

Т.А. Сарычева, Л.В. Тимощенко, В.В. Штрыкова, Р.Я. Юсубова

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Сборник задач с решениями

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

ОГЛАВЛЕНИЕ

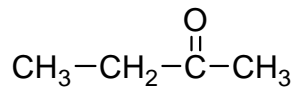
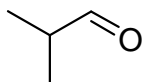
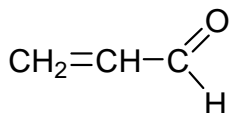
1. НОМЕНКЛАТУРА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ	3
2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	7
3. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ	13
4. ЗАДАЧИ НА УСТАНОВЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ.....	16
5. ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ.....	19
ОТВЕТЫ	20
1. Номенклатура и способы получения.....	20
2. Химические свойства	29
3. Реакции нуклеофильного присоединения	42
4. Задачи на установление строения	49
5. Задачи повышенной сложности	54

1. НОМЕНКЛАТУРА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

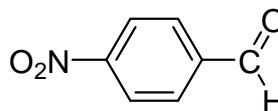
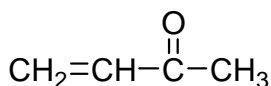
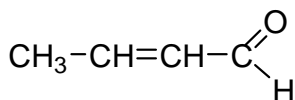
Задача 1.

Приведенному ниже соединению дайте название по номенклатуре IUPAC и по рациональной номенклатуре, где это возможно.

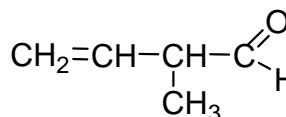
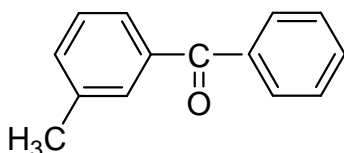
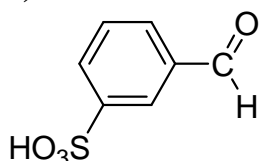
а)



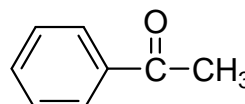
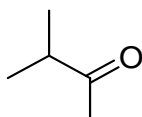
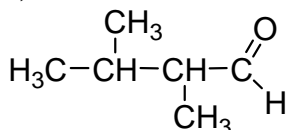
б)



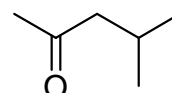
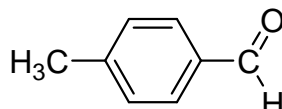
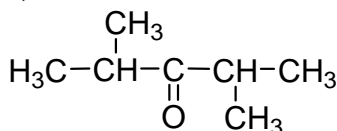
в)



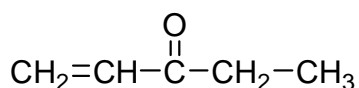
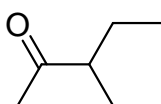
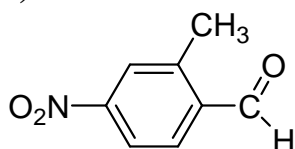
г)



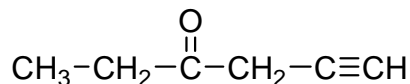
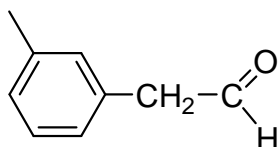
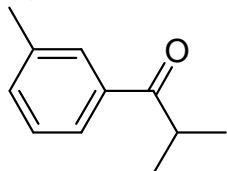
д)



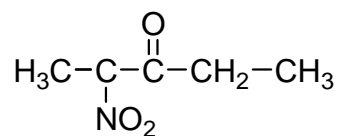
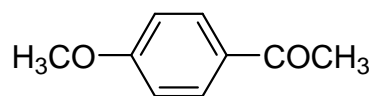
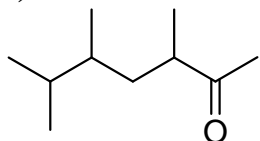
е)



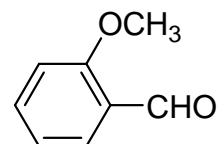
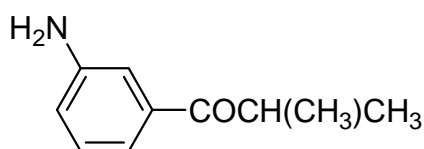
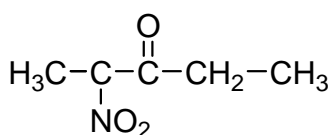
ж)



