатся при действии на флороглюцин: а) гидросиламина; б) диазометана?

18.37. Какое вещество получится при действии на резорцин хлористого фенилдиазония?

18.38. Объясните, почему при действии гидросиламина на хинон получается то же соединение, которое образуется при действии азотистой кислоты на фенол.

18.39. Какие соединения получатся при действии на бензиловый спирт:

а) металлического натрия;

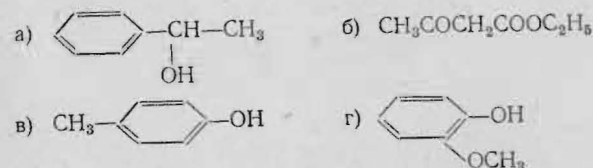
б) уксусного ангидрида;

в) треххлористого фосфора;

г) раствора перманганата калия;

* д) метилтозилата (в щелочной среде)?

* 18.40. Какие из следующих соединений реагируют с водным раствором щелочи и дают окрашивание с хлорным железом:



* 18.41. Как можно различить *o*-крезол и бензиловый спирт?

* 18.42. Предложите опыты, с помощью которых можно доказать, что салигенин *o*- $HO-C_6H_4-CH_2OH$ содержит одну фенольную гидроксильную группу и одну спиртовую.

* 18.43. Как из $1-^{14}C$ -*n*-крезола получить $4-^{14}C$ -1-метил-4-этилциклогексан?

18.44. Сколько граммов фенола было в реакционной смеси, если при действии бромной воды получилось 4,97 г трибромфенола?

18.45. Сколько граммов бихромата калия требуется теоретически для окисления в кислой среде 20 г гидрохинона в хинон?

18.46. Напишите структурную формулу соединения $C_6H_6SO_4$, которое при действии водного раствора щелочи дает вещество $C_6H_4SO_4Na_2$. При сплавлении последнего со щелочью и подкислении получается резорцин.

18.47. Напишите структурную формулу соединения $C_8H_{10}O$, если оно дает окрашивание с хлорным железом, растворяется в щелочах и метилируется диметилсульфатом в щелочной среде. При окислении продукта метилирования получается *m*-метоксибензойная кислота.

18.48. Вещество C_7H_8O не дает окрашивания с хлорным железом, не растворяется в водной щелочи, при окислении дает бензойную кислоту. Что это за соединение?

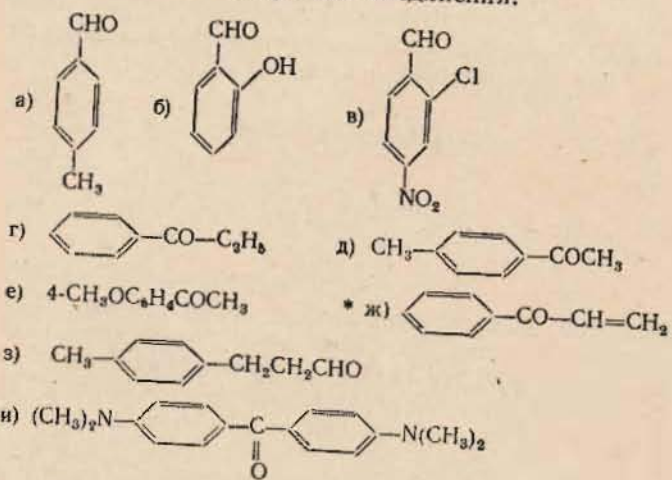
19. АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Строение и названия

19.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- | | |
|--|-----------------------------------|
| а) <i>o</i> -толуиловый альдегид; | дегид (вератровый альдегид); |
| б) <i>p</i> -хлорбензальдегид; | з) фенилуксусный альдегид; |
| в) <i>m</i> -нитробензальдегид; | и) ацетофенон; |
| г) <i>p</i> -метоксибензальдегид (анисовый альдегид обенин); | к) бензофенон; |
| д) <i>p</i> -диметиламинобензальдегид; | л) фенил- <i>p</i> -толилкетон; |
| е) α -фенилпропионовый альдегид; | м) метилбензилкетон; |
| ж) 3,4-диметоксибензальдегид; | н) фенацилбромид; |
| | * о) дезоксибензоин; |
| | п) <i>o</i> -фталевый диальдегид; |
| | р) коричный альдегид. |

19.2. Назовите следующие соединения:



* к) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5$

19.3. Напишите структурные формулы всех изомерных карбонильных соединений ароматического ряда состава $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ и назовите их.

Получение

19.4. При окислении каких спиртов (с тем же числом атомов углерода) образуются следующие соединения:

- | | |
|-----------------------------------|-----------------|
| а) бензальдегид; | г) бутирофенон; |
| б) <i>m</i> -толуиловый альдегид; | д) бензофенон; |
| в) фенилуксусный альдегид; | е) фенилацетон. |

Эти же соединения получите гидролизом соответствующих дигалогенпроизводных.

19.5. Какие вещества образуются при гидролизе следующих соединений: а) 2,2-дихлор-1-фенилпропан; б) метилбензилдихлорметан; в) бромистый бензилиден?

* 19.6. При окислении какого соединения состава $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, имеющего бензольное кольцо и двойную связь, получается *o*-цианбензальдегид?

19.7. Какие соединения образуются при взаимодействии следующих веществ в присутствии хлористого алюминия:

- | |
|--------------------------------------|
| а) хлористый ацетил и толуол; |
| б) хлористый пропионил и этилбензол; |
| в) толуол и уксусный ангидрид; |
| г) толуол и фосген? |

19.8. Из соответствующих соединений по реакции Фриделя — Крафтса получите:

- | | |
|--------------------|---------------------------------|
| а) ацетофенон; | г) фенил- <i>p</i> -толилкетон; |
| * б) бензофенон; | д) фенилбензилкетон. |
| в) этилфенилкетон; | |

19.9. Напишите уравнение реакции получения салицилового альдегида из фенола и хлороформа (реакция Реймера — Тимана). Какой побочный продукт образуется при этом? Какие альдегиды (ориентация) получатся в этих условиях (каких?): а) из *p*-крезола; б) из монометилового эфира гидрохинона?

19.10. Предложите метод превращения $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ в $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$.

19.11. Как получить (предложите схемы синтезов):

- | |
|---|
| а) 2,4-динитробензальдегид из толуола; |
| * б) <i>p</i> -хлорбензальдегид из бензола; |
| в) <i>m</i> -хлорбензальдегид из толуола. |

19.12. Предложите схемы получения обенина (*p*-метоксибензальдегида) из а) *p*-оксибензойного альдегида; б) *p*-крезола; в) анизола. Укажите условия реакции. Для а) и б) предложите способ обнаружения исходного вещества в конечном продукте синтеза.

* 19.13. Получите гваякол, исходя из бензола. Как затем ввести формильную группу, чтобы получить ванилин (3-метокси-4-оксибензальдегид)?

19.14. Какие существуют способы прямого введения формильной группы в ароматическое ядро?

* 19.15. Укажите синтетические методы получения следующих альдегидов:

- | | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| а) <i>p</i> -бромбензальдегида; | в) 2,4-диметоксибензальдегида; |
| б) 2,5-диметилбензальдегида; | г) терефталевого альдегида. |

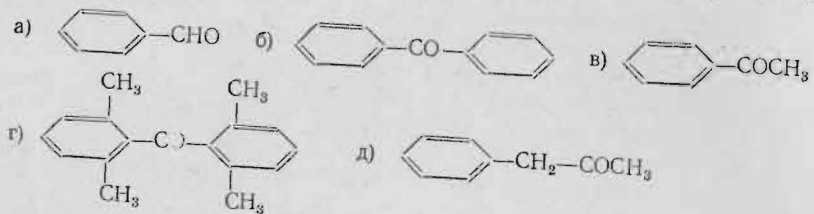
Свойства

19.16. Напишите уравнения реакций *p*-толуилового альдегида со следующими веществами:

- а) тиосульфит натрия;
 б) синильная кислота;
 в) этилмагнийбромид;
 г) гидроксилламин;
 д) фенилгидразин;
 е) анилин;
 ж) диметиланилин.

Укажите условия реакции.

19.17. В каком порядке изменяется реакционная способность карбонильной группы (реакция с гидроксилламином) в следующих соединениях:



19.18. Какие соединения образуются при действии метилмагний-иодида на

- * а) бензальдегид;
 б) анисовый альдегид;
 в) вератровый альдегид;
 г) ацетофенон?

19.19. Напишите уравнение реакции серебряного зеркала для бензальдегида.

19.20. Какие соединения образуются при действии амальгамированного цинка в соляной кислоте (восстановление по Клемменсену) на следующие кетоны: а) ацетофенон; б) пропиофенон; в) бензофенон.

* 19.21. Как можно различить бензофенон, *o*-толуиловый альдегид и *m*-нитротолуол?

19.22. Напишите уравнения реакции Канниццаро (условия?) для следующих альдегидов: а) бензойного; б) *m*-бромбензойного; в) анисового.

Назовите продукты реакции.

19.23. Как реагирует и реагирует ли анисовый альдегид со следующими веществами (укажите условия):

- а) водный раствор КОН (конц.);
 б) ледяная уксусная кислота;
 в) уксусный ангидрид;
 * г) анизол;
 д) кислород;
 * е) фенилгидразин;
 * ж) триэтиламин;
 з) бутилмагнийхлорид?

19.24. Какие соединения образуются при конденсации бензальдегида со следующими соединениями:

- а) уксусный альдегид;
 б) масляный альдегид;
 * в) метилэтилкетон;
 * г) динитрил малоновой кислоты;
 д) циклогексанон;
 е) анилин?

19.25. *m*-Оксибензальдегид не вступает в реакцию Канниццаро в кипящем растворе едкого натра. Объясните этот факт, имея в виду, что фенолы представляют собой относительно сильные кислоты. Можно ли ожидать, что *m*-оксибензальдегид будет вступать в реакцию Канниццаро?

* 19.26. Напишите формулы всех изомеров оксимов фенилглиоксала (*син*- и *анти*-).

* 19.27. Какие вещества могут образоваться при действии гидразина на 4-метоксибензальдегид? Обратите внимание на стереоизомеры. Какие превращения могут происходить, если продукты реакции нагреть со щелочью?

19.28. Напишите проекционные формулы стереоизомерных оксимов фенил-*m*-толилкетона. Какие вещества образуются из них при перегруппировке Бекмана? Какие соединения получатся, если подвергнуть перегруппировке стереоизомерные оксимы 2-фенилциклогексанона?

* 19.29. Можно ли ожидать, что между следующими парами соединений произойдет реакция конденсации? Если да, то укажите тип требуемого катализатора и напишите уравнения реакций

- а) $C_6H_5-CHO + CH_3-CH_2-CHO$
 б) $C_6H_5-CH=CH-CHO + C_2H_5-CO-CH_3$
 в) $C_6H_5-CHO + CH_3-CH=CH-CHO$

19.30. Какие соединения образуются при следующих реакциях (синтез Перкина; нагревание с ацетатом натрия):

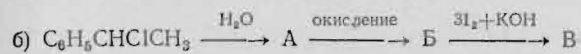
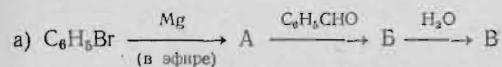
- а) $4-CH_3C_6H_4-CHO + (CH_3CO)_2O \longrightarrow$
 б) $C_6H_5-CHO + (CH_3CH_2CO)_2O \longrightarrow$

Укажите конфигурацию продуктов реакции.

19.31. Напишите уравнения реакций нитрования (ввести одну нитрогруппу) следующих соединений: а) бензальдегид; б) ацетофенон; в) дезоксибензоин.

Дайте обоснование ориентации при вступлении заместителя. Как защитить альдегидную группу бензальдегида от окисления?

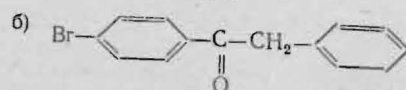
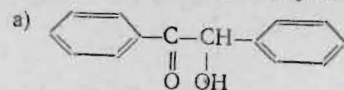
19.32. Напишите формулы промежуточных и конечных соединений в следующих схемах:



19.33. Синтезируйте следующие соединения из бензальдегида и других необходимых реагентов:

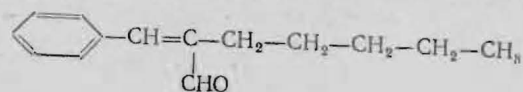
- а) $C_6H_5COC_6H_5$ в) $C_6H_5CHBrCH(OH)C_6H_5$
 б) $C_6H_5CH(OH)COOC_2H_5$ г) $C_6H_5CH_2C(OH)(C_6H_5)_2$

19.34. Исходя из толуола, получите следующие соединения:



19.35. Как получить фенилацетилен из ацетофенона?

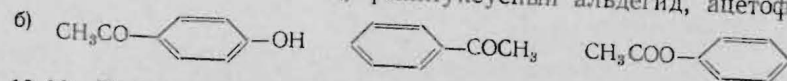
19.36. Душистое вещество «жасмин-альдегид» имеет следующую формулу:



Напишите реакцию получения из бензальдегида и назовите его по правилам IUPAC. Какие вещества могут образоваться при его озонировании с последующим гидролизом?

19.37. При помощи каких реакций можно различить следующие вещества:

а) *n*-толуиловый альдегид, фенилуксусный альдегид, ацетофенон;



19.38. Как химическим путем разделить смесь бензилового спирта и бензальдегида?

19.39. Какова структурная формула вещества состава C_8H_8O , если оно дает производные с гидроксиламином и фенилгидразином, вступает в реакцию с аммиачным раствором окиси серебра, а при окислении хромовой смесью превращается в терефталевую кислоту.

* 19.40. Определите строение вещества C_8H_8O , которое дает производные с гидроксиламином и фенилгидразином, не изменяется при действии спиртового раствора цианистого калия, а при действии иода и щелочи образует иодоформ и бензойную кислоту.

19.41. Вещество $C_{14}H_{10}O_2$ при действии гидроксиламина дает диоксим, а при окислении — бензойную кислоту в качестве единственного продукта окисления. Какова структура исходного вещества?

20. АРОМАТИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

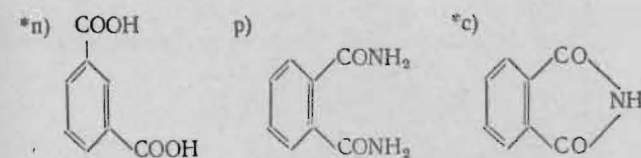
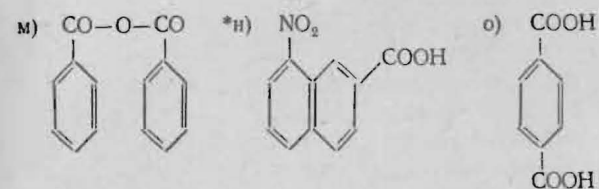
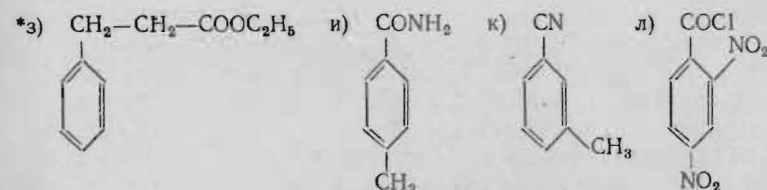
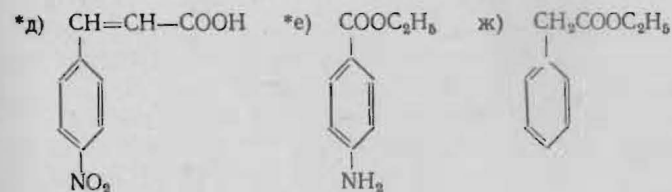
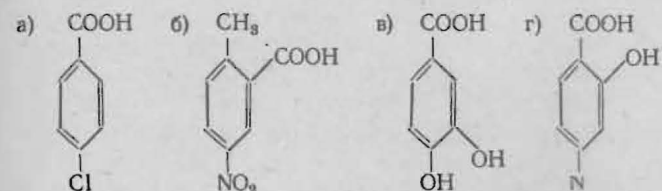
Строение и названия

20.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- | | |
|--------------------------------------|------------------------------------|
| а) <i>n</i> -нитробензойная кислота; | г) фенилуксусная кислота; |
| б) <i>o</i> -толуиловая кислота; | д) салициловая кислота; |
| в) 3,5-дихлорбензойная кислота; | е) антрилиловая кислота; |
| | ж) 3,4,5-триоксibenзойная кислота; |

- | | |
|---|------------------------------|
| з) фталевая кислота; | л) 3,5-динитробензоилхлорид; |
| и) терефталевая кислота; | м) фталевый ангидрид. |
| к) коричневая кислота (<i>транс</i>); | |

20.2. Назовите следующие соединения:



20.3. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических кислот с общей формулой $C_8H_8O_2$ и назовите их.

* 20.4. Напишите структурные формулы ароматических кислот состава $C_9H_8O_2$ с карбоксильной группой в боковой цепи и дайте им названия, рассматривая их как производные алифатических карбоновых кислот.

Получение

20.5. Какие ароматические кислоты могут быть получены при окислении следующих веществ:

- | | |
|---------------------------------|------------------------|
| а) <i>m</i> -нитробензальдегид; | г) <i>o</i> -ксилол; |
| б) 1-фенилпропанол-3; | * д) <i>p</i> -ксилол; |
| в) <i>n</i> -нитроэтилбензол; | |

20.6. Предложите схему синтеза *m*-аминобензойной кислоты из бензонитрила.

20.7. Какая кислота получается при действии щелочного раствора гипохлорита натрия на ацетофенон с последующим подкислением?

* 20.8. Предложите 2—3 способа получения *n*-этилбензойной кислоты из бензола. Как сделать синтез меченой $p\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4^{14}\text{COOH}$, располагая $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$?

* 20.9. Какое вещество получится, если на хлористый бензил подействовать цианистым калием, после чего полученное соединение гидролизовать? Легче или труднее пойдет первая реакция, если взять *n*-нитробензилхлорид?

20.10. При действии янтарного ангидрида на бензол в присутствии AlCl_3 образуется β -бензоилпропионовая кислота. Какие вещества (назовите их) в аналогичных условиях образуются при взаимодействии следующих соединений:

- этилбензол + янтарный ангидрид \rightarrow
- бензол + глутаровый ангидрид \rightarrow
- бензол + метилянтарный ангидрид \rightarrow
- n*-ксилол + $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \rightarrow$
- n*-ксилол + $\text{ClCON}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow$
- нафталин + $\text{ClCH}_2\text{COOH} \rightarrow$

20.11. Напишите уравнения реакций получения α -оксифенилуксусной (миндальной) кислоты из бензальдегида.

20.12. Получите коричную кислоту по реакции Перкина. Какова геометрия двойной связи у этого соединения. Образуются ли промежуточные вещества с асимметрическим углеродным атомом?

20.13. В каких условиях реагируют между собой:

- n*-метоксибензальдегид и этиловый эфир пропионовой кислоты;
 - салициловый альдегид и цианистый бензил;
 - o*-толуиловый альдегид и малоновый эфир?
- Назовите продукты реакции.

20.14. Используя малоновый эфир, получите следующие кислоты:

- | | |
|---------------------------------|--|
| * а) β -фенилпропионовую; | г) α -метил- β -фенилпропионовую; |
| б) γ -фенилмасляную; | д) коричную. |
| в) этилбензилуксусную; | |

20.15. Следующие кислоты синтезируйте с помощью ацетоуксусного эфира:

- | | |
|---|---|
| а) γ -фенилмасляную; | * в) α -этил- γ -фенилмасляную; |
| б) α -этил- γ -фенилвалериановую; | г) дибензилуксусную. |

20.16. Предложите схемы получения:

- бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5^{14}\text{COOH}$, используя K^{14}CN ;
- бензойной кислоты из анилина;
- n*-толуиловой кислоты из β -(*n*-толил) этанола;
- n*-метоксибензойной кислоты из *n*-нитроанизола;
- m*-этоксibenзойной кислоты из бензонитрила;
- фенилглиоксалевоы кислоты из бензальдегида.

* 20.17. Предложите методы получения 2,4- и 2,5-диметилбензойных кислот, исходя из углеводородов, содержащихся в каменноугольной смоле.

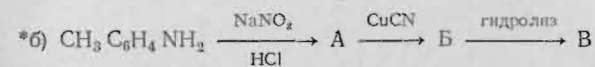
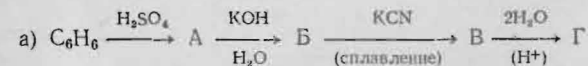
20.18. Получите антралиловую кислоту: а) из бензола; б) из фталимида; * в) из нафталина.

* 20.19. Толуол алкилировали по Фриделю — Крафтсу с помощью пропилена и изобутилена. Какие кислоты получатся при окислении *para*-изомеров полученных веществ?

* 20.20. Укажите путь синтеза *o*-бромкоричной кислоты из *o*-бромтолуола.

* 20.21. Напишите схему синтеза кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$ из ацетофенона, воспользовавшись реакцией Реформатского.

20.22. Напишите формулы промежуточных и конечных соединений в следующих схемах:

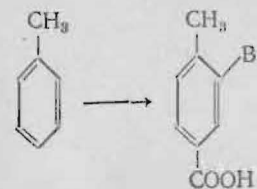


20.23. Исходя из толуола, синтезируйте следующие кислоты:

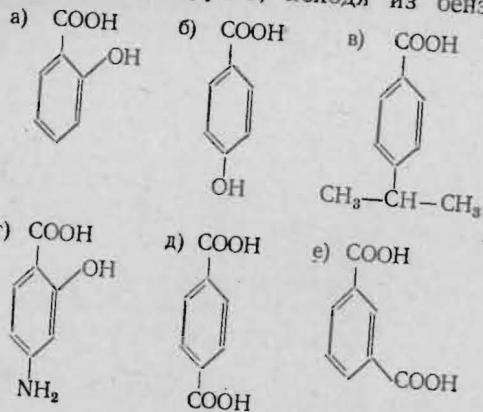
- | | |
|---|------------------------------|
| а) <i>n</i> -толуиловую; | д) 3,5-динитробензойную; |
| * б) <i>m</i> -толуиловую; | е) 3-нитро-4-бромбензойную; |
| в) фенилуксусную; | ж) <i>n</i> -аминобензойную. |
| г) <i>o</i> -, <i>m</i> - и <i>p</i> -нитробензойную; | |

Какое значение имеет последняя кислота в биологии?

20.24. Укажите наиболее рациональную последовательность реакций в следующем превращении:



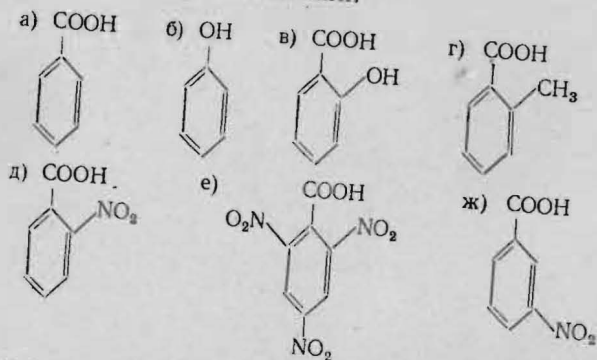
20.25. Синтезируйте, исходя из бензола следующие кислоты:



20.26. Какая кислота получается при щелочном гидролизе курмарина (посмотрите формулу в учебнике)? Какова ее геометрия?
 * 20.27. Какими способами можно синтезировать бензойную кислоту из бензола, не применяя реакций, ведущих к промежуточному образованию толуола и нитросоединения?

Свойства

20.28. Укажите, в какой последовательности изменяется кислотность следующих соединений:



20.29. Напишите уравнения реакций бензойной кислоты со следующими веществами:

- раствор едкого натра;
- едкий натр при сплавлении;
- этиловый спирт (в присутствии серной кислоты);
- пятихлористый фосфор;
- азотная кислота (в присутствии серной кислоты);
- бром (в присутствии катализатора);
- хлористый тионил.

* 20.30. Получите хлористый бензоил в одну стадию из бензола.
 20.31. Напишите уравнения реакций между следующими соединениями:

- хлористый бензоил и ацетат натрия;
- хлористый бензоил и диизопропиламин;
- бромистый этил и натриевая соль *n*-толуиловой кислоты.