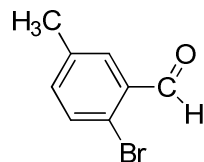
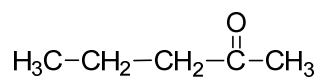
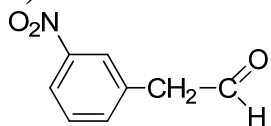
з)



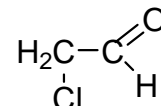
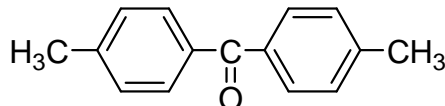
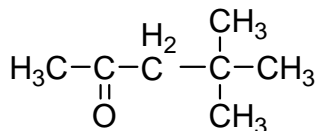
и)



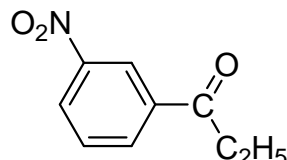
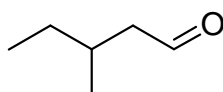
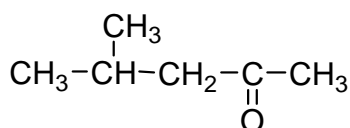
к)



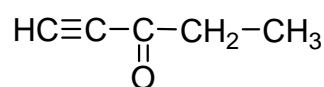
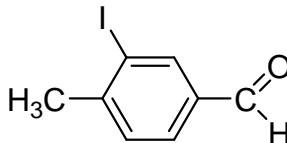
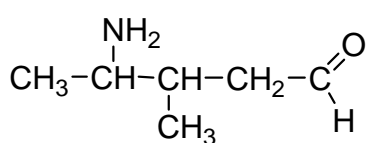
л)



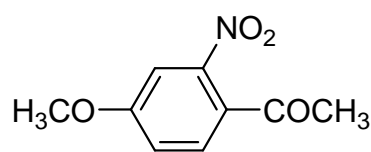
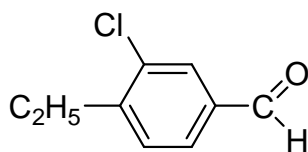
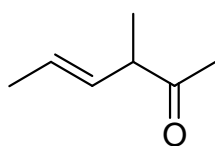
м)



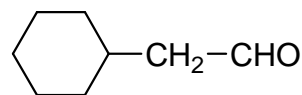
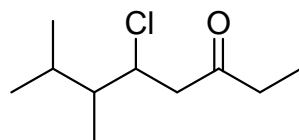
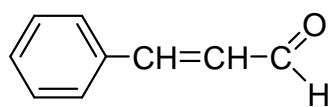
н)



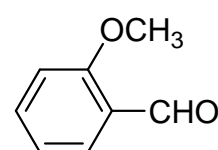
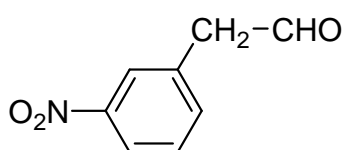
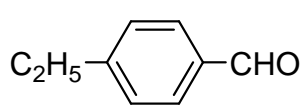
о)



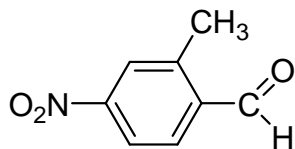
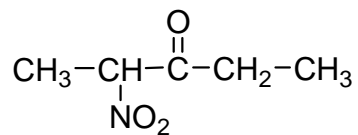
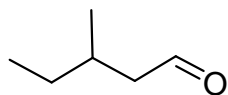
п)



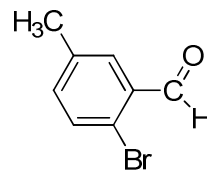
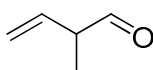
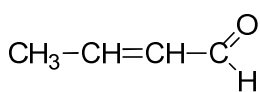
р)