20.32. В аптеке имеются жаропонижающие средства: аспирин, фенацетин и бензоат натрия. Как их различить по химическим реакциям?

20.33. Напишите уравнения реакций салициловой кислоты со следующими веществами (укажите условия):

- бром;
- этиловый спирт;
- хлористый ацетил;
- азотная кислота.

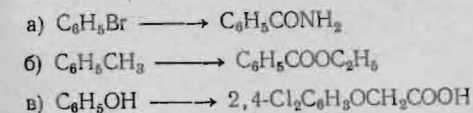
20.34. Как различить салициловую и антралиловую кислоту по химическим свойствам?

20.35. Напишите реакцию диметилтерефталата с этиленгликолем. Какое техническое значение имеет этот процесс?

20.36. Как различить по химическим свойствам салол и ПАСК (*n*-аминосалициловая кислота, антитуберкулезное средство)?

* 20.37. Как установить нахождение меченого углеродного атома (^{14}C) в алифатической части β -фенилпропионовой кислоты?

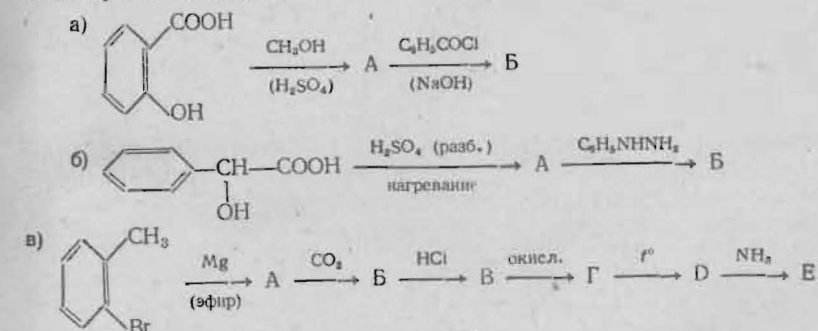
20.38. Предложите схемы следующих превращений:



Для каких целей применяется последнее вещество?

20.39. Предложите 2—3 пути превращения анизола в *n*-метоксибензамид?

20.40. Напишите формулы промежуточных и конечных веществ в следующих схемах:



* 20.41. Объясните, почему многоосновные кислоты бензола идентифицируют в виде производных, а не как таковые.

20.42. Как различить с помощью химических превращений *m*-диэтилтолуамид («ДЭТА», инсекторепеллент) и бутилбензоат?

... какими химическими методами можно разделить следующие смеси веществ:

- а) ацетофенон и фталевая кислота;
- б) бензойная кислота и фенол;
- в) бензальдегид, бензиловый спирт и бензойная кислота?

* 20.44. Установите строение оптически деятельного вещества $C_8H_8O_3$, которое хорошо растворяется в водной щелочи, образует сложные эфиры с кислотами и спиртами, не дает окрашивания с хлорным железом, а при энергичном окислении превращается в бензойную кислоту.

20.45. Каково строение вещества $C_7H_6N_2O_3$, если оно при щелочном гидролизе выделяет аммиак, а при восстановлении продукта его гидролиза образуется антралиловая кислота.

* 20.46. Установите строение вещества $C_7H_4OCl_2$, легко гидролизующегося до $C_7H_5O_2Cl$, а при взаимодействии с аммиаком образующего вещество C_7H_6NOCl , из которого при гидролизе получается *n*-хлорбензойная кислота.

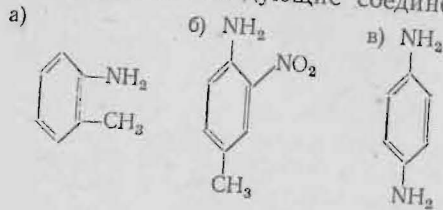
21. АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ, ДИАЗСОЕДИНЕНИЯ, АЗОСОЕДИНЕНИЯ И АЗОКРАСИТЕЛИ

Строение и названия

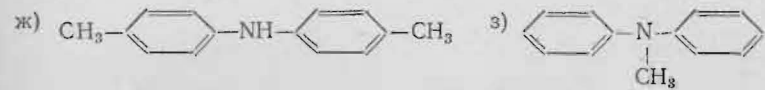
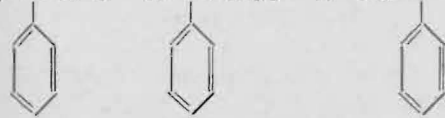
21.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) метиланилин;
- б) *n*-толуидин;
- в) *o*-броманилин;
- г) бензиламин;
- д) β -фенилэтиламин;
- е) *n*-аминодиметиланилин;
- ж) ди-*o*-толиланилин;
- з) *o*-анизидин;
- и) *m*-фенилендиамин;
- к) *n*-бромацетанилид;
- л) *n*-нитрозодиэтиланилин;
- м) *n*-фенетидин;
- н) бензидин (4,4'-диаминодифенил);
- о) 2-амино-1-фенилпропан (фенамин);
- п) *N*-бензил-*N*-этиланилин;
- р) *N*-бензил-*n*-этиланилин;
- с) гидроокись триметилфениламмония (катализатор Родионова);
- * т) эфедрин;
- у) *N*-(*o*-карбоксифенил)-глицин (фотографический «глицин»);
- ф) хлористый *o*-нитрофенилдиазоний;
- х) *n*-толилдиазонийхлорид;
- ц) *n*-азокситолуол;
- * ч) диазоаминобензол;
- * ш) *n*-аминоазобензол;
- * щ) 4-(*n*-диметиламинофенилазо) бензолсульфокислота.

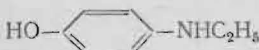

21.2. Назовите следующие соединения:

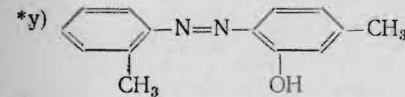
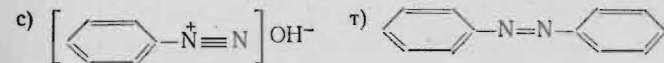
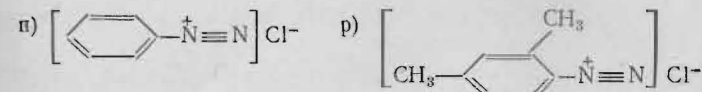
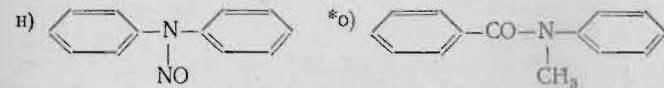


- г) NHC_2H_5
- д) $N(C_2H_5)_2$
- е) $CH_3-N-COCH_3$



- *и) NH_2 -
- к) $(C_6H_5)_3N$

- л) HO -
- м) NH_2 -



21.3. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических аминов состава C_7H_9N и назовите их.

* 21.4. Напишите структурные формулы изомерных ароматических аминов, имеющих эмпирическую формулу $C_8H_{11}N$, в которых атом азота связан с бензольным кольцом.

Получение

21.5. Даны: нитробензол, *o*-нитротолуол, *n*-нитроэтилбензол и *m*-хлорнитробензол. При восстановлении какого из них получится ароматический амин с наименьшей основностью? Назовите его.

21.6. Восстановлением нитросоединений получены следующие амины: а) *n*-толуидин; б) *m*-нитроанилин; в) *n*-аминоацетанилид.

Назовите исходные вещества. Какие надо использовать восстановители?

* 21.7. Используя меченый $Na^{15}NO_2$, получите $4-(CH_3)_2NC_6H_4^{15}NH_2$.

21.8. Исходя из анилина, получите: а) диметиланилин; б) дифениламин; в) трифениламин.

21.9. Напишите реакции получения бензиламина из следующих соединений:

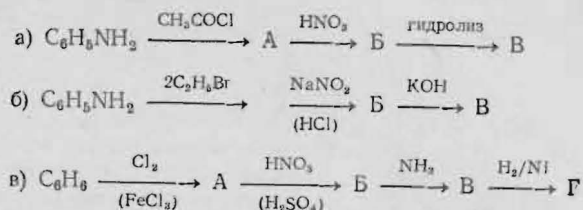
- а) *n*-бромбензойная кислота; в) 4,4'-диметилдифенил;
 б) *n*-толилгидразин; г) 2-амино-4-метилфенол;
 д) *N*-метил-*n*-толуидин.

21.33. Как различаются анилин, метиланилин и диметиланилин по отношению к бензолсульфохлориду в водном растворе щелочи?

* 21.34. Предложите методы получения следующих соединений из доступных веществ: а) *m*-хлоранилин; б) *m*-крезол; в) *m*-бромхлорбензол.

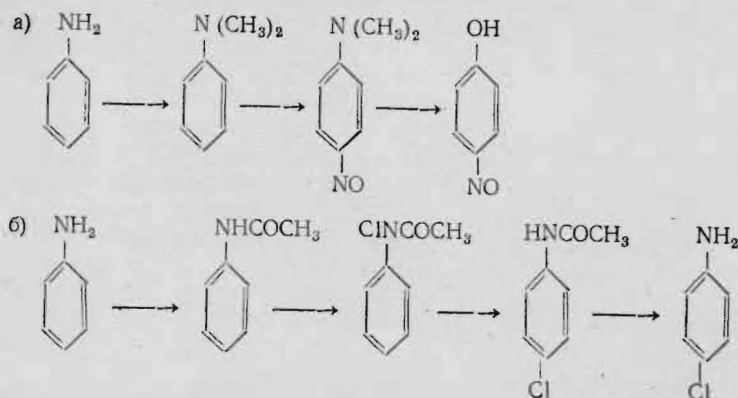
* 21.35. Исходя из анилина, синтезируйте белый стрептоцид (*n*-аминобензолсульфамид).

21.36. Напишите формулы промежуточных и конечных веществ в следующих схемах синтезов:



Укажите случаи, когда образуется смесь изомеров.

21.37. Действием каких реагентов и в каких условиях, можно осуществить следующие превращения:



21.38. При помощи каких реакций можно отличить следующие изомерные амины:

- а) *o*-толуидин и бензиламин;
 б) *N,N*-диметиланилин и 2,6-диметиланилин?

21.39. Как разделить смесь, содержащую *n*-толуидин, метиланилин и диметиланилин?

21.40. Предложите способ разделения следующих смесей:

- * а) фенол, диметиланилин, анилин;
 б) бензиловый спирт, *o*-нитротолуол, *n*-толуидин.

* 21.41. Сколько анилина было в реакционной смеси, если при действии бромной воды получено 8,25 г триброманилина?

* 21.42. К 200 мл раствора анилина добавили избыток брома. Выпавший осадок весил 3,3 г. Какова процентная концентрация раствора?

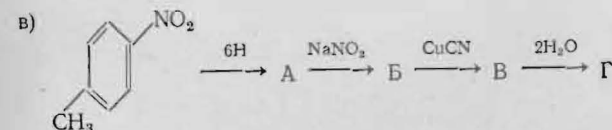
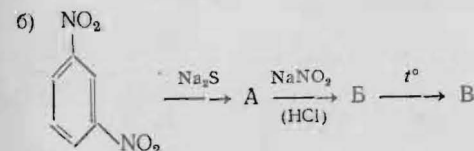
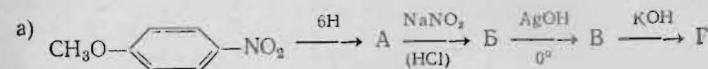
* 21.43. Из 50 г анилина получили 60 г ацетанилида. Сколько это составляет процентов от теоретического выхода?

* 21.44. В каких условиях проводят diazotирование аминов с ослабленными основными свойствами (например, 2,4-динитроанилина)? Как в этих случаях определить конец diazotирования? Почему нельзя использовать иодкрахмальную бумажку?

21.45. Напишите уравнения реакции diazotирования следующих соединений: а) *o*-нитроанилин; б) 2,4-динитроанилин; в) *n*-толуидин.

Какое из полученных diazосоединений легче вступает в азосочетание, например, с β -нафтолом?

21.46. Напишите формулы промежуточных и конечных соединений в следующих схемах:



* 21.47. Как синтезировать 1-¹⁴C-фенол и 4-¹⁴C-фенол из 1-¹⁴C-нитробензола?

21.48. Предложите схему следующих синтезов:

- а) толуол \rightarrow *o*-крезол;
 б) *n*-нитробромбензол \rightarrow *n*-бромфенол;
 в) *m*-нитроанилин \rightarrow *m*-хлоранилин;
 г) *n*-нитроанилин \rightarrow *n*-нитрофенол;
 д) бензол \rightarrow *m*-нитрохлорбензол;
 е) 3-амино-5-нитротолуол \rightarrow *m*-нитротолуол;
 ж) бензол \rightarrow *n*-диметиламиноазобензол;

- * з) *o*-толуидин \rightarrow *o*-хлорбензойная кислота;
 и) *o*-толуидин \rightarrow *n*-бромтолуол;
 к) толуол \rightarrow имид *o*-сульфобензойной кислоты (сахарин);
 л) *n*-аминофенол \rightarrow 2-амино-4-хлорфенол;
 м) *n*-нитротолуол \rightarrow *m*-нитротолуол;
 н) *o*-толуидин \rightarrow 1-метил-2-хлор-5-бензолсульфокислота.

21.49. Если diazotировать анилин при недостаточном количестве минеральной кислоты, выпадает желтый осадок. Что это за вещество?

Напишите его формулу. Будет ли химически изменяться это вещество, если в смесь добавить кислоты?

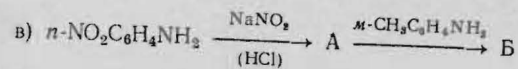
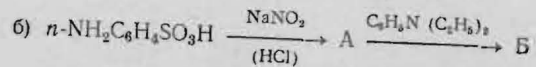
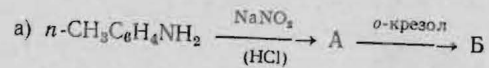
21.50. Напишите реакции хлористого фенилдиазония со следующими соединениями:

- а) диметиланилин;
 б) фенол;
 в) β-нафтол;
 г) метиланилин;
 * д) ацетоуксусный эфир;
 е) циклопентадиен.

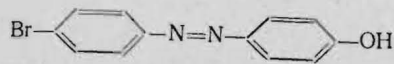
* 21.51. Какова структурная формула красителя, полученного диазотированием *p*-толуидина и последующим сочетанием с резорцином? Какие вещества получатся при действии на этот краситель гидросульфита натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$?

21.52. Напишите формулу азокрасителя, полученного из 2,4-динитроанилина и *p*-крезола. Будет ли он индикатором кислотности среды?

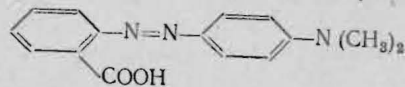
21.53. Вставьте формулы промежуточных и конечных веществ в следующие схемы:



21.54. Исходя из бензола, синтезируйте азокраситель следующего строения:



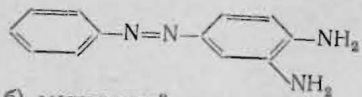
21.55. Напишите схему получения азокрасителя метилового красного, имеющего следующее строение:



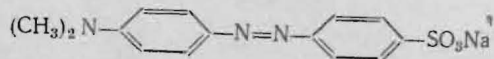
Выберите (и обоснуйте выбор) исходные вещества. Какова структура красителя в кислой и щелочной среде?

21.56. Какие диазо- и азосоставляющие нужно использовать для получения следующих азокрасителей:

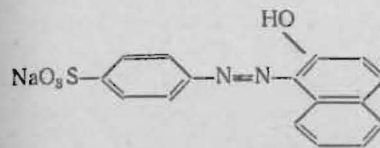
а) хризоидин



б) метиловый оранжевый



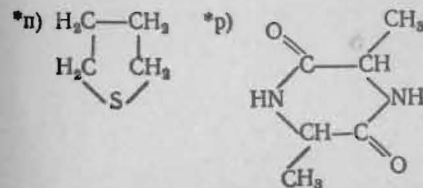
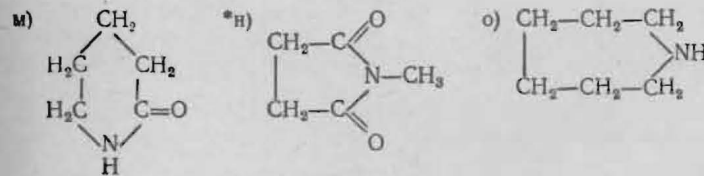
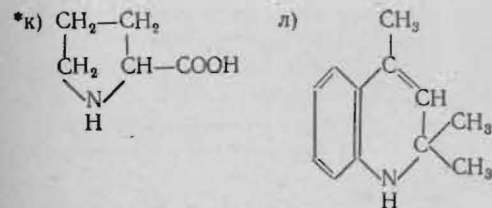
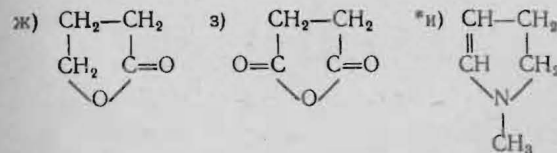
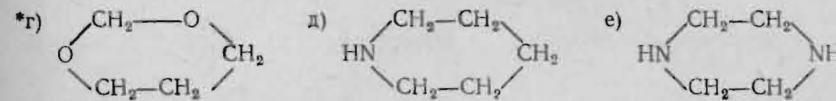
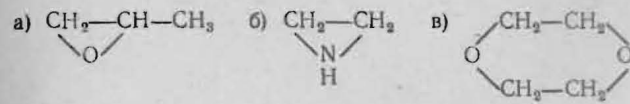
в) β-нафтолоранж



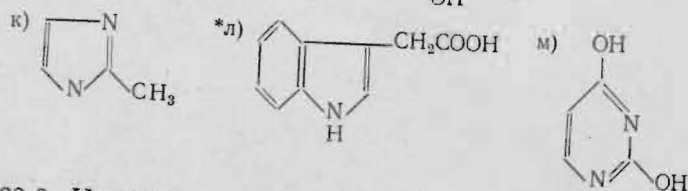
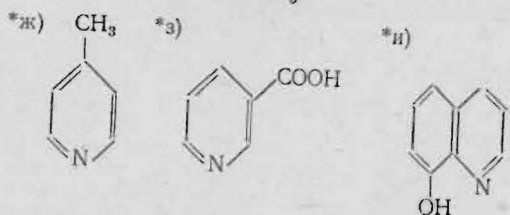
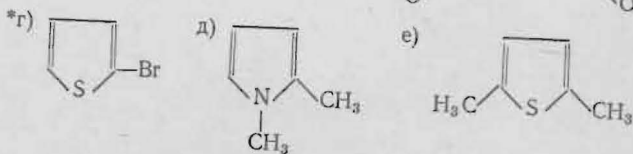
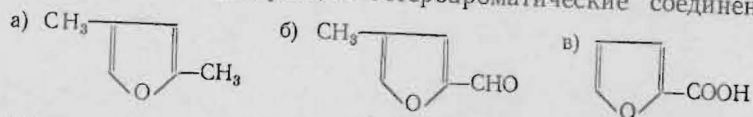
22. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Строение и названия

22.1. Назовите следующие соединения:



22.2. Назовите следующие гетероароматические соединения:



22.3. Напишите структурные формулы следующих соединений (укажите их тривиальное название, если оно принято):

- | | |
|--|----------------------------------|
| * а) 2-метилфуран; | * и) 2-метилпиридин; |
| б) 2,5-диоксопиперазин; | * к) 3-(2-аминоэтил)индол; |
| * в) фуран-2-карбоновая кислота; | л) хинолин-4-карбоновая кислота; |
| г) сукцинимид; | м) 2-метилпиримидин; |
| д) 2,4-диметил-3,5-дикарбэтоксипиррол; | н) 5,6-диметилбензимидазол; |
| е) тетрагидрофуран; | * о) 3-метилиндол; |
| ж) 1-метилизохинолин; | п) тиофен-2-сульфокислота; |
| * з) 3-(1-метилпирролидил-2)-пиридин; | р) 2-аминопиридин; |
| | * с) 1-фенил-3-метилпиразолон-5. |

22.4. Напишите структурные формулы следующих соединений и дайте им систематические названия:

- | | |
|----------------------------|----------------------------|
| * а) фурфурол; | * и) цитозин; |
| * б) Δ^3 -пирролин; | к) барбитуровая кислота; |
| в) α -метилпиррол; | л) урацил; |
| г) хинальдин; | м) тимин; |
| * д) хинолиновая кислота; | н) гистидин; |
| * е) гетероауксин; | * о) аденин; |
| ж) триптофан; | п) гуанин; |
| * з) 2,6-лутидин; | р) δ -валеролактон. |

* 22.5. Напишите структурные формулы всех изомерных диметилпирролов. Назовите их.

22.6. Напишите структурные формулы всех изомерных метилиндов. Назовите их.

* 22.7. Напишите структурные формулы всех изомерных метилхинолинов и назовите их.

* 22.8. Напишите и назовите все изомеры 2-метилимидазола с пятичленным циклом.

22.9. Нарисуйте все возможные монобензопирролы и дайте им систематические названия. Все ли они полностью ароматичны?

22.10. Какие из перечисленных соединений отвечают гетероциклам с ароматической системой связей (учитывая правило $4n + 2$)

- | | |
|-------------------|---------------|
| а) C_4H_4O | д) C_5H_5N |
| б) C_5H_7N | е) C_6H_6S |
| в) $C_9H_9N_3$ | ж) CH_2N_4 |
| г) $C_3H_6B_2N_3$ | з) C_3H_3NS |

Предложите для них структурные формулы и назовите их.

Получение

22.11. Какое гетероциклическое соединение образуется при дегидратации diketона $C_6H_5COCH(CH_3)CH(CH_3)COC_6H_5$?

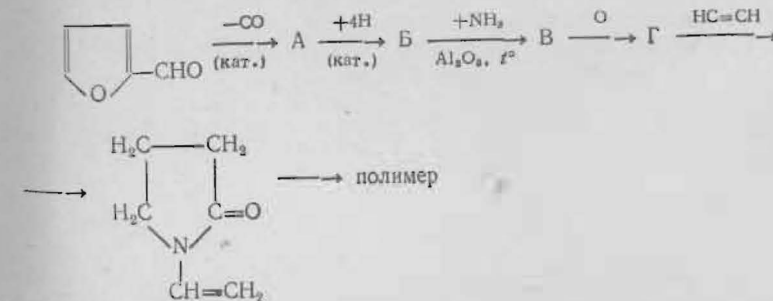
22.12. Какие дикарбонильные соединения надо взять, чтобы при дегидратации (либо совместной дегидратации с аммиаком или амином) получить следующие вещества: а) 2,5-диметилфуран; * б) 3,4-диметилпиррол; в) 1,2,5-триметилпиррол?

22.13. Какие дикарбонильные соединения надо использовать, чтобы при их гетероциклизации получить: а) 3,5-диметилтиофен; б) 2,3,5-трифенилтиофен?

22.14. Предложите путь получения 3-метилпиррола из метилантарной кислоты.

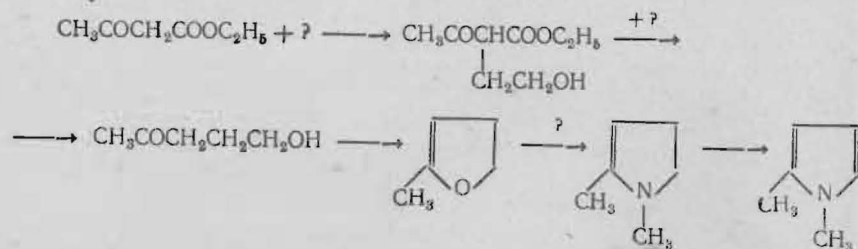
22.15. Какие гетероциклические соединения можно получить при нагревании а) сахарной кислоты; б) ее аммонийной соли?

* 22.16. Назовите промежуточные продукты в синтезе поли-N-винилпирролидона (синтетического заменителя плазмы крови):



22.17. Как с помощью реакции Юрьева получить из сивлана 2-метилтиофен, α -метилпиррол, 1-фенил-2-метилпиррол?

22.18. Укажите реагенты и ориентировочно условия синтеза

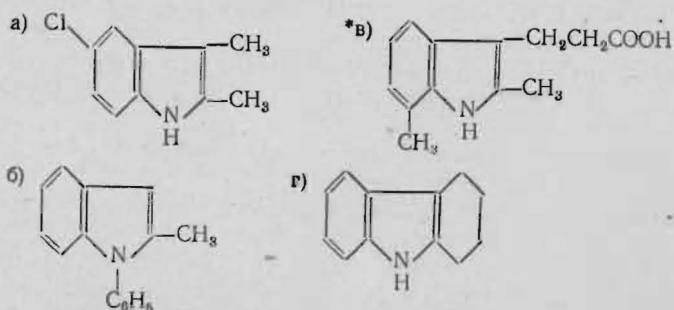


* 22.19. Как из Ca^{14}C_2 получить меченый 1-фенил-3,4- ^{14}C -пиррол?

* 22.20. При действии минеральных кислот или кислот Льюиса на арилгидразоны альдегидов или кетонов происходит перегруппировка Фишера, приводящая к образованию индолов (схему реакции см. в учебниках). Какие вещества получатся при такой перегруппировке следующих соединений:

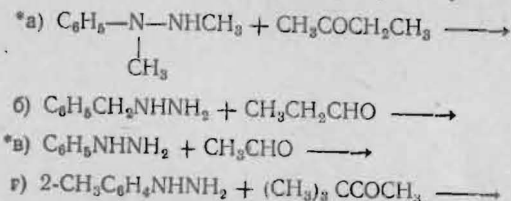
- а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
 б) $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHN}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
 в) $2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NHN}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$
 *г) $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHN}=\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_3$

22.21. Какие исходные арилгидразины и оксосоединения надо взять, чтобы с помощью реакции Фишера получить следующие соединения:



Назовите продукты реакции.

22.22. Пойдет ли перегруппировка Фишера для следующих структур (если да, то напишите продукты реакции):



22.23. Напишите схему синтеза Скраупа (образование хинолина при нагревании смеси анилина, глицерина, нитробензола и серной кислоты). Какое соединение можно получить таким путем, если использовать вместо анилина: а) *n*-толуидин; * б) *m*-анизидин?

* 22.24. При нагревании ацетальдегида с аммиаком (по А. Е. Чичбабину, 250° , с добавкой $\text{CH}_3\text{COONH}_4$) образуется азотистое соединение А, состава $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$, при мягком окислении которого получается 5-этилпиридиновая кислота. Напишите схему реакций и назовите вещество А.

22.25. При нагревании кронового альдегида с анилином в присутствии серной кислоты образуется хиальдин. Напишите схему реакции. Какие исходные вещества надо взять, чтобы аналогично синтезировать 3-метил-2-этил-6-метоксихинолин?

22.26. Напишите схему образования гетероциклических структур при взаимодействии ацетилаcetона (пентандион-2,4) со следующими веществами:

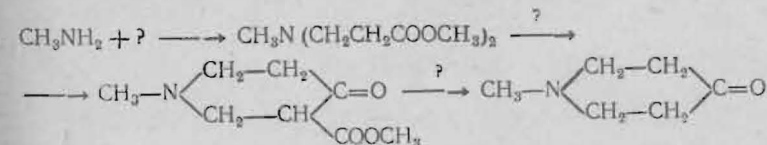
- * а) *n*-толуидин; г) *o*-анизидин;
 б) гидразин; * д) фенилгидразин.
 в) мочевины;

Назовите получающиеся соединения.

* 22.27. Какие гетероциклические структуры получатся при взаимодействии 3-бромбутанона-2 со следующими веществами (укажите условия): а) *o*-толуидин; б) бензамид; в) ацетамидин?

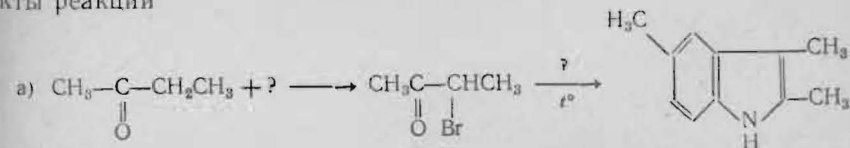
* 22.28. При взаимодействии двух молекул ацетона с анилином в присутствии кислотных агентов образуется гетероциклическое соединение А состава $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$. В его спектре ПМР имеются сигналы трех групп CH_3 (причем две из них имеют одинаковые химические сдвиги), группы NH и протона у двойной углерод — углеродной связи. При пиролизе А превращается в 2,4-диметилхинолин. При действии уксусного ангидрида А дает *N*-ацетильное производное, которое можно окислить до *o*-ацетиламиноацетофенона. Предложите структуру вещества А и схему его синтеза.

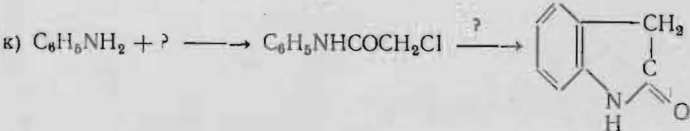
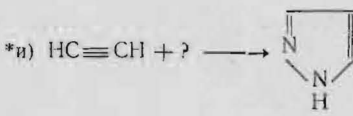
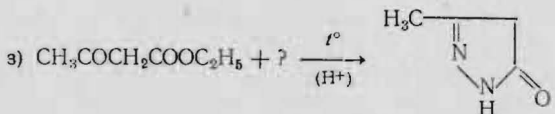
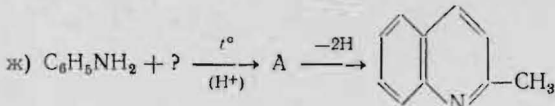
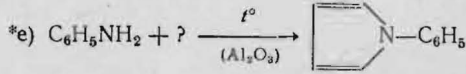
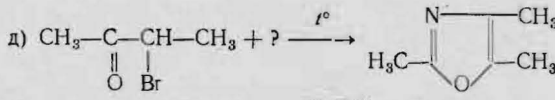
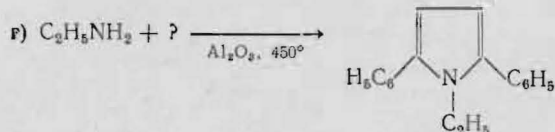
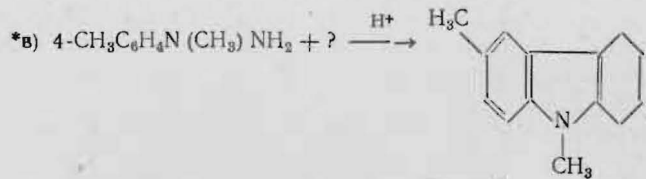
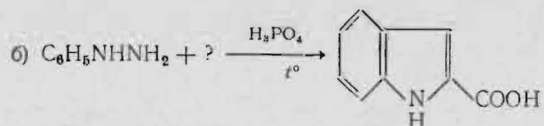
22.29. Какие реагенты надо использовать в следующем синтезе?



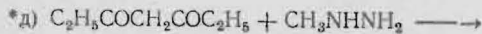
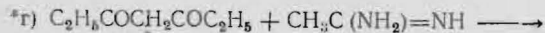
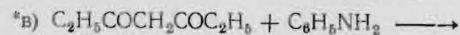
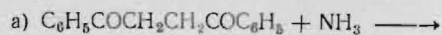
Укажите условия. Нарисуйте конформационные изомеры полученного γ -пиперидона.

22.30. Проставьте недостающие реагенты и назовите конечные продукты реакций

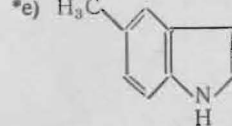
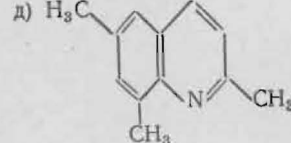
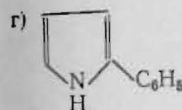
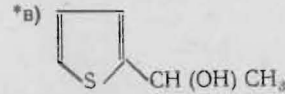
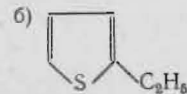
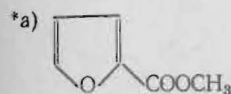




22.31. Какое гетероциклическое соединение образуется в следующих реакциях (укажите условия):



22.32. Предложите путь синтеза следующих веществ, исходя из соединений с открытой цепью и производных бензола



Свойства

22.33. Сравните основность пиррола и пирролидина. Дайте объяснение различию свойств.

22.34. Сравните на примере галогенирования (например, иодирования) реакционную способность ядра пиррола, тиофена, бензола и пиридина.

22.35. Сравните пиридин и пиперидин по их основности, отношению к уксусному ангидриду, иодистому метилу, азотистой кислоте.

22.36. Какое из соединений должно быть более сильной кислотой? Почему?



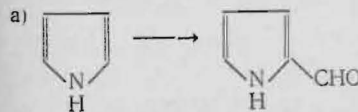
22.37. Расположите в ряд по возрастанию основности пиридин, α -пиколин и β -пиколин.

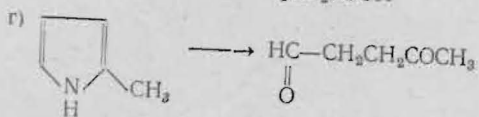
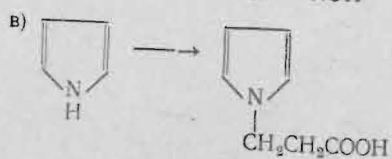
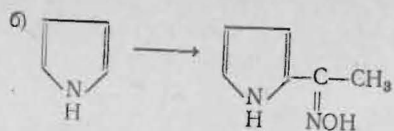
22.38. Пиридин более сильное основание, чем пиррол, хинолин — сильнее, чем индол, а хинуклидин $CH(CH_2CH_2)_3N$ сильнее, чем триэтиламин. Дайте объяснение этим фактам.

22.39. Перечислите реакции, характеризующие ароматические свойства тиофена.

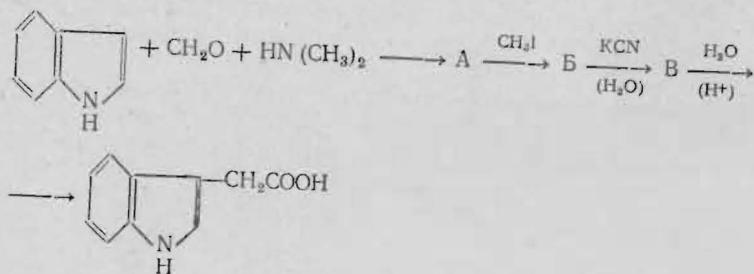
22.40. Почему для сульфирования фурана используется пиридин-сульфотриоксид? Каково строение этого реагента? Напишите уравнение реакции сульфирования 2-метилфурана. Рассмотрите механизм действия электрофильных агентов на соединения типа фурана.

22.41. Действием каких реагентов и в каких условиях можно провести следующие синтезы:





- * 22.42. Предложите путь синтеза 2-этилфурана из фурана.
 * 22.43. Назовите промежуточные продукты при синтезе гетероауксина



22.44. Укажите в какое положение идет электрофильное замещение для следующих гетероциклов:

- а) фуран; г) индол;
 б) тиофен; д) пиридин;
 * в) 1-фенилпиррол; * е) хинолин?

22.45. Поставьте в ряд по легкости нитрования следующие соединения: пиридин, *m*-динитробензол, тиофен, *n*-ксилол, бензол.

22.46. Сравните способность следующих соединений к нуклеофильному замещению атома хлора на группу OH:

- а) *n*-нитрохлорбензол; г) хлорбензол;
 б) 2-хлорпиридин; д) *m*-нитрохлорбензол;
 в) 3-хлорпиридин; е) 2,4-динитрохлорбензол.

22.47. Укажите какой из атомов водорода будет предпочтительно замещаться на дейтерий при действии DCl и D₂O на следующие вещества:

- а) анизол; г) бензотрифторид;
 б) нитробензол; д) *N,N*-диметиланилин;
 * в) хлорбензол; * е) бензальдегид;

- * ж) тиофен;
 з) хинолин;

* и) индол?

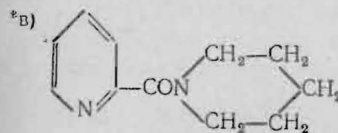
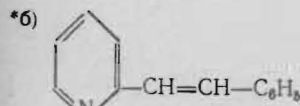
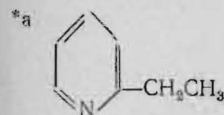
22.48. Нарисуйте таутомерные формы для изомерных оксипиридинов. Какой из них существует преимущественно в полностью ароматизированной форме? Аргументируйте ответ.

22.49 Как реагирует пиридин со следующими веществами:

- а) бромистый водород; д) азотистая кислота;
 б) хлористый бензоил; е) перекись водорода;
 в) амид натрия; ж) диметилсульфат;
 г) едкое кали (300°); з) иод (+HNO₃)?

* 22.50. Напишите уравнение реакции, протекающей при действии водного раствора щелочи на метилпиридиниййодид.

22.51. Как из α-пиколина получить следующие вещества:

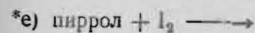
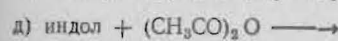
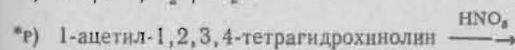
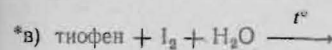
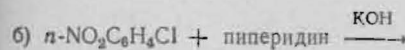
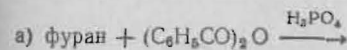


22.52. Как из пиридина получить следующие вещества:

- а) пиридин-*N*-оксид; г) 2-(метиламино)пиридин;
 б) 2-бромпиридин; * д) 1-метилпиридон-2;
 в) 3-бромпиридин; е) 3-оксипиридин?

22.53. Как различить α- и β-пиколины по их химическим реакциям?

22.54. Напишите уравнения реакций и назовите получающиеся вещества:



*ж) фуран + маленновый ангидрид \longrightarrow

з) пиридин + $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOH}}$

*и) хинаялин + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$

*к) хинолин + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$

*л) хинолин + Na в спирте \longrightarrow

м) тиофен + $\text{HgCl}_2 \longrightarrow$

*н) пиперидин + S \longrightarrow

22.55. Алкалоид кониин $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ при обычных условиях (над Pt) не присоединяет водород, реагирует с LiAlH_4 , выделяя водород (176,4 мл при нормальных условиях из 1,0 г кониина). Дегидрирование кониина над Pt или действием S дает конирин $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$, окисление которого приводит к пиколиновой кислоте $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Последняя при декарбосилировании образует пиридин. Предложите две возможных структуры кониина. Посмотрите в учебнике, какая из них соответствует природному алкалоиду.

* 22.56. Соединение А с молекулярным весом 104 ± 2 содержит 69,2% С, 3,9% Н и 26,9% N. При каталитическом гидрировании А превращается в соединение Б (63,1% С, 12,3% Н и 24,6% N). Соединение А растворимо в разбавленных кислотах. При длительном кипячении со щелочью оно дает соль кислоты В, которая при нагревании декарбосилируется с образованием пиридина. Спектр протонного магнитного резонанса вещества А в области ароматических протонов имеет два дублета с константой спин-спинового взаимодействия около 6 гц. Предложите структуру вещества А.

23. УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ МАТЕРИАЛА

23.1. Напишите способ синтеза и 2—3 реакции для каждого из следующих веществ:

- | | |
|---------------------------|---|
| 1) бутанол-1; | 16) этилвинилкетон; |
| 2) изопропиловый спирт; | 17) окись мезитила; |
| 3) триметилкарбинол; | 18) пропионовая кислота; |
| 4) пентанол-2; | 19) изомазляная кислота; |
| 5) пропионовый альдегид; | 20) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$; |
| 6) валеральдегид; | 21) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$; |
| 7) пентанон-3; | 22) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$; |
| 8) метилизобутилкетон; | 23) $\text{CH}_2(\text{COOCH}_3)_2$; |
| 9) изомазляный альдегид; | 24) хлористый изобутирил; |
| 10) хлораль; | 25) пропионилбромид; |
| 11) акролеин; | 26) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$; |
| 12) циклопентанон; | 27) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$; |
| 13) циклогексанон; | 28) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$; |
| 14) 4-метилциклогексанон; | 29) триметилкусусная кислота. |
| 15) кротоновый альдегид; | |

23.2. К какому классу относятся следующие соединения?

- а) $\text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}$ б) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{COBr}$
в) $\text{CH}_3\text{N}(\text{CHO})\text{C}_6\text{H}_5$ г) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
д) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOON}$ *е) $\text{CF}_3\text{COOCCF}_3$
ж) $\text{OCCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$ з) $\text{HON}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
и) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCOOCH}_3$ *к) $\text{CH}_3\text{NHC}(\text{CH}_3)=\text{NCH}_3$
л) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ м) $\text{CH}_3\text{CONHN}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
н) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CONHCOC}_2\text{H}_5$ о) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHN}=\text{CHC}_6\text{H}_5$

Проведите их гидролиз и назовите продукты реакции.

23.3. Какие вещества можно получить при дегидратации (укажите условия) следующих соединений:

- | | |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| а) метанол; | и) глицерин; |
| б) этанол; | к) 4-метил-4-оксипентанон-2; |
| в) пентанол-2; | л) этиленциангидрин; |
| г) 2-метилгексанол-3; | м) ксилоза; |
| * д) этиленгликоль; | н) валин; |
| е) тетраметилгликоль; | о) ацетальдоксим; |
| ж) ацетониллацетон; | п) γ -аминомасляная кислота; |
| з) α -оксимасляная кислота; | р) метилфенилкарбинол? |

23.4. Какова относительная легкость дегидратации следующих соединений:

- а) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$
б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$
в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$
г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$

Дайте объяснение. Легко ли пойдет обратная гидратация? Приводит ли она к исходному веществу или к его изомеру?

23.5. Предложите схему синтеза 2-метоксибутанола-1, используя в качестве исходных соединений спирты, содержащие не более четырех атомов углерода.

23.6. Предложите схемы синтеза следующих углеводов, используя спирты, содержащие не более четырех атомов углерода:

- | | |
|------------------------|-----------------------|
| а) 2-метилбутен-2; | в) 2,4-диметилпентан; |
| б) 2,3-диметилбутен-2; | г) 4-этилпентан. |

23.7. Используя этиловый спирт в качестве исходного соединения, предложите способ синтеза следующих соединений (укажите условия реакций):

- а) $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$ в) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$
 б) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHBrCH}_3$ г) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$

23.8. Имеются: метанол, ацетилен, пропанол-1 и циклопентанол. Предложите синтез следующих веществ, используя кроме указанных выше только неорганические реагенты:

- а) 3,3-диэтилпентан; и) 2,6-диметилгептадиен-2,5-он-4;
 б) $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{CD}$; к) циклопентилциклопентан;
 в) $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$; л) 5-метил-2-изопропилгександиол-1,3;
 г) $(\text{CD}_3)_3\text{CCOOH}$; м) 1-цианциклопентанол-2;
 д) винилпропилкетон; н) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CD}_2\text{CD}_3$.
 е) 1-цианциклопентен-1;
 ж) 4-этилоктанол-3;
 з) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CN}$;

23.9. Как из изопропилэтилена получить следующие вещества:

- а) 2,2-диметилбутирилхлорид; * д) дипентен;
 б) 3-метилбутандиол-1,2; е) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$;
 в) 3-бром-3-метилбутанон-2; ж) 2-метилбутандиол-2,3?
 г) $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$;

23.10. Даны: ацетилен, этилен, иодистый метил и неорганические реагенты. Предложите способ синтеза следующих веществ:

- а) гексин-3; и) 1-хлорпентанол-2;
 б) 2,2-дихлорпропан; к) 1,2,3-трихлорбутан;
 в) 2-иодбутан; л) *n*-октан;
 г) 2-хлор-1,2-дибромбутан; м) этилбензол;
 д) пентин-2; н) 1-метилпиррол;
 е) 3,4-диметилгексан; о) 2-ацетилфуран;
 ж) гексадиен-1,5; п) ацетоуксусный эфир;
 з) 1,1,2,2-тетрабромбутан; р) β -аланин.

23.11. Установите структурную формулу углеводорода C_5H_{10} , если из него при каталитическом гидрировании получается 2-метилбутан, а при обработке бромистым водородом (в присутствии перекисей) и последующем гидролизе галогенпроизводного образуется спирт, превращающийся в кетон при окислении.

* 23.12. Напишите строение продуктов избирательного присоединения одного эквивалента брома к следующим соединениям:

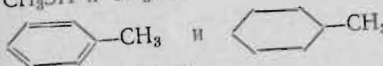
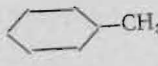
- а) $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2\text{Br}$
 б) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
 в) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$

Получаются ли вещества с асимметрическими атомами углерода?

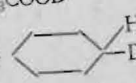
23.13. Напишите и назовите продукты диенового синтеза для следующих случаев:

- а) нитроэтилен + бутадиен;
 б) 1-фенилбутадиен + малеиновая кислота;
 в) гексадиен-2,4 + акрилонитрил;
 г) циклопентадиен + метилвинилкетон;
 д) фуран + ацетилендикарбоновая кислота;
 е) циклогексадиен-1,3 + этилакрилат;
 ж) 2,3-диметилбутадиен + $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$;
 * з) бутадиен + коричная кислота;
 и) бутадиен + фумаровая кислота;
 к) изопрен + азодикарбоновый эфир ($\text{ROOCN}=\text{NCOOR}$).

23.14. Какое соединение в каждой из следующих пар является более сильной кислотой (дайте обоснование):

- а) CH_3OH и CH_3NH_2
 б) CH_3CH_3 и $\text{HC}\equiv\text{CH}$
 в) NH_4^+ и NH_3
 г) CH_3SH и CH_3OH
 д)  и 
 е) CCl_3H и CH_3Cl
 ж) NCCH_2CN и $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
 з) HCOOH и CH_3OH
 и) HCN и $\text{HC}\equiv\text{CH}$
 к) CH_3CN и $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{SCH}_3$

23.15. Даны D_2O , D_2 и LiAlD_4 . Покажите, как можно сделать следующие превращения:

- а) этанол \longrightarrow CHD_2CHD_2
 б) ацетилен \longrightarrow CH_3CHDOH
 в) ацетон \longrightarrow $(\text{CH}_3)_2\text{CDOD}$
 г) бутанол-1 \longrightarrow $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{D}$
 д) CH_3COOH \longrightarrow CH_3COOD
 е) циклогексанол \longrightarrow 

23.16. Как действует (и действует ли) 50%-ный раствор серной кислоты на следующие соединения (напишите уравнения реакций и назовите образующиеся вещества):

- а) бутен-2;
 б) 3,3-диметилбутанол-2;
 в) 2-изопропоксипропан;
 г) 1,2-эпоксипропан;
 д) диметоксиметан;
 е) дибутиловый эфир;
 ж) 2-метилбутандиол-2,3;
 з) 2,2-диэтоксипропан;
 и) 2-метилфуран;
 к) бензилцианид;
 л) *n*-крезол?

23.17. Какое из соединений легче гидролизуется (дайте объяснение):

- а) ацетилхлорид или метилацетат;
- б) хлористый винил или хлористый аллил;
- б) бромуксусная кислота или ацетилбромид;
- г) пропионовый ангидрид или пропионилхлорид;
- д) 1-хлорэтан или 1-иодэтан;
- е) метилацетат или метилтрифторацетат?