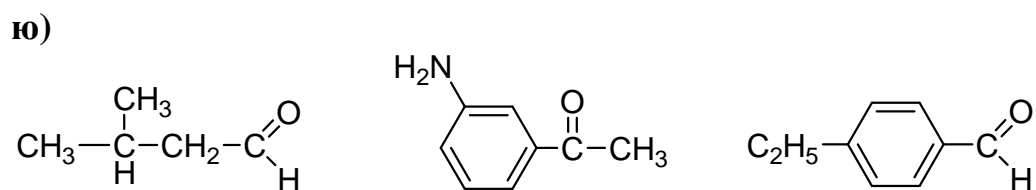
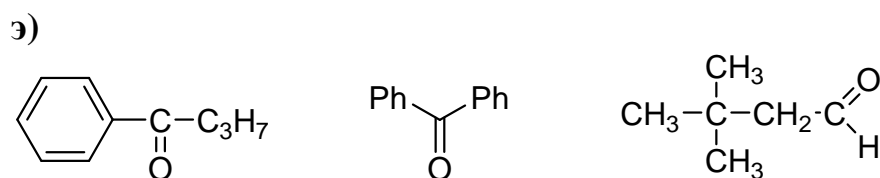
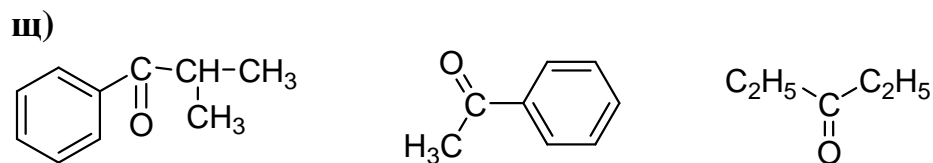
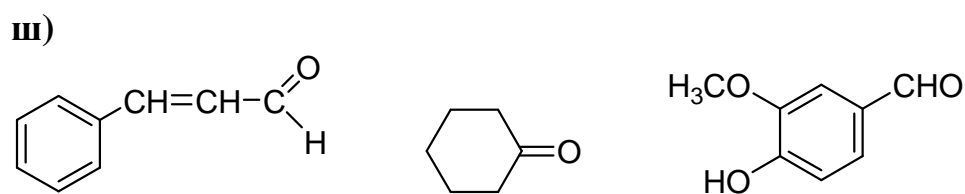
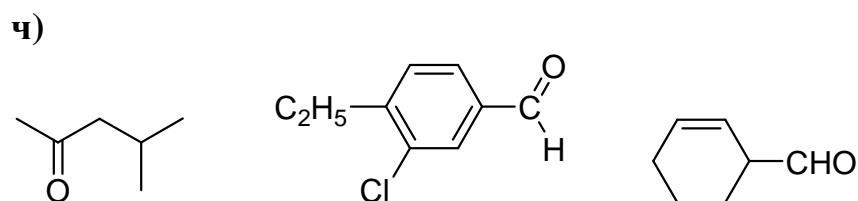
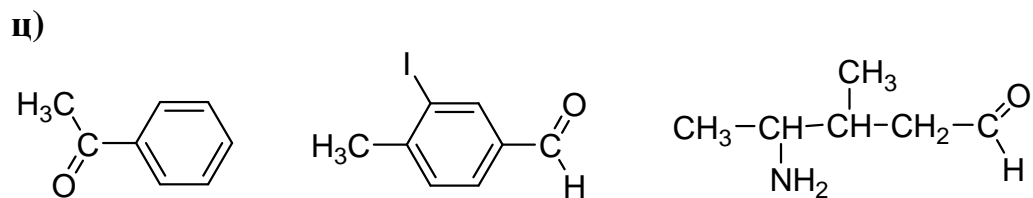
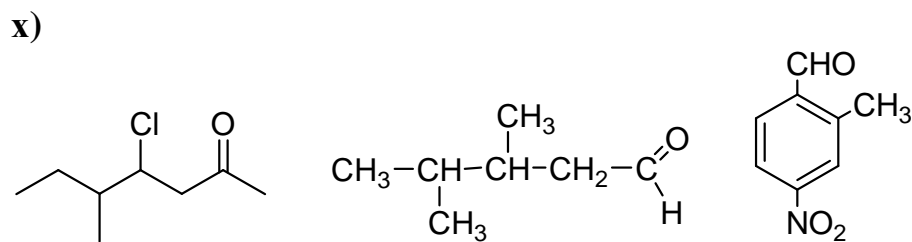
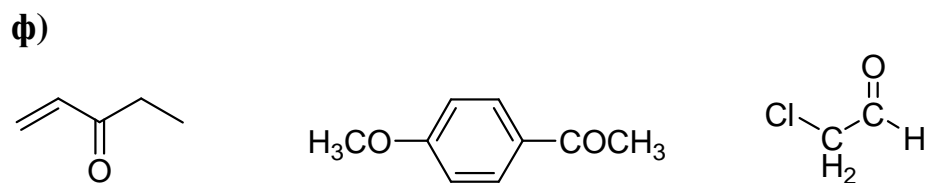
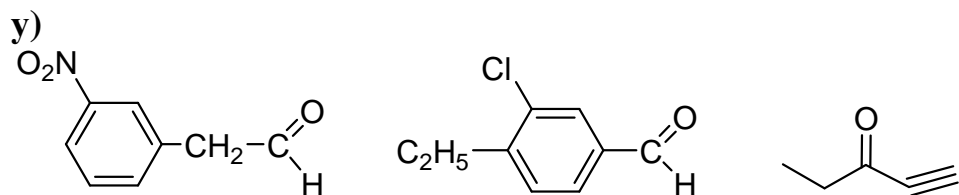