23.18. Как действует азотистая кислота (и действует ли?) на следующие соединения:

- | | |
|----------------------|-----------------------|
| а) аланин; | з) диметиланилин; |
| б) этиламин; | и) трибутиламин; |
| в) триметилкарбинол; | к) изоамиловый спирт; |
| г) дипропиламин; | л) уксусная кислота; |
| * д) мочевины; | м) N-бутиланилин; |
| е) метилэтилкетон; | н) 2,4-диэтиланилин? |
| ж) толуол; | |

23.19. Реагирует ли вода со следующими соединениями (если реагирует, то укажите условия и назовите продукты реакции):

- | | |
|--------------------------|--|
| а) бромциклопентан; | и) диэтилсукцинат; |
| б) этилмагнийиодид; | к) этиловый эфир 3-оксомаляновой кислоты; |
| в) трибромацетальдегид; | л) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$; |
| г) изопропилэтилен; | м) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$; |
| д) пропионитрил; | н) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOC}_2\text{H}_5$; |
| е) диоксан; | о) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$; |
| ж) метилвинилкетон; | п) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCH}_3$? |
| з) α -пирролидон; | |

23.20. Как действует водный раствор щелочи (и действует ли?) на следующие соединения:

- | | |
|--|--|
| а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ | в) CBr_3CHO |
| б) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{Br}$ | и) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COOCH}_3$ |
| * в) CH_2O | к) $o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ |
| г) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$ | л) $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ |
| д) $(\text{CH}_3)_3\text{CCNO}$ | м) $\text{NCCCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ |
| е) сукцинимид; | н) хинолин? |
| ж) <i>n</i> -крезол; | |

23.21. Какие соединения получатся при озонлизе следующих веществ:

- | | |
|----------------------------|--|
| а) пентадиен-1,3; | д) циклопентатриен-1,3,5 |
| б) метилениклогексан; | е) 1-аллилциклопропен-1; |
| в) кротоновая кислота; | ж) 1,5-диметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин? |
| г) 1,2-диметилциклогексен; | |

23.22. Какие вещества получатся при окислении хромовой смесью следующих соединений:

- | | |
|-----------------------------|----------------------------|
| * а) 1-метилциклогексен-1; | г) циклогексанон; |
| б) 1,3-диметилбутadiен-1,3; | д) <i>n</i> -диэтилбензол; |
| * в) 3-аллилциклогексен-1; | е) хинолин? |

23.23. Напишите уравнения реакций окиси этилена со следующими веществами (укажите условия):

- | | |
|-----------------------------|---------------------------------|
| а) HBr | е) <i>n</i> -толилмагнийбромид; |
| б) CH_3NH_2 | ж) сероводород; |
| в) HCN | з) ацетоуксусный эфир; |
| г) бензильный спирт; | и) пиперидин; |
| д) бензол; | к) этилцеллозольв. |

23.24. Какие вещества образуются из бромистого бутила при действии на него следующих реагентов:

- | | |
|-------------------------------------|---|
| а) водный раствор KOH ; | е) пирролидин; |
| б) спиртовой раствор KOH ; | ж) пиридин; |
| в) натрий металлический; | з) иодистоводородная кислота; |
| г) магний металлический; | и) метилат натрия; |
| д) натрий-ацетоуксусный эфир; | к) триметиламин и затем AgOH ? |

23.25. Проведите гидролиз следующих веществ:

- | | |
|--|--|
| а) $\text{HCONHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCHO}$ | д) $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOCC}(\text{CH}_3)_3$ |
| б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCOOC}_4\text{H}_9$ | е) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ |
| в) $\text{CH}_3\text{NHCONHCH}_3$ | ж) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ |
| г) $\text{CH}_3-\underset{\text{NH}}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{NH}-\underset{\text{CO}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ | * з) $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{S}-\text{CH}_3$ |
| | * и) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ |

Назовите исходные и конечные соединения.

23.26. Какие из указанных веществ могут давать положительную иодоформную реакцию:

- | | |
|--|--|
| а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ | д) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ |
| б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHONHCH}_3$ | е) CH_3COOH |
| в) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHONHCH}_2\text{CH}_3$ | ж) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ |
| г) $\text{CH}_3\text{ONCH}_2\text{OH}$ | з) $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$ |

23.27. Напишите уравнения следующих реакций и назовите получающиеся вещества:

- | |
|--|
| а) $\text{CH}_3\text{I} + \text{NaNO}_2 + \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow$ |
| б) $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{NaCN} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |

- в) $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{I} + \text{NaHS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + \text{CH}_3\text{ONa} \xrightarrow{t^\circ}$
 д) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{MgI} \rightarrow$
 е) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 ж) $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr} + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow$
- з) $\text{LiC}\equiv\text{CLi} + \text{HCl} \text{ (водн.)} \rightarrow$
 и) $\text{циклогександиол-1, 3} + \text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{350^\circ}$
 к) $\text{CH}_3\text{I} + \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$
 л) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{I} + \text{CH}_3\text{MgI} \rightarrow$
 м) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{NaI} \rightarrow$
 н) $\text{CH}_3\text{CN} + \text{HCl} \text{ (сухой)} \rightarrow$
 о) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH} + \text{HBr} \rightarrow$

23.28. Какне реагенты надо использовать для следующих превращений:

- а) $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$
 б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CCl}_3\text{CHO}$
 в) $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_2-\text{COBr}$
 г) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$
 д) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$
 е) $\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
 ж) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$
 з) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{ClCHClCH}_3$
 и) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$
 к) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$
 л) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$
 м) $\text{CH}_3-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}_2} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$
 н) $\text{CH}_3-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 о) $\text{CH}_3-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$
 п) $\text{CH}_3-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

23.29. Как акрилонитрил реагирует со следующими веществами (укажите условия реакции и назовите конечные продукты):

- а) этиловый спирт; ж) ацетон;
 б) гексилламин; з) пиррол;
 в) метилмеркаптан; и) фенол;
 г) циклопентадиен; к) бром;
 д) вода; л) озон?
 е) бромистый водород;

23.30. Вставьте в уравнения недостающие реагенты:

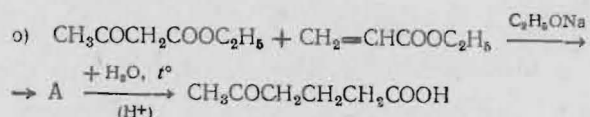
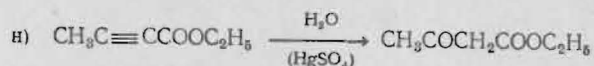
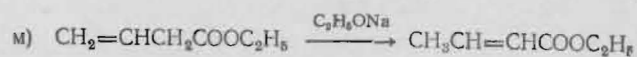
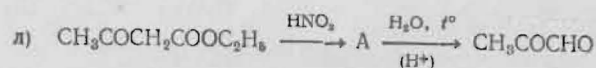
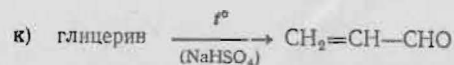
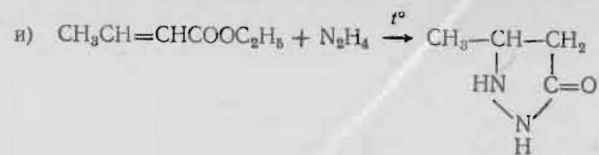
- а) $\text{BrCH}_2\text{COBr} + ? \rightarrow \text{оксиндол}$
 б) $\text{CO}_2 + ? \rightarrow \text{A} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{валериановая кислота}$
 в) $(\text{CH}_3)_3\text{CMgI} + ? \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CD} + ?$
 г) $\text{CF}_3\text{COCH}_3 + ? \rightarrow \text{CHF}_3 + \text{CH}_3\text{COONa}$
 д) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} + ? \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$
 е) $\text{Масляная кислота} + ? \rightarrow \text{C}_9\text{H}_7\text{COOMgI} + \text{CH}_3\text{CH}_3$
 ж) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + ? \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHOSO}_2\text{OH}$
 з) $\text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} + ? \rightarrow 1-(n\text{-толил})-2,5\text{-дигидропиррол}$

23.31. Расположите в ряд нижеследующие соединения по степени увеличения основности:

- а) CH_3CONH_2 , NH_3 , $\text{CH}_3\text{CONHCOCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$
 б) NH_3 , CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
 в) CH_3CONH_2 , сукцинимид, CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, NH_3
 г) $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{OH}^-$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, NaOH , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

23.32. Предложите механизмы следующих реакций:

- а) $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{KCN} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$
 б) $\text{трет-С}_4\text{H}_9\text{I} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t^\circ}$
 д) $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CH}_2=\text{CHCN} \xrightarrow{\text{HO}^-} \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$
 е) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+} (\text{CH}_3)_2\text{CHCHO} + \text{H}_2\text{O}$
 ж) $\text{CH}_3(\text{CN})_2 + \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOCH}_3 \xrightarrow{\text{OH}^-}$
 $\rightarrow \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}(\text{CN})_2$
 з) $(\text{C}_8\text{H}_7\text{CO})_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightarrow$



23.33. Используя меченый $^{13}\text{CO}_2$, напишите схемы синтеза следующих соединений:

- | | |
|--|--|
| а) $\text{CH}_3^{13}\text{COOH}$ | е) $\text{CH}_3^{13}\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ |
| б) $\text{CH}_3\text{CH}_2^{13}\text{CHO}$ | ж) $\text{CH}_3^{13}\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$ |
| в) $\text{CH}_3^{13}\text{COCH}_3$ | з) $\text{CH}_3^{13}\text{C}\equiv\text{CH}$ |
| г) $\text{CH}_3^{13}\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$ | и) $\text{CH}_3\text{CH}_2^{13}\text{CH}_2^{13}\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| д) $\text{CH}_3^{13}\text{CH}_2\text{Cl}$ | к) $\text{CH}_3^{13}\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ |

23.34. Напишите схемы синтеза следующих соединений, пользуясь меченым K^{14}CN :

- | | |
|--|---|
| а) $\text{CH}_3^{14}\text{COOH}$ | а) $\text{CH}_3^{14}\text{CH}=\text{CHCHO}$ |
| б) $\text{CH}_3^{14}\text{CH}_2\text{OH}$ | в) $\text{CH}_3^{14}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |
| в) $\text{H}^{14}\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ | к) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^{14}\text{CH}_2\text{OH}$ |
| г) $\text{CH}_3\text{CONH}^{14}\text{CH}_2\text{CH}_3$ | л) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2^{14}\text{COOH}$ |
| д) $\text{CH}_3^{14}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ | м) $\text{CH}_2=^{14}\text{C}(\text{CH}_3)_2$ |
| е) $\text{HOOC}^{14}\text{CCH}_2\text{CH}_2^{14}\text{COOH}$ | н) $\text{CH}_3\text{CO}^{14}\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| ж) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})^{14}\text{COOH}$ | о) $\text{CH}_3^{14}\text{COCH}_2\text{CH}_3$ |
| | п) $\text{CH}_3\text{CH}_2^{14}\text{CONH}_2$ |

23.35. Как доказать положение меченого атома в следующих веществах:

- | |
|--|
| а) $\text{CH}_3^*\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ или $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})^*\text{CH}_3$ |
| б) $\text{CH}_3\text{CH}_2^*\text{COOH}$, $\text{CH}_3^*\text{CH}_2\text{COOH}$ или $^*\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ |
| в) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^*\text{CH}_2\text{COCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2^*\text{COCH}_3$ или $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}^*\text{CH}_3$ |
| г) $\text{CH}_3\text{COOCH}_2^*\text{CH}_3$ или $\text{CH}_3\text{COO}^*\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| д) $\text{CH}_3\text{CONH}^*\text{CH}_3$ или $^*\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$ |

23.36. Сравните свойства этилового спирта и этилмеркаптана, фенола и тиофенола, фурана и тиофена.

23.37. Как можно различить следующие вещества:

- | | |
|------------------------------|---|
| а) бутин-2 и бутан; | ж) дибутиловый эфир и 2,2,4-триметилпентан; |
| б) уксусная кислота и октан; | з) иодистый бутил и дипропиловый эфир; |
| в) бутин-2 и бутен-2; | и) бутаналь и бутанол-1; |
| г) гексин-1 и гексин-2; | к) метил-трет-бутилкетон и диэтилкетон? |
| д) бутин-1 и бутен-2; | |
| е) пентан и пентанол-1; | |

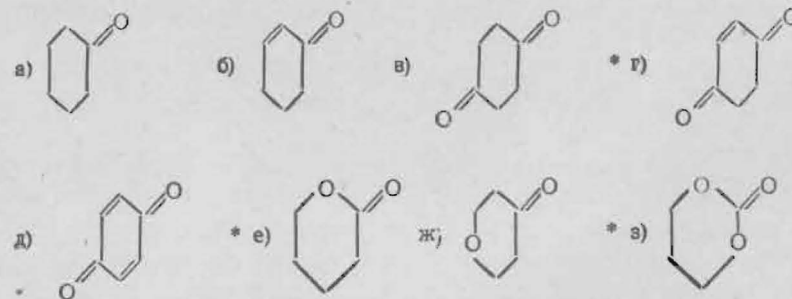
23.38. Предложите способ разделения следующих смесей (чтобы каждое вещество было выделено в индивидуальном состоянии)

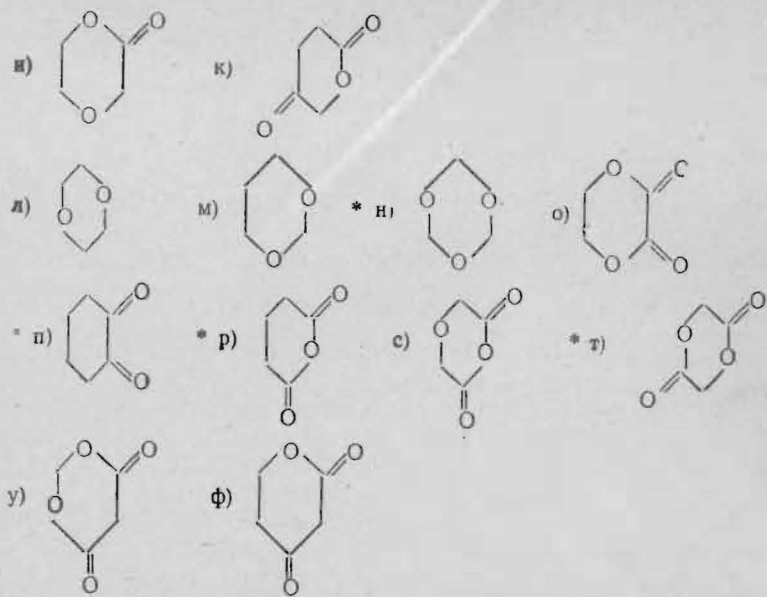
- | |
|--|
| а) гексан, метанол, гексановая кислота, пентаналь; |
| б) муравьиная кислота, гексан и гексин-1; |
| в) метилбутилкетон, триэтилуксусная кислота и декан; |
| г) дибутиламин, триметиламин, октанол; |
| д) гептан, октанон-2, трипропиламин и этиленгликоль. |

23.39. Как различить следующие соединения:

- | |
|--|
| а) бутилцианид и дибутиламин; |
| б) гексиламин и гексанол; |
| в) дибутиламин и трибутиламин; |
| г) NH_4Cl и $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$; |
| д) NH_2CONH_2 и $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CONH}_2$? |

23.40. К какому классу относятся следующие соединения:





Назовите их. Какие вещества образуются при их гидролизе?

23.41. Напишите все изомеры (31) соединений состава C_4H_8O , включая геометрические и оптические (но не включая таутомеры и конформеры).

23.42. Нарисуйте оптические и геометрические изомеры следующих соединений (какие из них будут вращать плоскость поляризации света?):

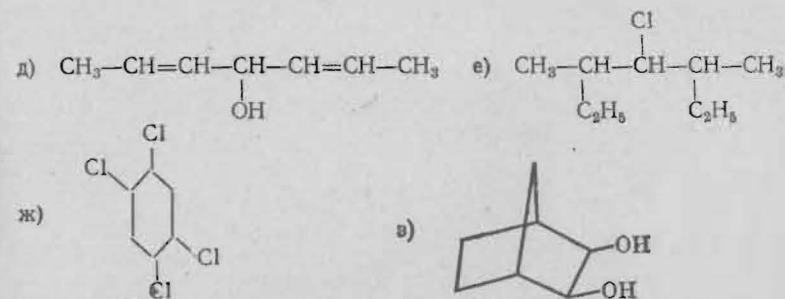
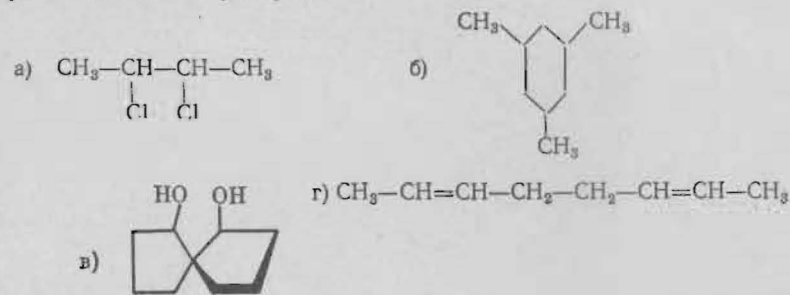
- | | |
|-------------------------|--|
| а) бутен-2; | п) пентадиен-1,4; |
| б) $CH_3CHClCHBrCH_3$; | р) бутанон-2-оксим; |
| в) молочная кислота; | с) $CH_3CHBrCH_2Br$; |
| г) гексадиен-2,4; | т) изоамилизобутират; |
| д) бутен-1; | у) диоксим гександиона-2,5; |
| е) малеиновая кислота; | ф) 1,2-циклобутандикарбоновая кислота; |
| ж) ацетальдоксим; | х) 1,3-диметилциклопентан; |
| з) 1,2-пропиленоксид; | ц) 1,2,3-трихлорциклобутан; |
| и) гексин-3; | ч) 1-метилбицикло[2,2,1]гептан; |
| к) лимонная кислота; | ш) 2-окси-6-азабицикло[2,2,2]октан. |
| л) $CH_3CHClCHClCOOH$; | |
| м) 4-хлорпентен-2; | |
| н) 2,3,4-трихлоргексан; | |
| о) $CH_3(CHCl)_3COOH$; | |

23.43. Какие из перечисленных ниже веществ могут иметь *цис-транс*-изомеры (напишите их):

- | | |
|---------------------------|-------------------------------------|
| а) 2-метилбутен-2; | г) бутадиен-1,3; |
| б) 1,3-диметилциклобутан; | д) 1-(2-хлорциклобутил)-2-хлорэтен; |
| в) гексадиен-2,4; | |

- | | |
|-------------------------------------|-----------------------------------|
| е) гексен-3; | к) 1-хлор-2,3-диметилциклогексан; |
| ж) 1-(2-метилциклопропил)-пропен-1; | л) 2-хлор-3-метилпентен-2; |
| з) 1-иод-2-метилциклопропан; | м) 1-метилциклопентен-1. |
| и) 1-хлор-2-бромпентадиен-1,3; | |

23.44. Напишите формулы стереоизомеров следующих соединений (установите отношения энантиомерии и диастереомерии; отметьте асимметрические атомы углерода):

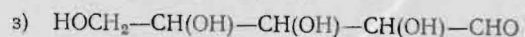
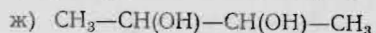
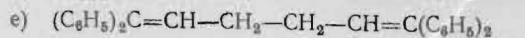


23.45. Сколько оптически активных форм возможно для следующих соединений:

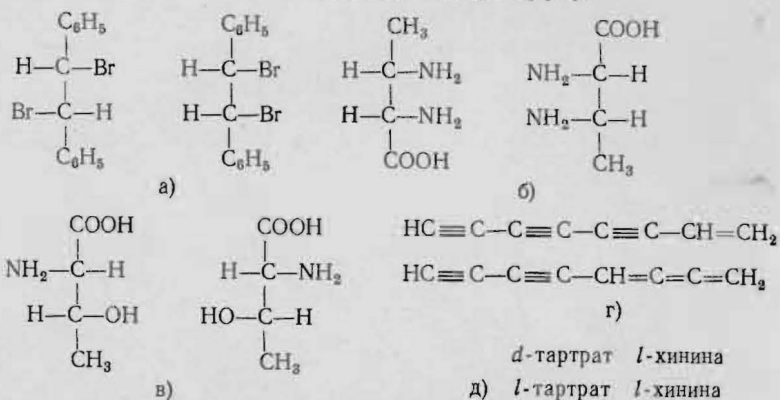
- а) $CH_3-CH_2-CH(OH)-CHCl-CH_3$
 б) $(CH_3)_2CH-CH_2-CH(CH_3)-COOH$
 в) $C_6H_5-CHBr-CH_2-CH(OH)-CH_2COOH$
 г) $CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CHO$

23.46. Укажите число и характер возможных стереоизомеров, отвечающих следующим формулам:

- а) $(CH_3)_2CH-CH(NH_2)-CH_2-CH(CH_3)_2$
 б) $CH_3-CH_2-C(CH_3)=C(CH_3)_2$
 в) $C_6H_5-CH=CH-COC_6H_5$
 г) $CH_2=CH-CH_2-CH(NH_2)-COOH$
 д) $C_6H_5-CHBr-CHBr-COC_6H_5$

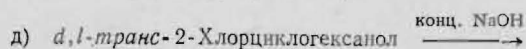
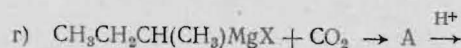
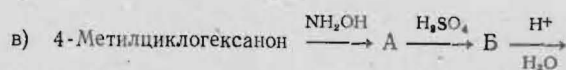
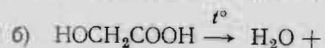
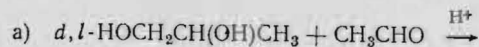


23.47. Являются ли следующие пары изомеров энантиомерами, эпимерами, диастереомерами, геометрическими изомерами, структурными изомерами или они идентичны друг другу:



Какие из этих соединений оптически активны?

23.48. Изобразите структуру стереоизомеров, которые могут образоваться при следующих реакциях:



23.49. Напишите уравнения следующих реакций:

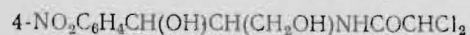
а) восстановление левулиновой кислоты в соответствующую оксикислоту;

б) разложение этилпропилмалоновой кислоты при нагревании;

в) действие азотистой кислоты на 2-аминобутан, на моноамид метилэтилмалоновой кислоты.

Укажите, какие из этих реакций приведут к образованию веществ, которые могут быть разделены на оптически активные формы.

23.50. Напишите стереоизомеры антибиотика хлоромидетина



Предложите путь его синтеза, исходя из n -нитроацетофенона.

23.51. Проведите диеновый синтез для дивинила с кротоновым альдегидом и восстановите двойную связь углерод — углерод (каким реагентом? Не затрагивайте двойную связь углерод — кислород). Нарисуйте конфигурацию и предпочтительную конформацию молекулы полученного вещества. Назовите его.

23.52. Дайте объяснение следующим фактам:

а) при встряхивании оптически деятельного 3,6-диметилпентанона-4 с водной щелочью один из асимметрических центров рацемизируется, а другой нет;

б) присоединение HBr к ацетилендикарбоновой кислоте дает *транс*-изомер $HOOC(Br)=CHCOOH$;

в) *эритро*-3-бромбутанол-2 + $HBr \rightarrow$ *мезо*-2,3-дибромбутан;

г) pK_a фумаровой кислоты равно 3,00, а для малеиновой — 1,82 (диссоциация первого протона).

* 23.53. Составьте схемы наиболее важных способов введения в ароматическое ядро следующих групп: CH_3 , NO_2 , NH_2 , SO_3H , OH , Cl , I , CN , CHO , $COCH_3$, $COOH$. Каким образом эти группы могут быть удалены из ядра (замещены на атом водорода)?

23.54. Используя в качестве исходных соединений бензол, другие органические вещества с одним или двумя углеродными атомами, а также любые неорганические вещества, предложите схемы синтеза следующих соединений:

а) бензиловый спирт;

б) α -фенилэтиловый спирт;

в) β -фенилэтиловый спирт;

г) диметилбензиламин;

д) 3-фенилпропиламин.

23.55. Предложите схему синтеза n -бутилбензола, применяя любой алифатический реагент, исходя из: а) бензола; б) бромбензола; в) бензальдегида.

23.56. Получите из бензола все изомерные аминофенолы.

23.57. Почему диазотирование обычно ведут при низкой температуре?

23.58. Как из анилина получить: а) фенол; б) иодбензол; в) бензойную кислоту; г) фенилгидразин.

23.59. Напишите последовательность реакций превращения циклогексанола в бензол.

* 23.60. Укажите продукты следующих реакций:

а) мононитрование α -тетралона;

б) нитрование дифенилового эфира;

в) взаимодействие 3,4-дихлорнитробензола с метилатом натрия.

* 23.61. Напишите все стадии, необходимые для получения n -бромидбензола из анилина.

23.62. Предложите путь синтеза n -метилбензилового спирта из n -бромхлорбензола.

23.63. Предложите метод получения 2,5-диметилбензилхлорида.

23.64. Каким способом анизол может быть превращен в 2-амино-4-броманизол?

23.65. Какие методы могут быть применены для превращения

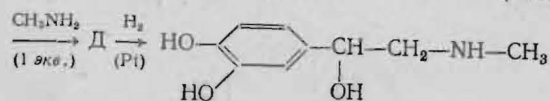
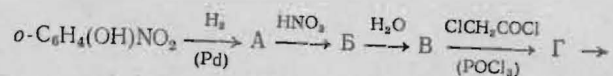
м-ксилола через моногалогенпроизводное в 2,4-диметилбензойную кислоту?

23.66. В качестве антигельминтных средств используются пилеразин и 4-гексилрезорцин. Как их различить по химическим свойствам?

* 23.67. Предскажите основные продукты следующих реакций:

- нитрование диметилового эфира резорцина;
- монобромирование $n\text{-CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OSCOCH}_3$;
- сульфирование $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;
- сульфирование n -метилацетофенона;
- нитрование n -фенолсульфокислоты;
- ацилирование 1,2,4-триметилбензола хлористым ацетилом в присутствии хлористого алюминия;
- нитрование m -дихлорбензола;
- ацилирование дезоксибензонна $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ янтарным ангидридом по Фриделю—Крафтсу;
- нитрование $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3] \text{NO}_3^-$.

23.68. Назовите промежуточные вещества при синтезе адреналина



* 23.69. Криоскопическая константа бензола равна $4,90^\circ$, а его температура плавления $5,51^\circ$. Раствор $0,8160 \text{ г}$ вещества X в $7,500 \text{ г}$ бензола имеет т. пл. $1,59^\circ$. Вычислите молекулярный вес вещества X. Если эмпирическая формула $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, то какова его молекулярная (брутто) формула?

* 23.70. Соединение C_7H_{12} , имеющее пятизвенный цикл, дает при озонлизе дикетон. Предложите структуру этого вещества.

* 23.71. Соединение A состава C_6H_{12} присоединяет бром в растворе CCl_4 . Окисление A щелочным перманганатом дает только калиевую соль кислоты B. Предложите структуру A и B.

23.72. Озонолиз соединения $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ дает 2 эквивалента ацетона и 1 эквивалент $\text{O}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$. Предложите структуру исходного вещества.

23.73. Соединение A состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ гидролизуется при кипячении с 5%-ным раствором NaOH. При подкислении смеси выделяется газ. Предложите структуру A.

23.74. Соединение A состава $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, реагирует с этанолом, образуя два соединения B и V. Как B, так и V после обработки SOCl_2 реагируют с этанолом, давая одно и то же соединение Г. Предложите структуру A, B, V и Г.

* 23.75. Соединение A состава $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ выделяет CO_2 из NaHCO_3 . Оно может существовать в двух стереоизомерных формах, причем обе оптически недействительны. При восстановлении A образуется $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$,

которое можно разделить на энантимеры. Предложите структуру A.

23.76. Углеводород имеет молекулярную формулу $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$. При его исчерпывающем каталитическом гидрировании поглощается два моля водорода. При нагревании соединения $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ с палладием образуется углеводород C_{10}H_8 и выделяется три моля водорода. Напишите все возможные структурные формулы для соединения $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$.

* 23.77. Из кактуса выделено соединение A состава $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, оптически неактивное, практически нерастворимое в воде и в водной щелочи, но легко растворяющееся в разбавленной соляной кислоте. Определение по Церевитинову дает один подвижный атом водорода. При реакции A с уксусным ангидридом в пиридине получено нейтральное соединение B состава $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$. При встряхивании A с водной щелочью и бензолсульфохлоридом и последующем подкислении реакционной массы образуется кристаллическое, нерастворимое в воде вещество V. Если нагреть A с избытком иодистого метила, а потом подействовать влажной окисью серебра, то образуется вещество Г состава $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$, которое при нагревании выделяет триметиламин и превращается в соединение Д состава $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$, не имеющее кислотных или основных свойств. Озонирование Д дает формальдегид и ароматический альдегид E $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$, в котором по Цейзелю найдено три CH_3 -группы. Образующееся при деметилировании триоксисоединение по ИК-спектрам имеет нехелатизированную альдегидную группу.

Каково строение вещества A? Его название? Как с помощью УФ- и ИК-спектров можно подтвердить строение B? Предложите путь синтеза A из E.

1. НЕНАСЫЩЕННЫЕ (ПРЕДЕЛЬНЫЕ) УГЛЕВОДОРОДЫ

- 1.4. 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ *n*-гептан
 2) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ 2-метилгексан, диметилбутилметан
- 3) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ 3-метилгексан, метилэтилпропилметан
- 4) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2,2-диметилпентан, триметилпропилметан
- 5) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ 2,3-диметилпентан, метилэтилпропилметан
- 6) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ 2,4-диметилпентан, днзпропилметан или диметилизобутилметан
- 7) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 3,3-диметилпентан, диметилдиэтилметан
- 8) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$ 3-этилпентан, триэтилметан
- 9) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2,2,3-триметилбутан, триметилизопропилметан
- 1.7. «а» и «д», «б», «в» и «е»
- 1.8. ж) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ з) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
- ф) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
- 1.10. и) триэтилзобутилметан, 2-метил-4,4-диэтилгексан;
 н) этилзопропилизобутилметан, 2,5-диметил-3-этилгексан (но не 2,5-диметил-4-этилгексан)
 р) 2,2,3,8-тетраметилнонан

1.20. е) исходное вещество: иодистый изобутил. Побочно могут образоваться олефины.

1.23. б, в, г.

1.28. а) 0,8800 г CO_2 , 0,3960 г H_2O , 4,9600 г CuO ;

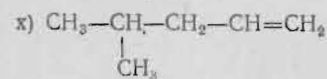
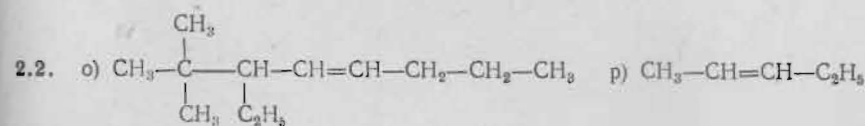
б) 0,7040 г CO_2 , 0,3240 г H_2O , 4 г CuO .

1.31. а) 2 нитробутана и 2 хлорбутана; г) 4 мононитропроизводных, но преимущественно 2-нитро-2-метилбутан.

1.32. $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$

Весовые отношения глана и хлора 30:71, объемные 1:1.

2. ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ



2.3. «а», «в», «г», «е» и «и»; «б» и «з», «д» и «ж».

2.4. д) 2, 3, 4-триметилпентен-1;

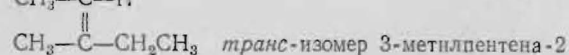
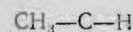
н) несимм-этилизобутилэтилен, 4-метил-2-этилпентен-1;

л) симм-втор-бутилизобутилэтилен, 2, 6-диметилпентен-4;

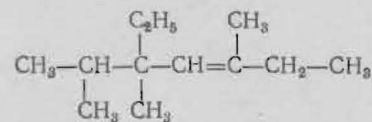
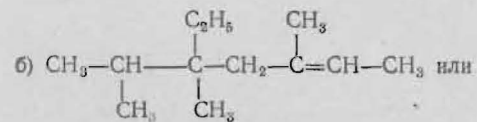
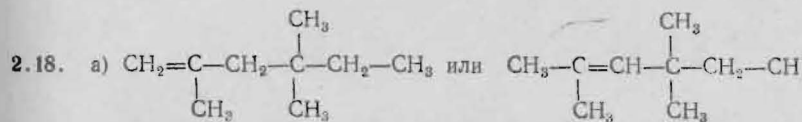
н) диметилэтилпропилэтилен, 2-метил-3-этилгексен-2.

2.5. б) 5 изомеров; в) 13 изомеров (из них 9 изомеров содержат третичные атомы углерода).

2.6. в) геометрические изомеры различают по конфигурации главной углеродной цепи.



2.15. 88%.



2.19. а) $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr} + \text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow$

б) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br} + \text{Br}_2 \rightarrow$

2.22. б) 2-метилбутандиол-2, 3.

2.25. Последовательно: $-\text{H}_2\text{O}$, $+\text{HCl}$, $-\text{HCl}$, $+\text{HCl}$.

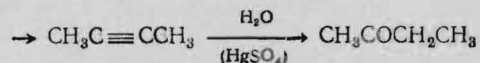
- 2.29. Смесь обработать бромом и подвергнуть фракционированной перегонке. Высоко кипящий 2, 3-дибромгексан (т. кип. 78° при 12 мм рт. ст.) обработать цинком и выделить вновь гексен-2.
2.30. Объем газа при нормальных условиях определяется по формуле

$$v_0 = v \left[\frac{p}{(1 + \alpha t) 760} \right], \text{ где } \alpha = \frac{1}{273}.$$

- 2.32. 84%.
2.33. Мол. вес = 70, т. е. это C₅H₁₀.
2.39. Гексен-2.
2.40. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$

3. АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

- 3.1. л) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$ п) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3$
3.2. г) 2, 2, 5, 5-тетраметилгептин-3;
ж) 3, 6-диметил-3-бутилгептин-1;
з) этинилциклопентан (рациональное название «ацетиленциклопентан» или «циклопентилацетилен».)
3.13. 5,35 г.
3.14. 14,3%.
3.16. б) При неполном гидрировании — олефин (4-метилпентен-2), а при полном — предельный углеводород 2-метилпентан.
3.29. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{CH}_3\text{CHBr}-\text{CHBrCH}_3 \xrightarrow{\text{KOH}} \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$
(в спирте)

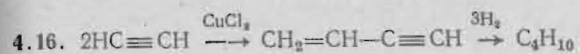


- 3.32. а) 12,32 л O₂ и 17,6 г CO₂;
б) 19,04 л O₂ и 26,4 г CO₂.

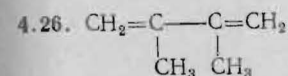
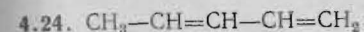
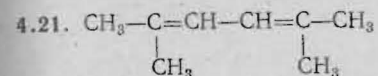
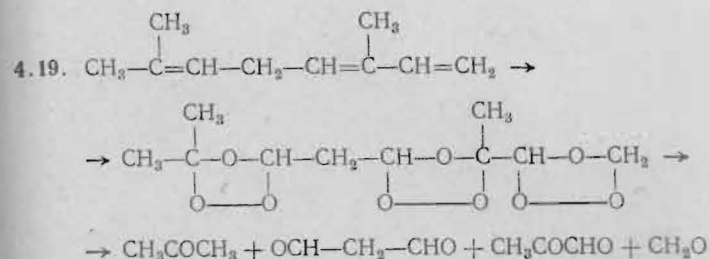
4. УГЛЕВОДОРОДЫ С НЕСКОЛЬКИМИ КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ

- 4.1. а) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ п) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$
т) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ у) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
4.2. г) 5-метилгексадиен-1, 3; п) 4-винил-4-этинилгептадиен-1, 6.
4.3. Пентин-1; пентин-2; 3-метилбутин-1; *цис-транс*-пентадиены-1, 3; пентадиен-1, 4; пентадиен-1, 2, пентадиен-2, 3.
4.6. а) 2,3-диметилбутадиен-1,3 (при кислотном катализе происходит пинаколиновая перегруппировка, приводящая к образованию метил-*трет*-бутилкетона); б) бутадиен-1, 3.
4.8. а) метилаллен.

4.10. Циклогексадиен

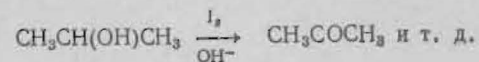


4.18. Гексадиен-2, 4

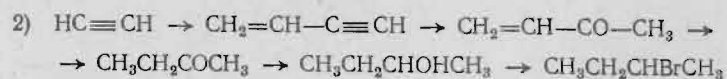
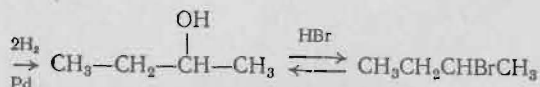
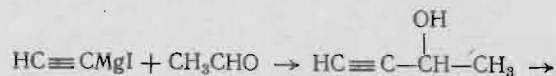
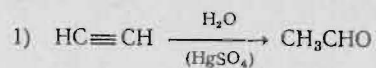


5. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

- 5.1. 9) $\text{ClCH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ 12) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{Cl})(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$
14) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{Cl})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$
21) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 24) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$
28) F₃CC≡CH 29) CHCl₂CHCl₂ 30) CH₃CHCl₂
31) Br(CH₂)₅Br 32) Cl(CH₂)₅Br
34) F₂C=CF=CF=CF₂
5.2. и) 4-бром-3-метилбутен-1;
р) 1, 1, 4-трифтор-3-метилпентадиен-1, 3.
5.7. в) отщепление и присоединение HBr.
5.10. г) в водной щелочи образуется ион IO⁻ — сильный окислитель. Тогда



5.14. а) Возможно несколько способов, например,

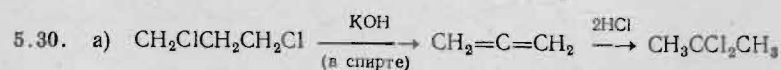


5.15. а) 5,8 г; б) 4,5 г; в) 5,4 г.

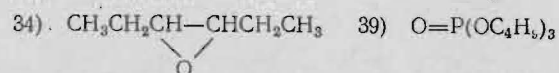
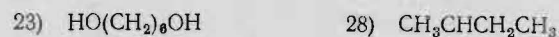
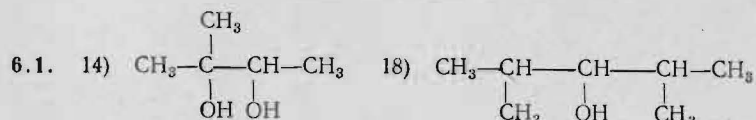
5.21. г > а > б > в.

5.27. а) изобутан; д) гександиол-2, 5.

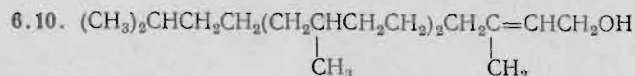
5.29. а) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$; б) $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$



6. СПИРТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ



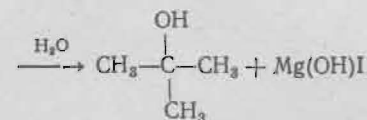
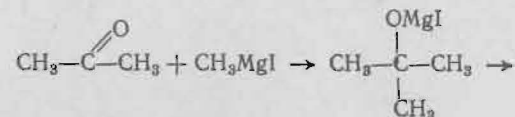
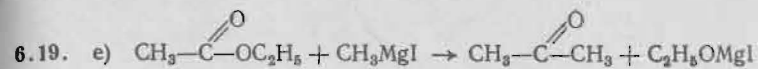
- 6.2. 12) 3-метилбутандиол-1, 2;
15) 3-хлор-4-бром-2, 2-диметил-4-изопропилгептандиол-1, 5;
19) 6-хлор-2, 5-диметил-4, 4-диэтилгександиол-2, 3;
24) 4-хлор-5-метил-5-этилгептен-2-диол-1, 7;
28) метил-втор-бутиловый эфир;
37) 2, 3-эпоксипутан.



6.13. г) Смесь $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ и $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$

6.14. в) 4-метилпентен-1 или 4-метилпентен-2 (в подобном случае одновременно получается изомерный этилизопропилкарбинол).

6.15. в) диизопропилкарбинил; 2, 4-диметилпентанол-3.

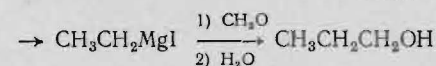
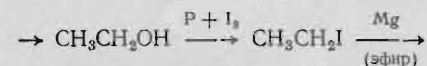
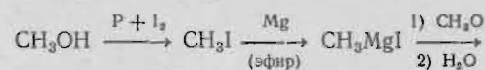


6.20. д) например, из CH_3COCH_3 и $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr}$

6.21. б) $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr} + \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

д) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr} + \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$

6.23. а) $\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{O}} \text{CH}_2\text{O}$



6.26. Рацемический спирт можно получить восстановлением метилэтилкетона. Для разделения рацемата его переводят в кислый сульфат, получают соль с оптически деятельным основанием (например, бруцином или цинхонином), разделяют диастереомеры кристаллизацией и затем гидролизуют.

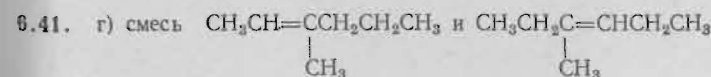
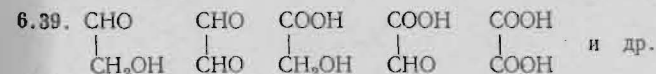
6.34. А. Е. Арбузов показал, что метанол образует триметилфосфат, т. е. $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$. Бутанол предпочтительно дает $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$.

6.35. а) октадециловый спирт обрабатывают хлористым тионилем и избыток его удаляют упариванием в вакууме. Можно использовать PCl_5 и образующийся POCl_3 также удалять отгонкой в вакууме;

б) соответствующий амиловый спирт встряхивают с концентрированной соляной кислотой в делительной воронке, верхний слой отделяют, промывают водой, сушат хлористым кальцием и перегоняют;

в) пентанол-2 обрабатывают PBr_3 ;

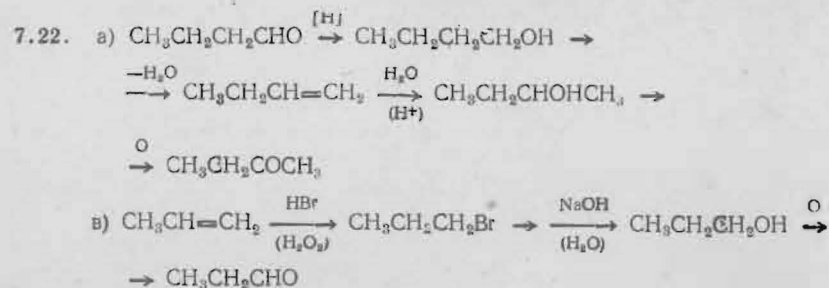
г) гексиловый спирт нагревают с иодистоводородной кислотой.



6.42. б) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

в) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (вначале дегидратация до $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$)



7.24. 87 г.

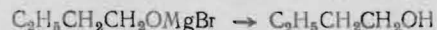
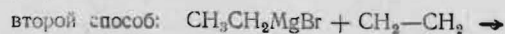
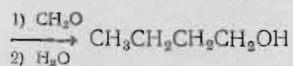
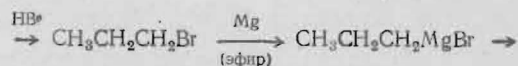
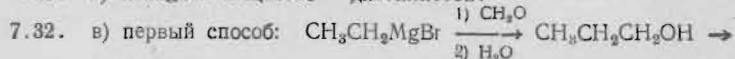
7.25. 0,509 м³.

7.26. Хлораль является наиболее реакционноспособным из этих соединений, так как только он образует устойчивый продукт присоединения с водой. Би-сульфитная реакция позволяет установить следующий порядок: ацетальдегид > ацетон > диэтилкетон.

7.27. в) чтобы не затронуть двойную связь лучше использовать изопрропилат алюминия (восстановление по Меервейну — Понндорфу).

7.29. в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{COOH}$. В жестких условиях может произойти дегидратация с образованием α , β -диметилакриловой кислоты.

7.31. в) исходное вещество — диэтилкетон.



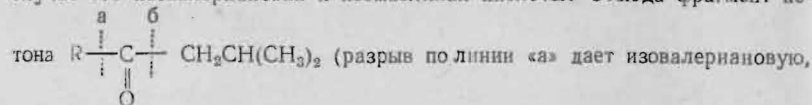
е) из пропионового альдегида.

7.39. в) смесь CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ и CO_2

е) смесь $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.

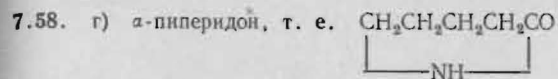
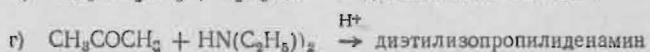
Окислительное расщепление *tert*-бутильной группы даст CO_2 и отчасти CH_3COOH .

7.40. Карбоксильная группа кислоты с наиболее длинной цепью должна содержать атом углерода, который входит в состав кетогруппы. Так как окислительная деструкция могла проходить как по одну, так и по другую сторону этой карбонильной группы, то в смеси должна быть и кислота содержащая на один атом углерода меньше. Соответственно, в нашем случае это изовалериановая и изомасляная кислоты. Отсюда фрагмент ке-



а по линии «б» — изомасляную кислоту). Аналогично вторую пару кислот составляют пропионовая и уксусная кислоты. Следовательно, кетон имеет строение $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

7.53. б) $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} \rightarrow$ диэтилкеталь ацетона;



7.62. в) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$ и $(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_2\text{H}_5$

7.66. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$

7.67. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

7.71. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

8. ОДНООСНОВНЫЕ НАСЫЩЕННЫЕ (ПРЕДЕЛЬНЫЕ) КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

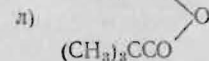
8.1. и) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Cl})\text{COOH}$

л) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$

8.2. е) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

ж) $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$ к) $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$

$(\text{CH}_3)_3\text{CCO}$



п) HCONHCH_3

8.3. д) пивалиновая кислота, триметилуксусная кислота, 2, 2-диметилпропановая кислота;

ж) изокапроновая кислота, 4-метилпентановая кислота, γ -метилвалериановая кислота;

м) изопропилформиат;

н) этиленгликольдипальмитат;

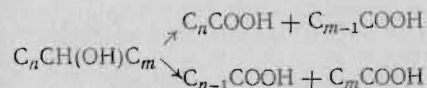
с) N-этилформамид;

у) бутиронитрил, пропилцианид, нитрил масляной кислоты.

ф) амидин изомасляной кислоты.

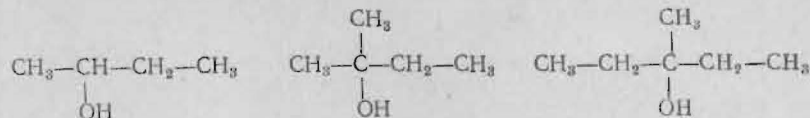
8.6. г) уксусная, пропионовая, изомасляная, изовалериановая.

8.8. Смесь кислот образуется при окислении вторичного (или третичного) спирта через промежуточное образование кетона по схеме:



Следовательно для решения обратной задачи надо найти в смеси кислоту с наибольшим числом углеродных атомов. Искомый кетон должен иметь формулу RCOR' . Таким образом, выбрав кислоту RCOOH , мы сводим задачу к подбору радикала R' . Для этого подставляют поочередно радикалы кислот начиная с самого высшего, имеющегося в смеси.

а) данную смесь кислот (наряду с угольной) могут дать три соединения:



8.9. в) стеариновая кислота и глицерин;

д) валериановая кислота и аммиак (в более мягких условиях — валерамид).

8.22. б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

8.23. Мол. вес 60, CH_3COOH

8.35. 69%.

8.38. Побочно образуются пропилен и дипропиловый эфир.

8.39. б) $\text{CH}_3\text{CCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

Можно также $\text{CH}_3\text{MgI} + \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

8.40. а) этерификация в присутствии HCl , H_2SO_4 , BF_3 в качестве катализаторов;
б) с помощью диазометана или через серебряную соль;

в) этерификация в присутствии BF_3 в качестве катализатора (HCl или H_2SO_4 могут присоединяться по двойной связи);

г) кипячение *n*-пропилового эфира с избытком метанола, содержащего 3% серной кислоты.

8.43. $\text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

8.47. а) этиловый спирт, изоамиловый спирт, ацетат натрия.

8.50. 111,2 г изовалериановой кислоты и 95,9 г изоамилового спирта.

8.51. 665 г.

8.52. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCONH}_2$

8.62. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCONH}_2 + \text{Br}_2 + 4\text{KOH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$ (перегруппировка Гофмана)

8.68. Растворить смесь в эфире, извлечь масляную кислоту раствором бикарбоната натрия, вытяжку подкислить, проэкстрагировать эфиром, экстракт высушить и отогнать растворитель.

8.69. Хлорирование (в присутствии иода)

а) дает монохлорпроизводное;

б) дает дихлорпроизводное;

в) остается неизменной.