с)



т)





Задача 2.

Предложите схемы синтеза соединений; укажите условия проведения реакций. Исходные и конечные продукты назовите по номенклатуре UIPAC.

- а) Из бутилового спирта получите метилэтилкетон несколькими способами.
- б) Из соответствующего галогенпроизводного, используя магнийорганический синтез, получите 3,3-диметилбутаналь.
- в) Реакцией Гриньяра получите 5-метил-2-пентанон.
- г) Напишите схему получения дипропилкетона из бутилового спирта.
- д) Получите фенил-*n*-толилкетон двумя различными способами.
- е) Получите 2-бутанон двумя способами.
- ж) Какой дигалогенид следует использовать для синтеза соединения, которое в реакции Кучерова позволит получить изопропилметилкетон?
- з) Предложите схемы получения *m*-метоксибензальдегида из *m*-крезола.
- и) Получите изопропил-*n*-толилкетон из соответствующих реагентов, используя кадмийорганический синтез.
- к) Используя кадмийорганические соединения, получите 3-метил-2-бутанон.
- л) Получите этил-*m*-толилкетон.
- м) Гидратацией соответствующего ацетиленового углеводорода получите 4,4-диметил-2-пентанон.
- н) Из этанола и неорганических реагентов получите 2-бутанон.
- о) Из 2-бромпентана и неорганических реагентов получите 3-метил-2-гексанон.
- п) Из этанола и других необходимых реагентов получите *n*-нитрофенилэтилкетон.
- р) Используя кадмийорганический синтез, из соответствующих реагентов получите 1-*m*-толил-1-пропанон.
- с) Напишите схему получения соответствующего альдегида из 3-метилбутилбромида и формальдегида.
- т) Из соответствующего дигалогенида получите ацетиленовое соединение и используйте его для получения диэтилкетона
- у) Получите 2-метил-3-гексанон, исходя из бромбутана.
- ф) Напишите схемы получения пентанала и 2-пентанона из органических соединений различных классов (приведите по два метода синтеза для каждого соединения).
- х) Используя реакцию Фриделя – Крафта из соответствующих реагентов получите изопропил-*m*-нитрофенилкетон.

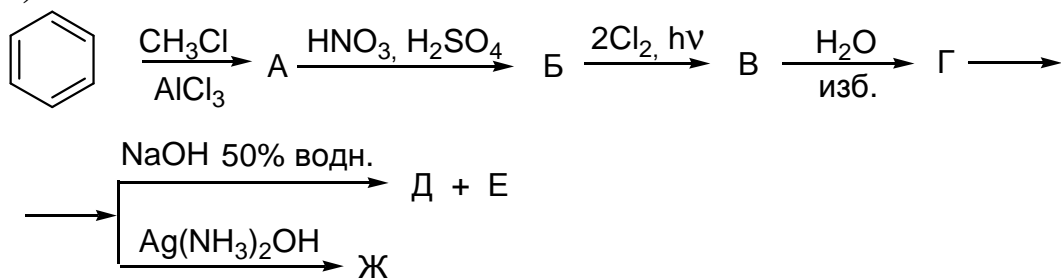
- ц) Используя магнийорганический синтез получите 3-метил-2-пентанон.
- ч) Составьте схему получения 4-нитробензальдегида из бензола.
- ш) Получите из 1-бутена бутаналь, используя неорганические реагенты.
- щ) Из бензола получите *m*-метилацетофенон.
- э) Из 3-метилфенилацетилена получите 3-ацетилбензойную кислоту.
- ю) Используя ацетилен и органические реагенты, получите ацетофенон.