Различаются также скоростью этерификации

8.74. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 \xrightarrow{\text{O}} 2\text{CH}_3\text{COOH}$

$2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{CH}_3\text{COCH}_3$

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COONH}_4 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{CH}_3\text{CONH}_2$

8.76. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OSOC}_2\text{H}_5$ (*n*-гептиловый эфир уксусной кислоты).

8.78. б) использовать перегруппировку Гофмана.

8.83. л) для получения промежуточного диметилэтилкарбинола используйте реакцию Гриньяра (действие этилмагнийбромида на этилацетат).

8.92. Можно этерифицировать кислоту и затем окислить ее до ацетоуксусного эфира. При кислотном расщеплении последнего а) выделяющаяся двуокись углерода активная (тогда метка была в группе COOH) или б) активен получающийся ацетон. Последний расщепляется бромом в щелочной среде причем получается а) активный CHBr_3 (тогда метка была в группе CH_3 или CH_2) или б) неактивный CHBr_3 метка в группе CHON исходного вещества). Чтобы различить метку в CH_3 и CH_2 потребуется вначале *S*-алкилировать ацетоуксусный эфир.

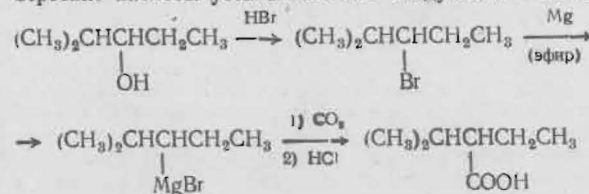
Можно также из β -оксимасляной кислоты получить амид и провести перегруппировку Гофмана (если выделяется активный CO_2 , то метка была в группе COOH). Полученный оксиамин окислить до молочной кислоты, а ее декарбоксиллировать (контроль активности выделяющегося CO_2) и т. д.

8.93. Для соединения, реагирующего с карбонатом натрия, возможно строение $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ или $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$. Второе соединение — сложный эфир $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

8.94. Соединение $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ может быть спиртом или простым эфиром. Способность реагировать с натрием доказывает, что это спирт. Рассмотрение продуктов окисления дает для него формулу $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$

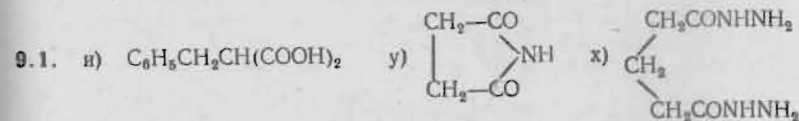
OH

Строение кислоты устанавливается следующим синтезом:



8.95. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$

9. ДВУХОСНОВНЫЕ НАСЫЩЕННЫЕ (ПРЕДЕЛЬНЫЕ) КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ



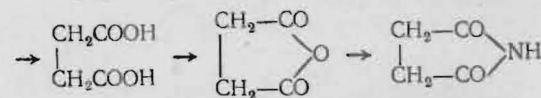
9.2. е) сукцинат этиленгликоля;
и) диамид янтарной кислоты;
о) этиловый эфир циануксусной кислоты.

9.6. Изопропилянтарная кислота.

9.12. д) пропантетракарбовый эфир (после гидролиза и декарбоксилирования получается глутаровая кислота).

9.17. $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{Na} \rightarrow$

$\rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC})_2\text{CHCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow (\text{HOOC})_2\text{CHCH}(\text{COOH})_2 \rightarrow$



9.20. а) малоновые кислоты легко декарбоксилируются; янтарные — образуют циклические ангидриды.

9.23. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})_2$

10. НЕНАСЫЩЕННЫЕ (НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ) ОДНО- И ДВУХОСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

10.1. в) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ г) $\text{CH}_3=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$

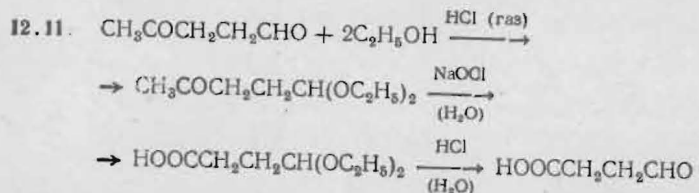
з) $\text{CH}_3-\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}_2$ м) $\text{H}-\text{C}(\text{COOCH}_3)=\text{CH}_2$

$\text{CH}_3-\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}_2$ н) $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}_2$

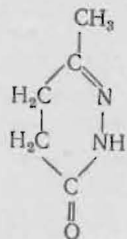
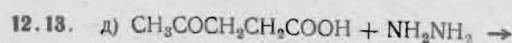
п) $\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \end{array}$$

10.2. в) диметилфумаровая кислота;
д) метилметакрилат;
е) виниловый эфир кротоновой кислоты;
и) имид малеиновой кислоты;
л) этиловый эфир олеиновой (*цис*-) или элаидиновой (*транс*-) кислоты.



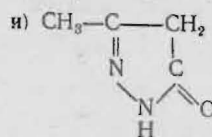
12.12. в) метилэтилкетон



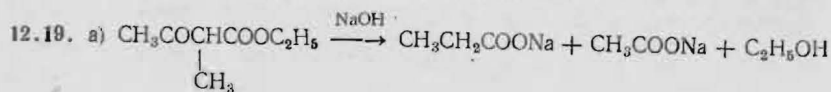
12.14. в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OOCCHO}$

12.15. Соединения а), в), д) и е).

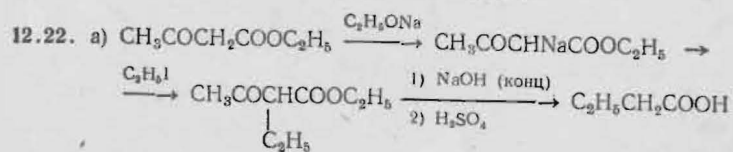
12.17. в) $\text{CH}_3\text{COCBr}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ (конечный продукт);



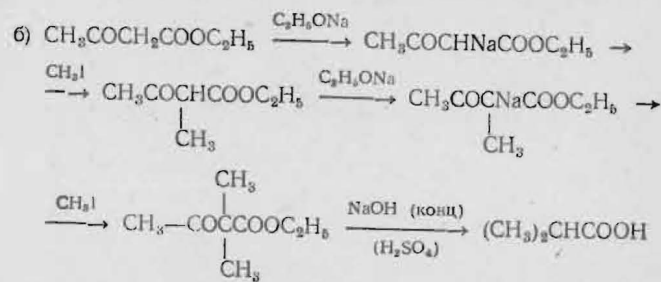
12.18. Алкоголят-анион нуклеофильно атакует атом углерода карбэтоксигруппы что приводит (обратимо) к переэтерификации.



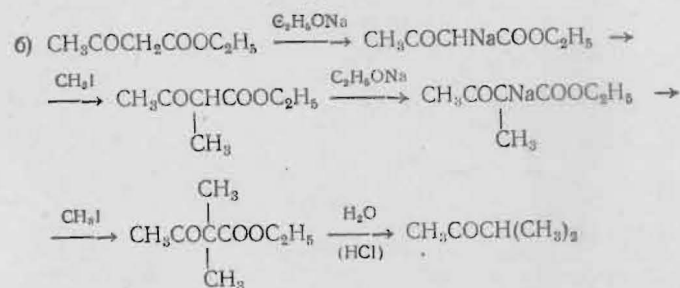
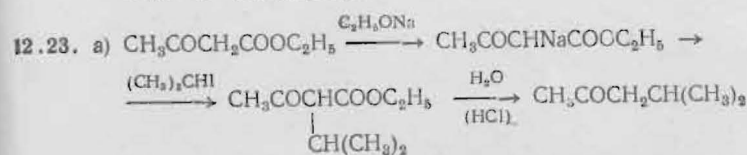
12.21. б) левулиновая кислота, ацетонилацетон.



Можно также восстановить кетогруппу исходного вещества и затем провести гидролиз.



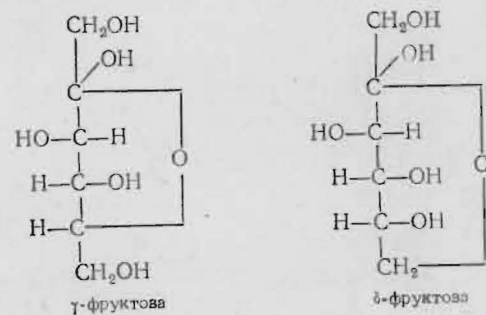
д) Натрияцетоуксусный эфир можно алкилировать, например эфиром β-галогенпропионовой кислоты, а затем провести кислотное расщепление. Можно подействовать иодом на натрияцетоуксусный эфир и провести такое же расщепление.



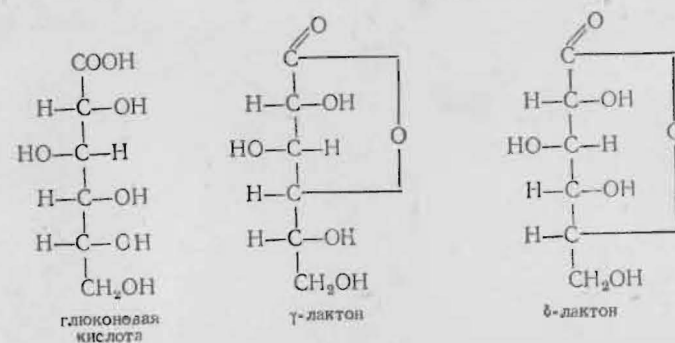
е) действие иода на натрияцетоуксусный эфир с последующим гидролитическим расщеплением;
 и) ацетоуксусный эфир + окись этилена с последующим кетонным расщеплением.

13. УГЛЕВОДЫ

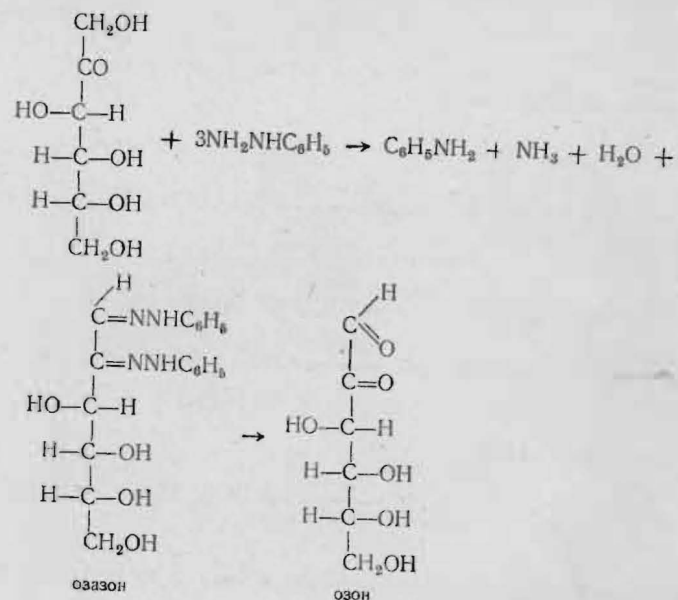
13.3.



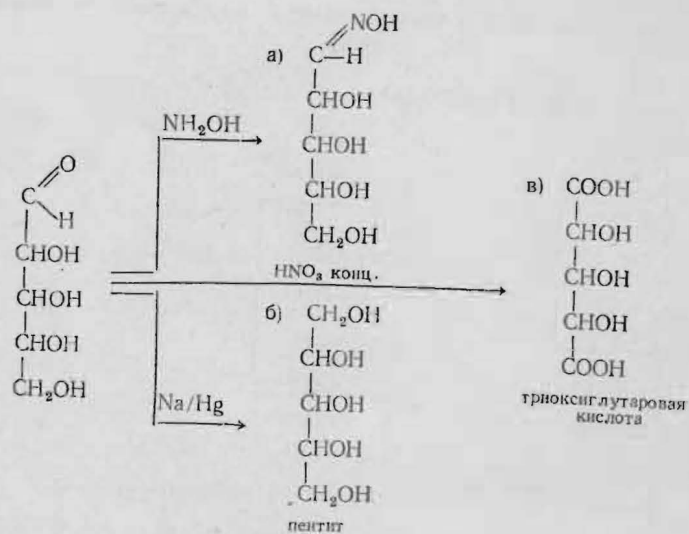
13.4.



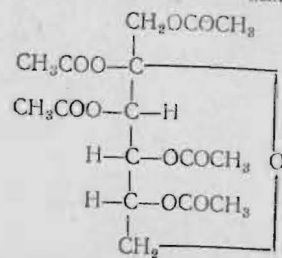
13.8.



13.9.

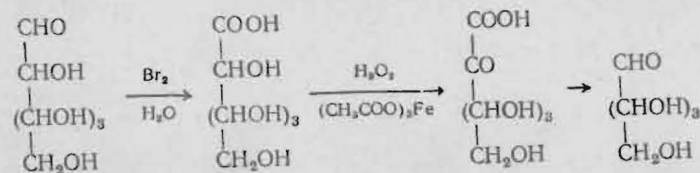


13.10. в)

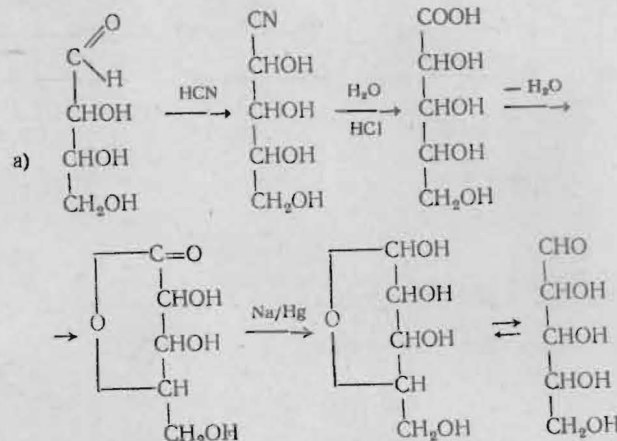


13.11. Фруктоза.

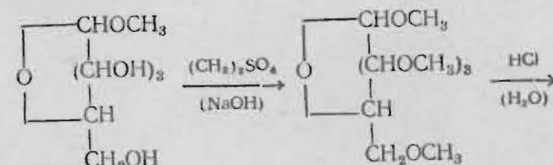
13.2.



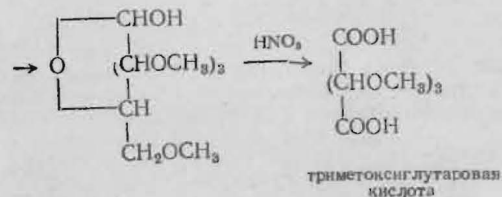
13.3.



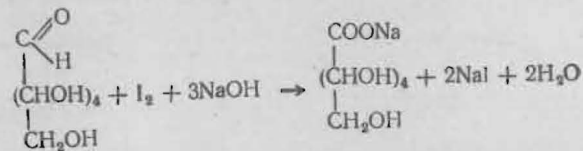
13.18. Образование триоксиглутаровой кислоты показывает, что исходный глюкозид имеет 1,5-окисное строение.

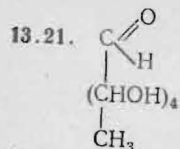


метилгалактозид

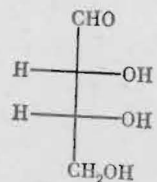


13.20.

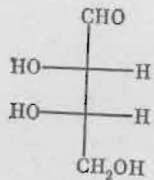




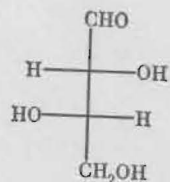
13.22.



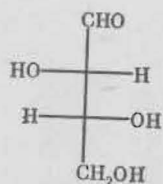
D-эритроза



L-эритроза

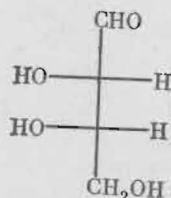
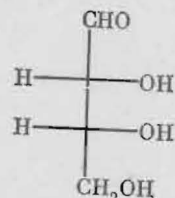


L-треоза



D-треоза

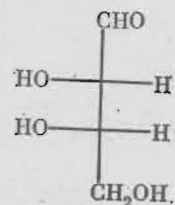
13.23.



13.31. Частичная эпимеризация асимметричного атома углерода, соседнего с карбонильной группой (через енольную форму).

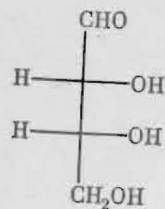
13.32. Пары (а), (в) и (г) являются эпимерами. Пары (а) и (в), но не (г) способны к взаимному превращению.

13.35.

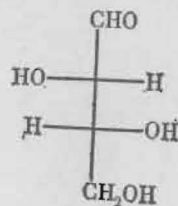
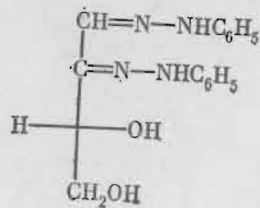


L-эритроза

13.36. Обе тетразы дают один и тот же озон, так как образование его связано с потерей асимметричности у углеродного атома, обуславливающего различие между этими двумя тетразами:



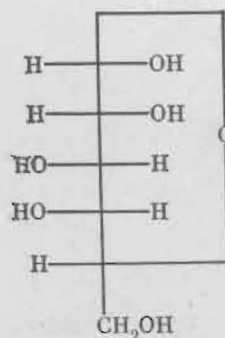
D-эритроза



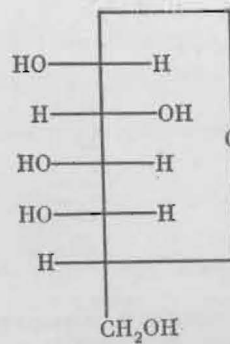
D-треоза

13.37. Восемь.

13.38. в)



α, D-галактоза



β, D-галактоза

13.46. 2, 3, 6-триметилглюкоза и 2, 3, 4, 6-тетраметилглюкоза.

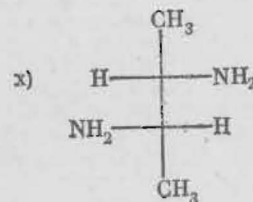
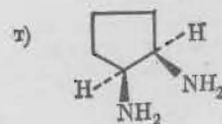
13.47. Так как при гидролизе лактобионовой кислоты образуется глюкоза, гликозидный гидроксил должен находиться в остатке глюкозы. Следовательно, лактоза представляет собой галактозидо-глюкозу.

14. АМИНЫ

14.1. в) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ е) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

и) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ н) $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{OH}^-$

р) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{NO}$



14.2. г) метилэтиламин;
ж) 4-амино-2-метилгептан;
к) N-метилацетамид.

14.5. в) оба атома азота асимметричны, имеют тетраэдрическое строение (sp^3 -гибридизация орбиталей). Поэтому случай аналогичен винной кислоте — имеется два антипода и мезоформа.

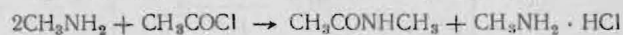
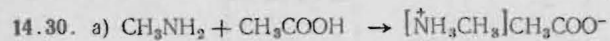
14.7. а) первичный продукт реакции диметиламинометанол при избытке амина обратимо дает бис-(диметиламино)метан, относящийся к классу так называемых «аминалей» (азотистые аналоги ацеталей).

14.9. а) при восстановлении получается 2-аминобутан. В ацетоновом растворе обратимо образуется кетамин, который и восстанавливается дальше до 2-изопропиламинобутана.

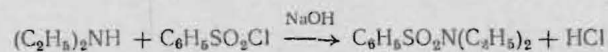
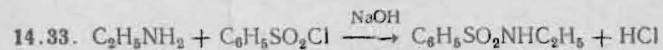
14.12. б) перегруппировка Гофмана относится к группе секстетных перегруппировок азотистых соединений. Образующийся при действии галогенов N-галогенамид в щелочной среде теряет HNaI с последующей перегруппировкой. Промежуточное образование эфира изоциановой кислоты обычно не удается констатировать ввиду его легкого гидролиза.

14.15. Промежуточно образующийся карбокатион может стабилизироваться за счет потери протона и образования молекулы олефина.

14.28. 410 г.



14.31. Обработкой смеси щелочью и последующей перегонкой с водяным паром.



14.35. Первично образующееся N-нитрозосоединение таутомерно крайне неустойчивому алкилдиазосоединению, которое распадается с гетеролитическим разрывом связи, образуя молекулу азота, ион гидроксила и соответствующий катион. Последний способен либо присоединять ион гидроксила, образуя спирт с неизменным скелетом, либо терять протон (образование олефина), либо изомеризоваться с перемещением связи углерод—углерод. Последний процесс может привести к карбокатиону изостроения, структура которого несколько более стабилизирована за счет +I-эффекта трех алкильных групп. Такой катион, присоединяя гидроксил (обратимо), превращается в третичный спирт.



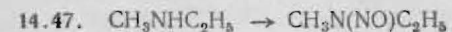
14.42. г) образование изонитрила (в присутствии щелочи для связывания HCl); ж) раскрытие эпиксидного кольца с образованием аминокспирта.

Найдите в учебнике правило Красусского;

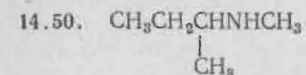
з) Влияние карбонильной группы на сопряженную двойную связь углерод—углерод резко поляризует последнюю. Наиболее электрофильным в таких системах оказывается β-углеродный атом винильной группы. По этому месту и происходит присоединение атома азота амина.

14.46. а) обрабатывайте небольшим количеством уксусного ангидрида: эфирный раствор полученной смеси промойте несколько раз разбавленной соляной кислотой до полного удаления триэтиламина; кислый раствор нейтрализуйте щелочью, экстрагируйте эфиром, отгоните эфир, а затем триэтиламин; б) обрабатывайте соляной кислотой и нитритом натрия. Полученную смесь растворите в эфире, удалите триэтиламин экстракцией разбавленной соляной кислотой, нагрейте нейтральную фракцию с соляной кислотой, чтобы гидролизовать диэтилнитрозамин. Кислый раствор промойте эфиром и выделите диэтиламин из кислого раствора нейтрализацией и экстракцией эфиром;

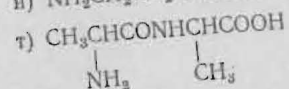
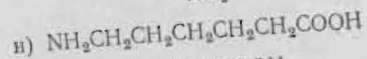
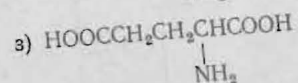
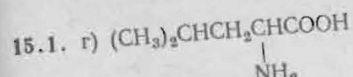
в) обрабатывайте бензолсульфохлоридом, отделите растворимый в щелочи $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ от нерастворимого в щелочи $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ и $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$, гидролизуйте растворимое в щелочи производное.



14.48. 3-аминопентан.



15. АМИНОКИСЛОТЫ

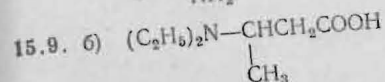
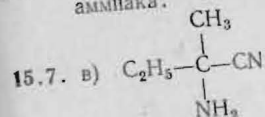


15.2. в) α-метил-α-аминопропионовая кислота;

д) бромгидрат этилового эфира β-аминомасляной кислоты;

е) амид α-аминопропионовой кислоты (амид α-аланина).

15.6. Бромированием кислоты и заменой брома на аминогруппу действием аммиака.

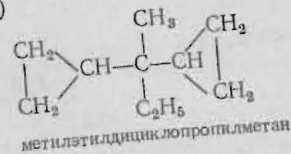


Помимо β-аминокислоты побочно образуется соль, а затем амид; д) атака неподеленной пары электронов амина на электронодефицитный углеродный атом кетогруппы со смещением двойной связи. В результате образуется β-диметиламинопропионовый эфир.

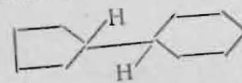
15.14. в) N-пропионилглицин.

16. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

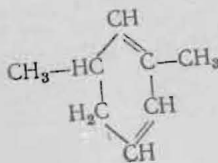
16.1. е)



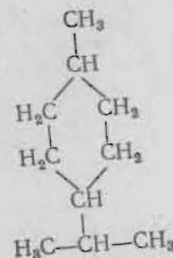
16.2. д)

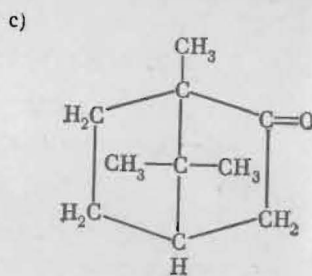
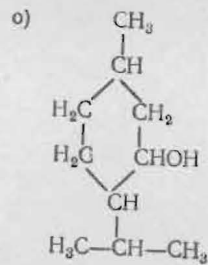
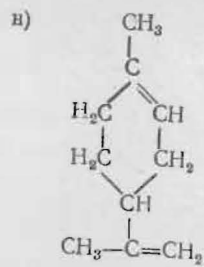


з)

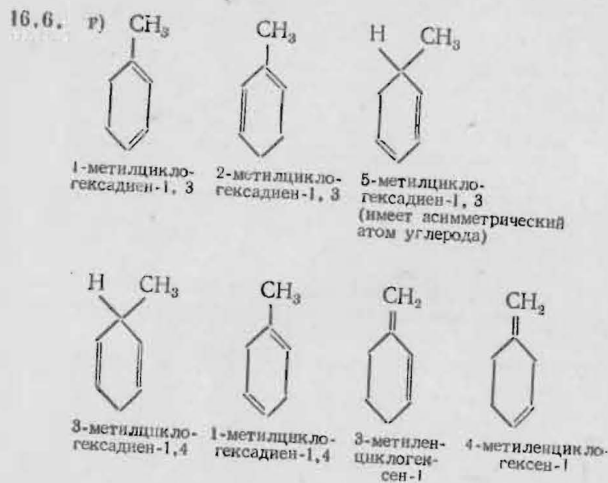


и)

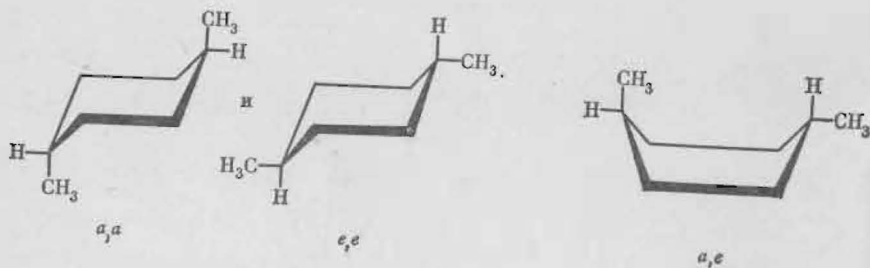




- 16.4. е) *транс*-3, 4-диэтилциклопентен;
 з) 1, 2-циклопентилэтилен;
 к) 1-метил-4-изопропилденциклогексен (терпинолен).

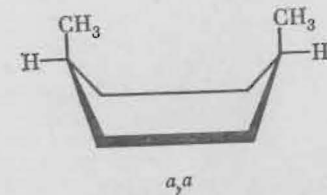
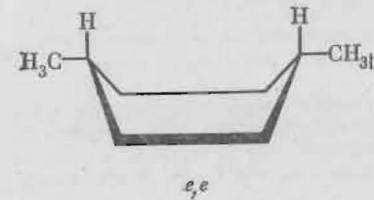
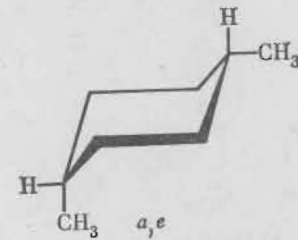
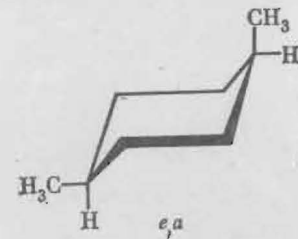


- 16.9. Для *транс*-изомера в форме кресла возможны два конформера; *е, е*-конформер предпочтительнее, так как заместители находятся дальше друг от друга.



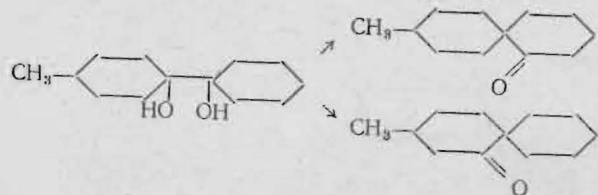
друга. В форме ванны это вещество должно дать конформер *а, е*, где заместители довольно близки в пространстве

Для *цис*-изомера *а, а*-конформер энергетически невыгоден из-за пространственного взаимодействия групп CH_3 .

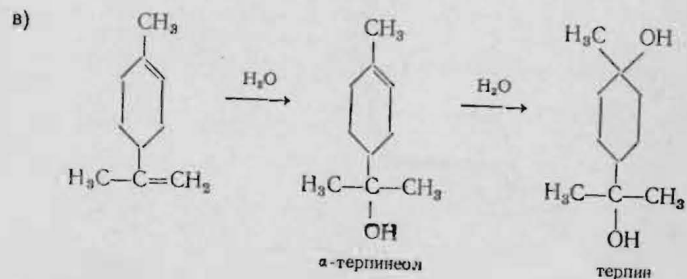


- 16.18. а) внутримолекулярная конденсация Клайзена дает циклопентанон-2-карбонный эфир, который надо подвергнуть кетонному расщеплению, а затем восстановлению.
- 16.19. Stereoisomeric diols can be obtained by ring opening of epoxides (formation of *trans*-isomer) or direct hydration of cyclohexene according to Wagner (preference for the formation of *cis*-isomer through the stage of cyclic ethers of manganese acid).
- 16.21. Обратите внимание на возможность расширения и сужения цикла.
- 16.22. В работах акад. Б. А. Казанского с сотр. показано, что при каталитическом дегидрировании парафинов с высокими выходами образуются ароматические углеводороды.
- 16.26. +I-эффект алкильных групп способствует разрыву соседней связи углерод-углерод. В дальнейшем возможна, конечно, изомеризация первоначально образующегося кетона.
- 16.27. а) cyclopropane ring is strained and relatively unstable. Under the action of bromine cyclopropane forms 1,3-dibromopropane.
- 16.28. б) *n*-цимол.

16.30. в) октандион-2, 6.
16.35.



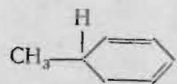
16.36.



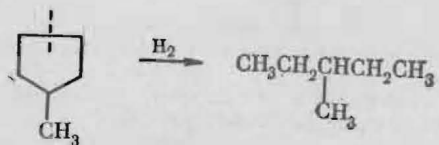
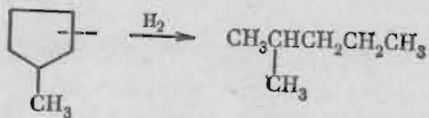
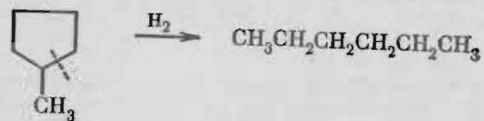
16.37. Ацетат борнеола гидролизуют и полученный борнеол окисляют или с помощью никелевого катализатора дегидрируют в камфору.

16.38. Два кольца

16.39. Брутто-формула вещества и его превращение в толуол свидетельствуют о том, что это метилциклогексадиен. Он способен присоединять малеиновый ангидрид, что характерно для сопряженных диенов. Из изомерных веществ только 5-метилциклогексадиен может иметь оптическую активность



16.41. 12, 3 г гексана, 67,5 г 2-метилпентана. Реакции протекают по следующей схеме:



208

17. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

17.3. Идентичны все четыре модели «а», «б. 1» и «б. 5»; «б. 2», «б. 3» и «б. 6», «в. 1» и «в. 2».

17.5. б) *n*-метилпропилбензол (*n*-цимол),
г) 1, 3, 5-триметилбензол (*сим*-триметилбензол, мезитилен);

д) 1, 2, 4, 5-тетраметилбензол (дурол);

ж) 2-метил-3-фенилбутан (*трет*-пентилбензол);

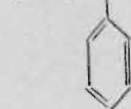
м) аллилбензол;

п) 1-метилнафталин (α -метилнафталин);

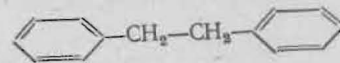
с) 1, 2, 3, 4-тетрагидронафталин (тетралин).

17.6. ж) мезитил; л) *n*-циклопропилфенил.

17.7. е) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_3$ а) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$



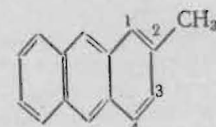
н)



п)



р)



17.10. в) хлористый бензильден (бензальхлорид);
г) бензотрихлорид (фенилтрихлорметан);
д) *o*-бромтолуол;

ж) *p*-дихлорбензол;

и) 2, 4-динитрофторбензол;

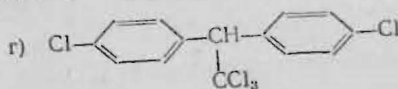
л) фенилнитрометан (ω -нитротолуол);

р) метиловый эфир *n*-толуолсульфокислоты;

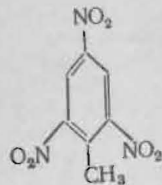
т) перфторнитробензол;

у) дифенилсульфон.

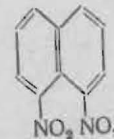
17.11. г)



л)

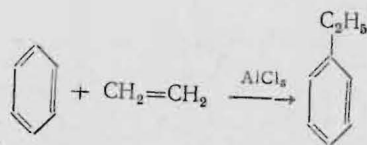
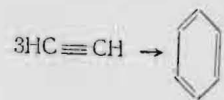
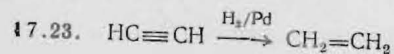


м)



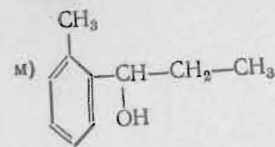
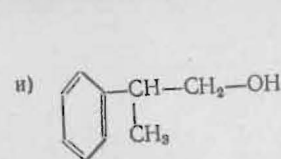
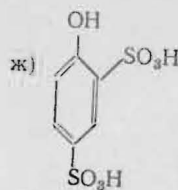
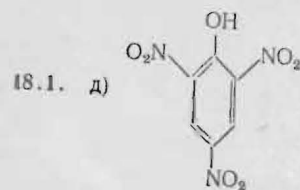
209

- 17.14. б) циклогексилбензол, дифенил.
 17.20. б) 1, 3, 5-триметил-2, 4, 6-триэтилбензол.
 17.21. Кротоновая конденсация с последующей ароматизацией. Более препаративно действовать C_6H_5MgX с последующим гидролизом и ароматизацией.

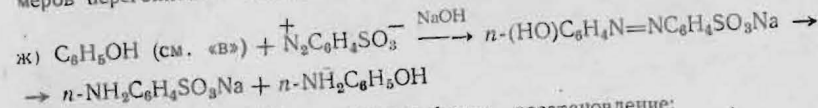


- 17.31. г) пропилбензол, пропициклогексан;
 е) тетралин, декалин (*цис*- и *транс*-).
 17.36. б) бромирование, замена брома на циан, омыление до кислоты и снова бромирование.
 17.39. Бромциклогексан сравнительно легко отщепляет бромистый водород.
 17.43. Преимущественно идет алкилирование в пара-положение с образованием пара-цимола. При его окислении получится терефталевая кислота $HOOC-C_6H_4-COOH$. Другие изомеры дадут фталевую или изофталевую кислоты.
 17.44. 55,8 г.
 17.51. в) нитрование, затем хлорирование;
 г) и д) хлорирование, затем нитрование;
 е) хлорирование, затем нитрование. Образуются *о*-нитрохлорбензол и *п*-нитрохлорбензол. При дальнейшем нитровании *о*-нитрохлорбензола получается 1-хлор-2,4-динитробензол в смеси с 1-хлор-2,6-динитробензолом.
 17.53. Способность нитроваться указывает на принадлежность к ароматическому ряду, состав указывает на формулу толуола, что подтверждается способностью окисляться до бензойной кислоты.
 17.55. 20 г.
 17.56. а) в зависимости от условий α - или β -сульфокислота (обратимость процесса сульфирования может привести к образованию термодинамически более устойчивой, хотя и медленнее образующейся β -кислоты).
 17.60. е) $n-C_6H_5SO_2Cl$ (принято называть «тозилхлорид») получается из толуола и SO_2Cl_2 .
 17.61. в) действие PCl_5 на натриевую соль бензолсульфокислоты (в отличие от карбоновых кислот с PCl_3 реакция не идет).
 17.62. Сульфохлорирование толуола хлористым сульфуром, превращение в сульфамид и обработка избытком хлора.

18. ФЕНОЛЫ И АРОМАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

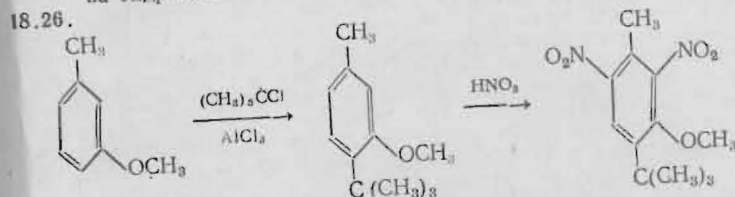


- 18.2. а) *п*-крезол;
 д) *м*-бромфенол;
 ж) этиловый эфир *м*-нитрофенола (*м*-нитрофенетол);
 з) 4-метилрезорцин;
 и) дифениловый эфир (дифенилоксид);
 л) β -фенилэтиловый спирт;
 м) диметилфенилкарбинол;
 н) *о*-оксисбензиловый спирт (салигенин);
 о) дифенилкарбинол (бензгидрол).
 18.4. а) гидролиз хлорбензола;
 б) щелочной плав бензолсульфокислоты;
 в) окисление кумола.
 18.8. в) $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5SO_3H \rightarrow C_6H_5SO_3Na \rightarrow C_6H_5OH \rightarrow C_6H_5OCH_3$
 е) C_6H_5OH см. «в» \rightarrow смесь *о*- и *п*- $NO_2C_6H_4OH$ разделение *о*- и *п*-изомеров перегонкой с водяным паром; восстановление;



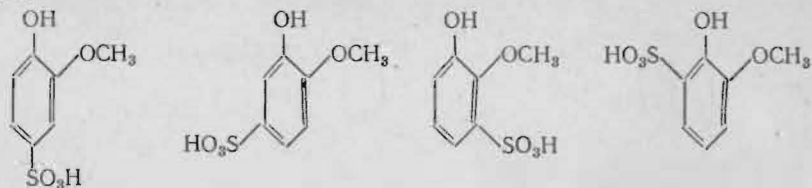
Другие методы: $C_6H_5OH \rightarrow$ *п*-нитрозофенол, восстановление;
 $C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5NHOH \rightarrow$ *п*-аминофенол.

- Нитрование фенола (см. «е») и восстановление пара-изомера.
 18.15. $C_6H_6 +$ ангидрид янтарной кислоты ($AlCl_3$) $\rightarrow C_6H_5COCH_2CH_2COOH$, восстановление до $C_6H_5CH_2CH_2CH_2COOH$, циклизация с образованием α -тетралона, дегидрирование.
 18.17. ж) салициловая кислота (натриевая соль).
 18.22. а) адипиновая кислота;
 б) *о*- и *п*-нитроаннолы.
 18.24. в) при введении двух и более нитрогрупп в ароматическое ядро связь атома брома с кольцом настолько ослабевает, что легко идет замена галогена на гидроксил.

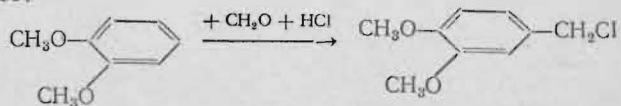


- 18.30. Кислота растворяется в растворе бикарбоната; фенол нерастворим в бикарбонате, но растворяется в растворе щелочи; сложный эфир нерастворим в водной щелочи на холоду.
 18.31. Как у *п*-аминофенола, так и у его диацетильного производного ориентирующее влияние *п*-содержащей группы сильнее, чем влияние *о*-содержащей группы. Однако ацетилирование в водном растворе приводит к образованию *п*- $NO_2C_6H_4NHC(=O)CH_3$, у которого свободный гидроксил конкурирует в реакции замещения с более слабой ацетаминогруппой. Поэтому бромирование приводит преимущественно к 2-бром-4-ацетаминифенолу, который после гидролиза превращается в 2-бром-4-аминофенол.

18.34.

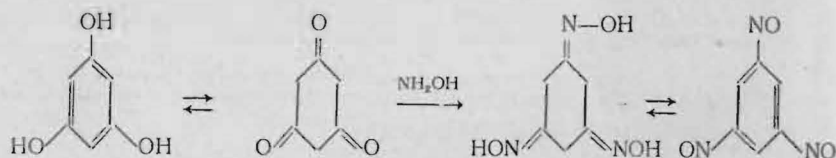


18.35.



Изомерное вещество рядового строения практически не образуется из-за стерических факторов (влияние соседних метоксильных групп).

18.36. Флороглюцин проявляет свойства как фенола (ароматического соединения), так и кетона, поэтому диазометан дает простой эфир, а гидроксилламин — оксим (таутомерная форма нитрозосоединения)



18.39. д) образуется метилбензиловый эфир и соль *n*-толуолсульфокислоты.

18.40. Структура «а» не является енолом и окрашивания с FeCl_3 не дает, с водной щелочью не реагирует. Ацетоуксусный эфир (в енольной форме) дает окрашивание с FeCl_3 , но практически с водной щелочью не реагирует. Фенолы «в» и «г» взаимодействуют с обоими реагентами.

18.41. Вещества различаются по температуре плавления бензоильных производных. Крезол легче бромруется (в водном растворе на холоду). Их можно различить по УФ-спектру (у крезола максимум поглощения смещен под влиянием группы OH) и ИК-спектру (по частотам, отвечающим моно- и дизамещенному бензоильному ядру и частотам фенольного и бензильного гидроксильного). В спектре ПМР *o*-крезола имеется квадруплет взаимодействующих ароматических протонов и синглетный пик трех протонов группы CH_3 . В спектре бензильного спирта проявляется мультиплет пяти ароматических протонов и синглет группы CH_2 смещен влево (влияние атома O).

18.42. Салигенин не растворяется в растворе бикарбоната, но растворим в водных растворах едких щелочей. Из относительно концентрированных растворов салигенин выпадает при подкислении, следовательно, в нем присутствует по крайней мере один фенольный гидроксил. При обработке салигенина HBr одна гидроксильная группа замещается бромом, что доказывает спиртовый, а не фенольный характер этого гидроксильного.

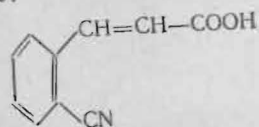
18.43. Восстановление до 4-метилциклогексанола, окисление в кетон, действие $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgX}$, разложение и восстановление карбонила (или отщепление от него воды, а затем гидрирование).

19. АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

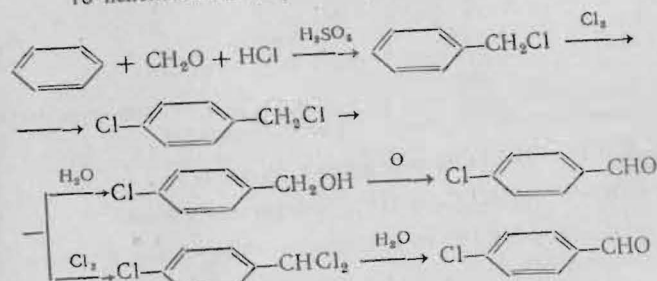
19.1. о) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ [так как бензоином называют оксикетон $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COC}_6\text{H}_5$].

19.2. к) Так называемый «бензил» (не путать с радикалом $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$).

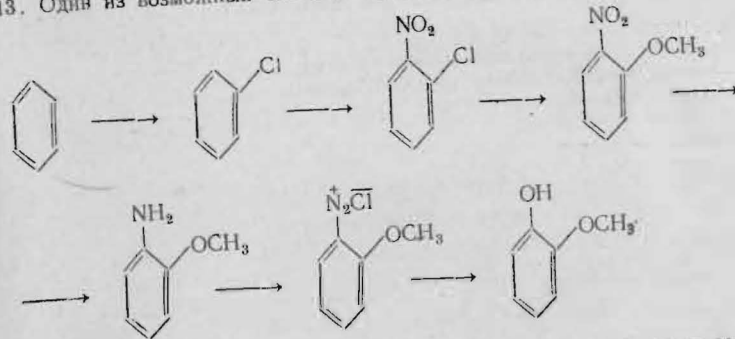
19.6.



19.8. б) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ или $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CCl}_4$
 19.11. б) Если вначале ввести группу CHO, затем хлорировать, то замещение преимущественно пойдет в мета-положение. Если же сразу ввести хлор, то ядро становится значительно менее реакционноспособным; лучше всего использовать хлорметилирование



19.13. Один из возможных способов получения гваякола:



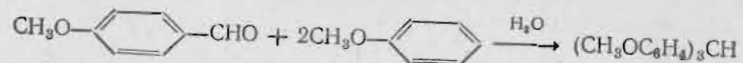
19.15. а) окисление *n*-бромтолуола (из *n*-толуидина) при помощи MnO_2 с серной кислотой;
 б) *n*-ксилол + CO , HCl , $\text{ZnCl}_2 - \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ (Гаттерман—Кох);
 в) диметилловый эфир резорцина + HCl , $\text{Zn}(\text{CN})_2$ в эфире (Гаттерман—Адамс);
 г) бромирование *n*-ксилола в боковую цепь с образованием $\text{n-Br}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CHBr}_2$ и гидролиз.

19.18. а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{CH}_3\text{MgI} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OMgI})\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

Побочно магнийорганическое соединение восстанавливает бензальдегид до бензилового спирта. Кроме того, образующийся алкоголь магния вызывает реакцию Канницаро—Тищенко (получается бензилбензоат).

19.21. Толуиловый альдегид легко окисляется в толуиловую кислоту, образует бисульфитное производное. Нитротолуол дает качественную пробу на азот, в жестких условиях окисляется до нитробензойной кислоты, восстанавливается до *n*-толуидина, который растворяется в кислоте, дает ацетиловое производное, диазотируется. Бензофенон лишь с трудом образует оксим.

19.23. г) в присутствии сильных кислот идет конденсация

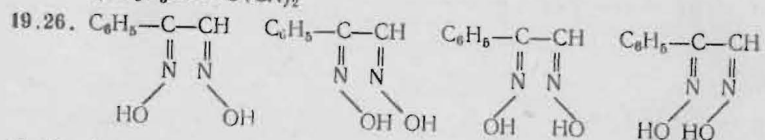


е) фенилгидразон (слабокислые среды);

ж) с алифатическими третичными аминами не реагирует.

19.24. в) метиленовая группа более реакционноспособна, чем метильная; предпочтительно образуется $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$;

г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$



19.27. Син- и анти-гидразоны (при избытке альдегида—азин). Оба при нагревании со щелочью дают $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (реакция Кижнера).

19.29. а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ (10%-ный раствор щелочи);

б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (10%-ный раствор щелочи);

в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCHO}$ (в 70%-ном растворе спирта в присутствии ацетата пиперидина).

19.40. Ацетофенон

20. АРОМАТИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

20.2. д) *n*-нитрокоричная кислота;

е) этиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты;

э) этиловый эфир β-фенилпропионовой кислоты;

н) 8-нитро-2-нафтойная кислота;

п) изофталевая кислота;

с) фталимид.

20.4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ β-фенилпропионовая

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ α-фенилпропионовая

o- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$ *o*-толилуксусная

m- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$ *m*-толилуксусная

p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$ *p*-толилуксусная кислота.

20.5. д) *n*-толуиловая и терефталевая кислоты. При неполном окислении также *n*-оксиметилбензойная и *n*-формилбензойная кислоты

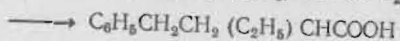
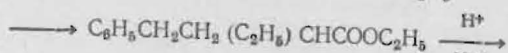
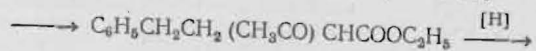
20.8. Наиболее препаративно не непосредственно этилировать бензол, а ацетилировать и восстановить кетогруппу. Синтез меченой кислоты лучше проводить через магнийорганическое соединение (при этом потери изотопа наименьше).

20.9. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$

20.10. е) α-нафтилуксусная кислота.

20.14. а) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC})_2\text{CHNa} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ с последующим гидролизом и декарбок-силированием.

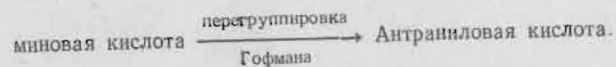
20.15. в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{CH}_3\text{COCH}(\text{Na})\text{COOC}_2\text{H}_5 \longrightarrow$



Можно вместо реакции восстановления повторить реакцию получения натриевого производного, затем алкилировать действием $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и провести кислотное расщепление.

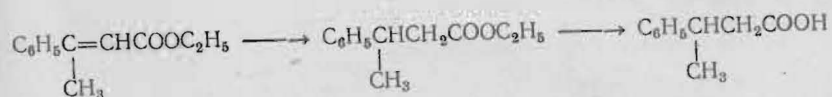
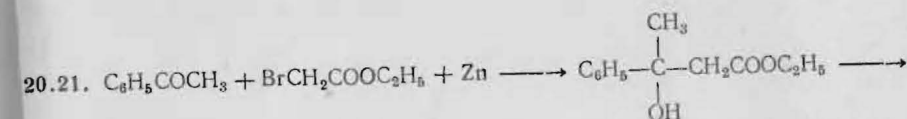
20.17. Из *m*- и *p*-ксилола ацетилированием по Фриделю—Крафтсу с последующим окислением гипохлоритом

20.18. в) Нафталин \longrightarrow Фталевый ангидрид \longrightarrow Фталимид \longrightarrow Фтала-

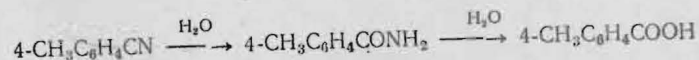


20.19. *tert*-Бутильная группа устойчива к окислению (поэтому из *n*-(CH_3)₃CC₆H₄CH₃ получается 4-*tert*-бутилбензойная кислота), а изопропильная группа окисляется легче метильной (получается *p*-толуиловая и терефталевая кислота).

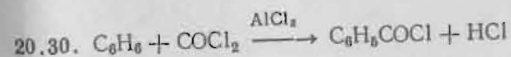
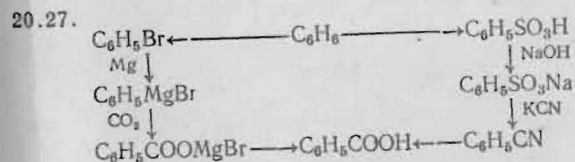
20.20. Окисление с помощью $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$, конденсация альдегида с уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия или с малоновой кислотой в смеси пиридина с пиперидином.



20.22. б) При гидролизе в зависимости от условий получится амид или кислота

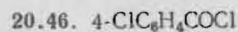
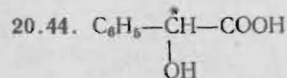


20.23. б) нитрование толуола и разделение *ortho*- и *para*-изомеров фракционированием. *n*-Нитротолуол \longrightarrow *n*-толуидин \longrightarrow *N*-ацетил-*n*-толуидин; бромирование в орто-положение к ацетаминогруппе, гидролиз, диазотирование, дезаминирование до *m*-бромтолуола; получение гриньяровского соединения и действие на него CO_2 .

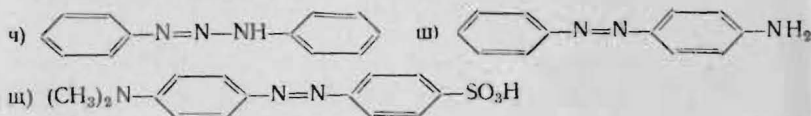
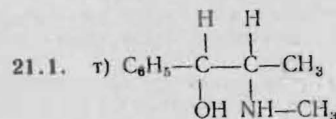


20.37. Последовательно проводить перегруппировку Гофмана (контролируя радиоактивность выделяющегося CO_2) и окислять образующийся амин до кислоты.

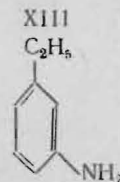
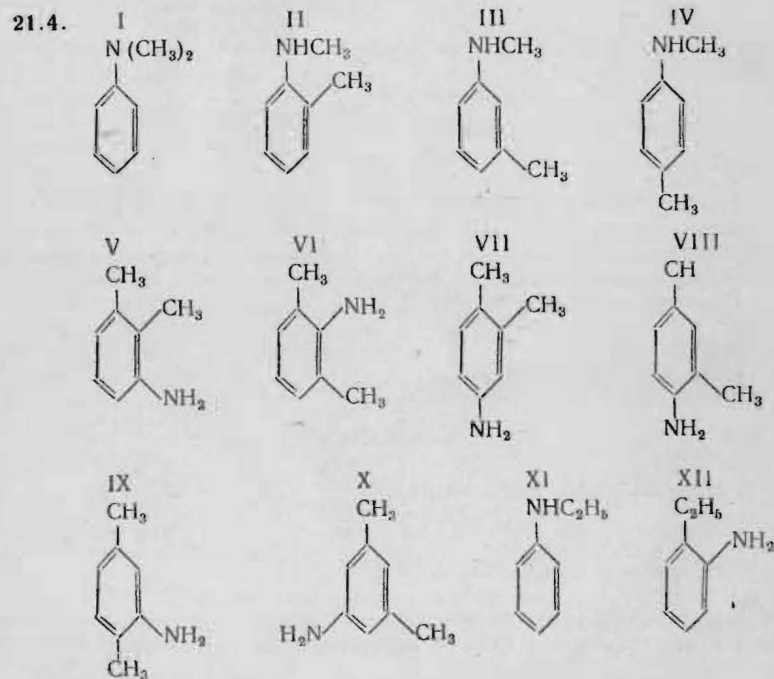
20.41. Сложные эфиры плавятся при значительно более низкой температуре и более резко, чем соответствующие кислоты; высокоплавкие кислоты при нагревании часто декарбосилируются или дегидратируются, превращаясь в ангидриды.



21. АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ, ДИАЗСОЕДИНЕНИЯ, АЗОСОЕДИНЕНИЯ И АЗОКРАСИТЕЛИ



- 21.2. и) бензидин (*п, п*-диаминодифенил);
 о) *N*-метилбензанилид;
 у) 1-(*о*-толилазо)-2-окси-4-метилбензол



Названия:

I — *N, N*-диметиланилин (обычно применяют упрощенное название — диметиланилин)

II — *N*-метил-*о*-толуидин (2-метиламинотолуол)

III — *N*-метил-*м*-толуидин (3-метиламинотолуол)

VII — 4-амино-1,2-диметилбензол (4-амино-*о*-ксилол)

XI — *N*-этиланилин

21.7. Нитрозировать диметиланилин и восстановить.

21.13. Действием K¹⁴CN на хлористый фенилдиазоний (или в жестких условиях на бромбензол в присутствии солей меди) получить меченый бензонитрил, который превратить в бензальдегид, конденсировать с нитрометаном и восстановить. Для второго вещества, конденсировать хлористый бензил с K¹⁴CN и восстановить или действовать K¹⁴CN на бензальдегид с последующим восстановлением. При последнем варианте могут быть значительные потери дорогого меченого цианида.

21.17. 334 г.

21.18. 125 г.

21.19. 80%.

21.23. д) образование 2-метилхинолина (синтез Скраупа).

21.26. г) образуется *п*-нитрозосоединение;

ж) нестойкий нитрит легко распадается с образованием циклогексанола и циклогексена (отчасти идет и перегруппировка Демьянова);

и) дает соль (нитрит).

21.28. и) метилирование (по аминогруппе), нитрозирование и восстановление.

21.30. Бромирование, гидролиз до *п*-броманилина, диазотирование, разложение соли диазония.

21.31. Диазотирование, реакция Зандмейера с Si₂(CN)₂, гидролиз полученного нитрила до 2-метилбензойной кислоты, окисление.

21.32. а) диазотирование, получение *п*-бромтолуола по реакции Зандмейера, окисление;

б) диазотирование и восстановление сульфитом натрия;

в) диазотирование, конденсация по Гаттерману с толуолом в присутствии порошкообразной меди;

г) ацетилирование, нитрование в орто-положение к ацетилированной аминогруппе, снятие ацетильной группы, диазотирование, разложение гидроксиди диазония (для замены на группу OH), восстановление нитрогруппы;

д) взаимодействие с бензолсульхохлоридом, метилирование полученного соединения в щелочном растворе и отщепление бензолсульфонильной группы гидролизом.

21.33. Из анилина образуется *N*-фенилбензолсульфамид, растворимый в водном растворе щелочи, из метиланилина — аналогичное производное, нерастворимое в щелочи, а диметиланилин не взаимодействует.

21.34. а) диазотирование *м*-нитроанилина, реакция Зандмейера с образованием *м*-хлорнитробензола, восстановление;

б) из *м*-толуидина путем диазотирования и последующего гидролиза;

в) превращение *м*-нитроанилина в *м*-хлорнитробензол по способу (а), восстановление, замена NH₂ на Br по реакции Зандмейера.

21.35. Вначале защищают аминогруппу ацетилированием, затем действуют SOCl₂, потом аммиаком и снимают защиту (гидролиз).

21.40. а) фенол растворяется в водном растворе щелочи (амины не растворяются), а диметиланилин отделяется от анилина путем бензоилирования в щелоч-

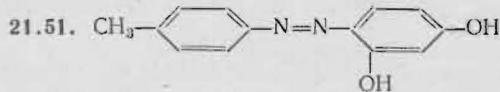
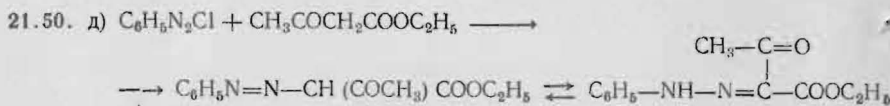
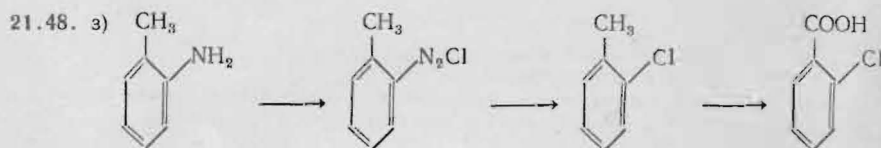
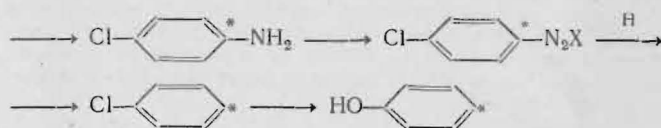
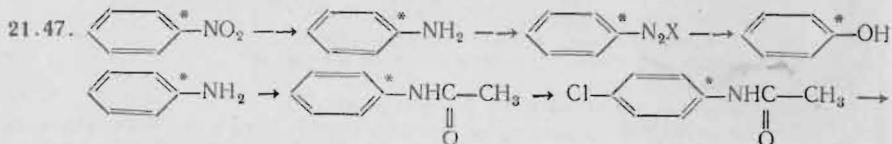
ной среде (диметиланилин не бензоилируется) с последующим гидролизом бензанилида.

21.41. 2,32 г.

21.42. 0,46%.

21.43. 82,7%.

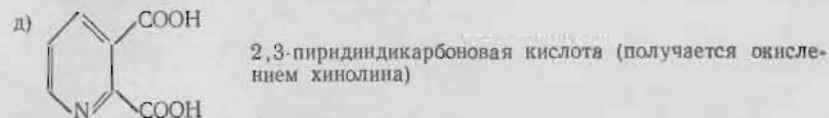
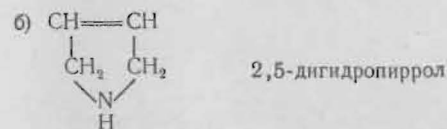
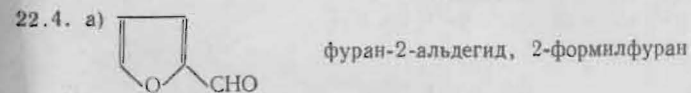
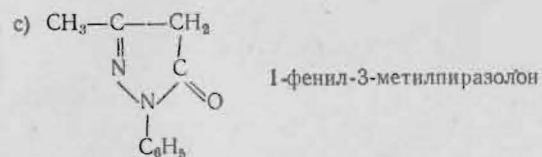
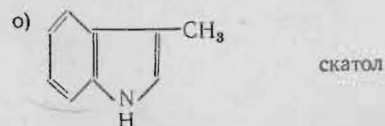
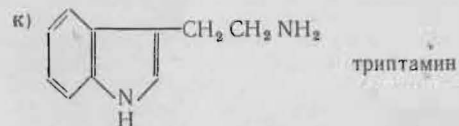
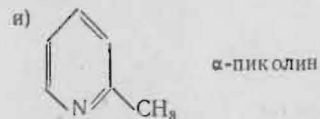
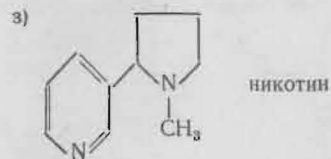
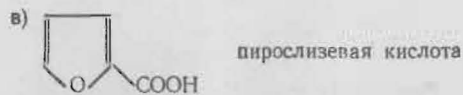
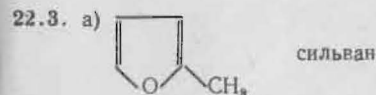
21.44. Диазотирование 2,4-динитроанилина проводят в 50%-ном растворе серной кислоты, которая сама вызывает окрашивание подкрахмальной бумажки (окисляющее действие кислоты и аутоокисление H1 воздухом, быстро протекающее ввиду высокой концентрации). Приходится определять конец реакции по прекращению образования диазоаминосоединения при нейтрализации раствора (который предварительно фильтруют).

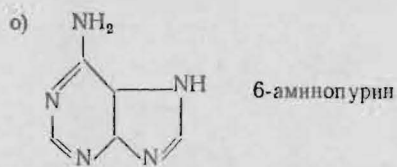
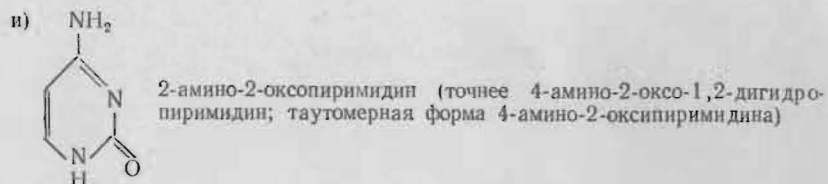
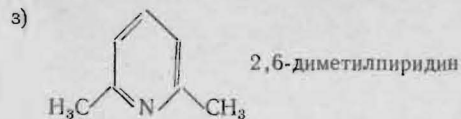


При восстановлении дает *o*-толуидин и 2,4-диоксианилин (т. е. 4-аминорезорцин).

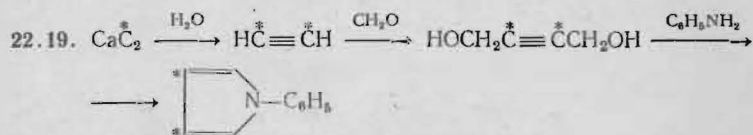
22. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

- 21.1. г) 1,3-диоксан;
 и) 1-метил-2,3-дигидропиррол (1-метил-Δ²-пирролин);
 к) пирролидин-2-карбоновая кислота (пролин);
 н) N-метилсукцинимид (таутомерная форма 1-метил-2,5-диокспиррола);
 п) тетрагидротиофен (тиофан);
 р) 2,5-диметил-3,6-дикетопиперазин (продукт дегидратации аланина)
 22.2. г) 2-бромтиофен (α-бромтиофен);
 ж) 4-метилпиридин (γ-пиколин);
 з) пиридин-3-карбоновая (никотиновая) кислота;
 и) 8-оксихинолин (o-оксихинолин, оксин);
 л) индол-3-уксусная кислота (β-индолилуксусная кислота, гетероуксин).

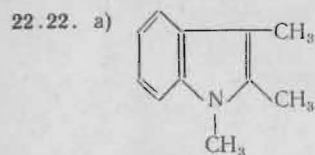




- 22.5. 1,2-, 1,3-, 2,3-, 2,4-, 2,5- и 3,4-диметилпиррол.
 22.7. У 2- и 4-метилхинолинов есть собственные названия (соответственно, хинальдин и лепидин).
 22.8. 1-, 2- и 4-метилимидазолы (3-метилимидазол идентичен 1-метилимидазолу, а 4-метилимидазол идентичен 5-метилимидазолу), 1-, 3- и 4-метилпиразолы, 1-, 2- и 3-аминопирролы.
 22.12. б) 2,3-диметилсукциналдегид.



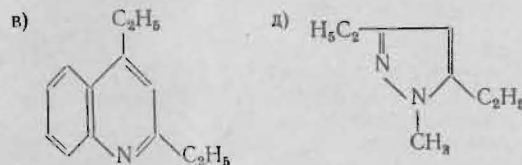
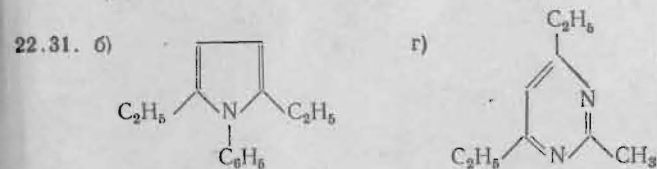
- 22.20. г) 5-нитроиндол-2-карбоновая кислота.
 22.21. в) о-толилгидразин и 5-оксогексановая кислота.



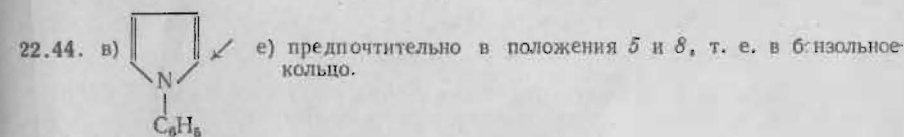
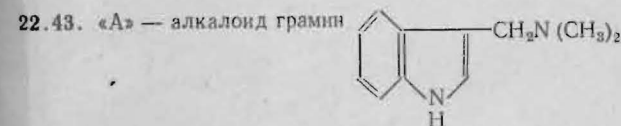
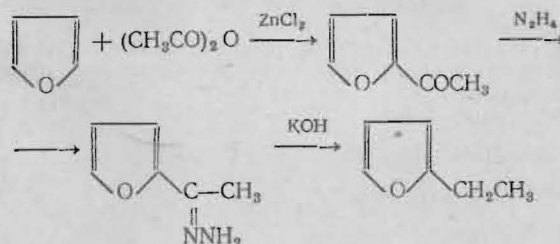
- в) в обычных условиях синтез Фишера с ацетальдегидом не идет.
 22.23. Реакция идет через стадию дегидратации глицерина до акролеина.
 б) получается смесь 5- и 7-метоксихинолинов.
 22.24. 2-Метил-5-этилпиридин.
 22.26. а) 2,4,6-триметилхинолин;
 д) 1-фенил-3,5-диметилпиразол.
 22.27. а) 2,3-диметилиндол;

- б) 2-фенил-4,5-диметилоксазол;
 в) 2,4,5-триметилимидазол.
 22.28. 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин.

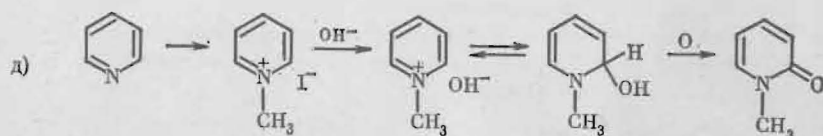
- 22.30. в) Циклогексанон → 9-метил-1,2,3,4-тетрагидрокарбазол.
 е) Янтарный альдегид (или 1,4-бутиндиол) → 1-Фенилпиррол
 и) Диазометан → Пиразол



- 22.32. а) Фурфурол (из пентозанов) → Кислота → Эфир;
 в) восстановление 3-ацетилтиофена или через тиенилмагнийгалогенид;
 е) декарбоксилирование соответствующей 2-карбоновой кислоты.
 22.42. В отличие от тиофена фуран практически не удается прямо алкилировать (ацидофобность)

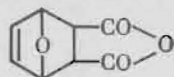


- 22.47. в) пара-; г) мета-; ж) 2-й; и) 1-й и 3-й.
 22.50. Раскрытие кольца с образованием глутаконового альдегида: $\text{OHCCN}=\text{CHCH}_2\text{CHO}$
 22.51. а) действие NaNH_2 , затем CH_3I ;
 б) взаимодействие с $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ при кислотном катализе (например $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$ или ZnCl_2);
 в) окисление до пиколиновой кислоты, декарбоксилирование и восстановление, получение пиперида пиколиновой кислоты.



- 22.54. в) 2-нодтиофен;
г) нитрование в положение 6 (ориентацию определяет атом азота);
е) 2,3,4,5-тетраодпиррол;

ж) продукт диенового синтеза

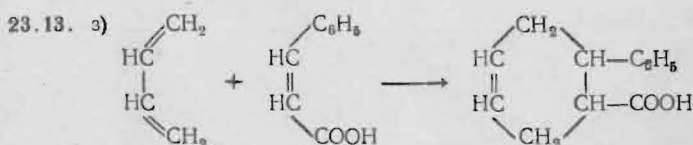


- и) вначале окисление группы CH_3 до COOH ;
к) окисление бензольного кольца до пиридин-2,3-дикарбоновой кислоты;
л) восстановление пиридинового кольца;
н) ароматизация (образование пиридина).

- 22.56. 4-цианпиридин.

23. УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ МАТЕРИАЛА

- 23.2. е) ангидрид трифторуксусной кислоты;
к) диметилацетамидин (при гидролизе получается уксусная кислота и метиламин).
- 23.3. д) препаративно дегидратацией получают диоксан, однако, частично идет образование диэтиленгликоля и ацетальдегида. Образование окиси этилена идет лишь формально.
- 23.9. д) дипентен — это димер изопрена.
- 23.12. а) $\text{CH}_3\text{CHBrCHBrCH}_2\text{CH}=\text{CHBr}$
б) $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCHBrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
в) $\text{CH}_2=\text{CHCOOCHBrCH}_2\text{Br}$



(промежуточно образуется нестойкая карбаминная кислота NH_2COOH).

- 23.20. в) формальдегид титруется щелочью (так как идет реакция Канницаро)



- 23.22. а) $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$

в) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$

- 23.25. а) S-метилизотиомочевина;

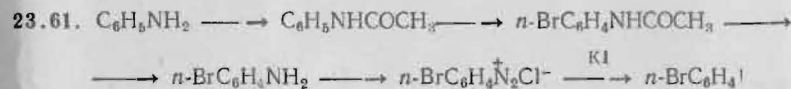
и) ортомуравьинный эфир.

- 23.26. Положительную реакцию дают б), д) и ж).

- 23.40. г) таутомерная форма гидрохинона;
е) б-валеролактон;
з) карбонат 1,3-пропиленгликоля;
и) тример формальдегида;
п) дигидрорезорцин;
р) глутаровый ангидрид;
т) лактид.

- 23.53. Группы CH_3 , CN , CHO и COCH_3 превращают в карбоксил, который может быть удален декарбоксилированием. Нитрогруппу превращают в аминогруппу, которую элиминируют через диазосоединение. Группу SO_3H удаляют гидролизом, фенольный гидроксил удаляют взаимодействием с диэтиловым эфиром фосфористой кислоты и восстановлением продукта реакции литием в жидком аммиаке. Галогены замещают группой CN , нитрил гидролизуют и полученную кислоту декарбоксилируют, иодиды восстанавливают действием HI ; бром может быть удален каталитическим гидрированием.

- 23.60. а) 5-нитро-1-тетралон;
б) смесь 2,2'-, 2,4'-, 4,4'-производных;
в) 3-хлор-4-метоксинитробензол.



- 23.67. а) 4-нитро-1,3-диметоксибензол;
б) замещение в орто-положение к ацетаминогруппе (более сильный ориентант);
в) замещение в орто-положение к метильной группе (меньший объем группы);
г) замещение в орто-положение к метильной группе и в мета-положение к группе COCH_3 ;
д) в мягких условиях 2-нитрофенол-4-сульфокислота, в более жестких условиях — 2,4-динитрофенол и даже пикриновая кислота;
е) 2,4,5-триметилацетофенон;
ж) 2,4-дихлорнитробензол;
з) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (п);
и) м-нитропроизводное.

- 23.69. мол. вес = 136; $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$

- 23.70. 1,2-диметилциклопентен-1

- 23.71. А — $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$; Б — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

- 23.75. $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$

- 23.77. алкалоид мескалин 3,4,5- $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