2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

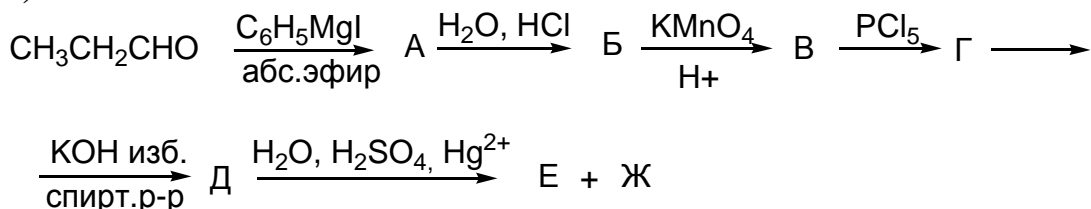
Задача 3.

Напишите формулы промежуточных и конечных продуктов. Полученные соединения назовите по номенклатуре IUPAC.

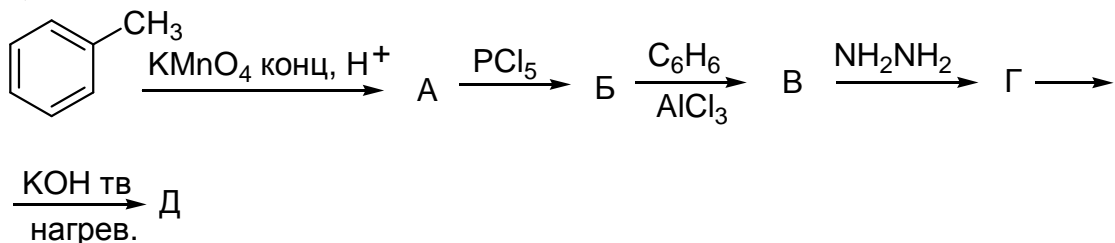
а)



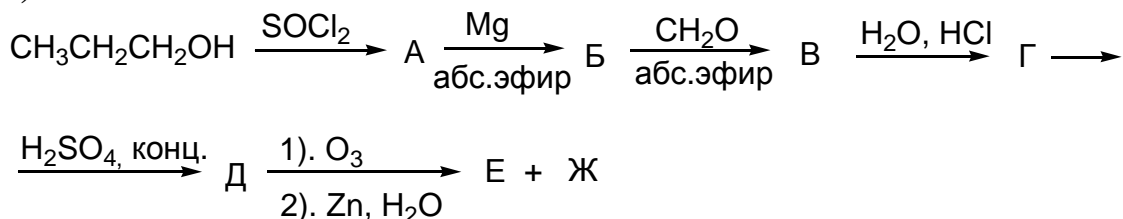
б)



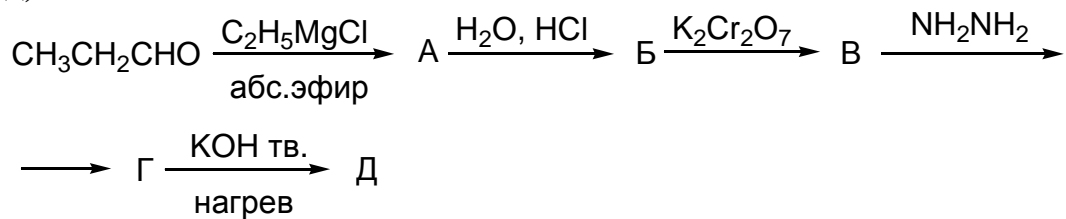
в)



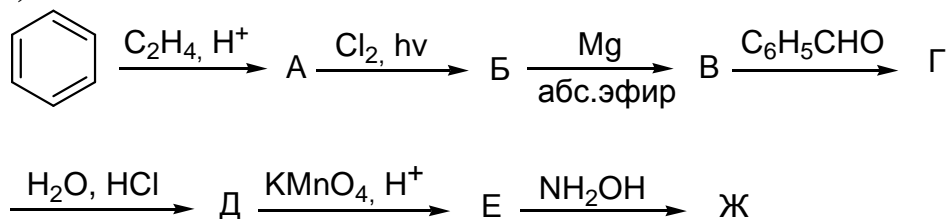
г)



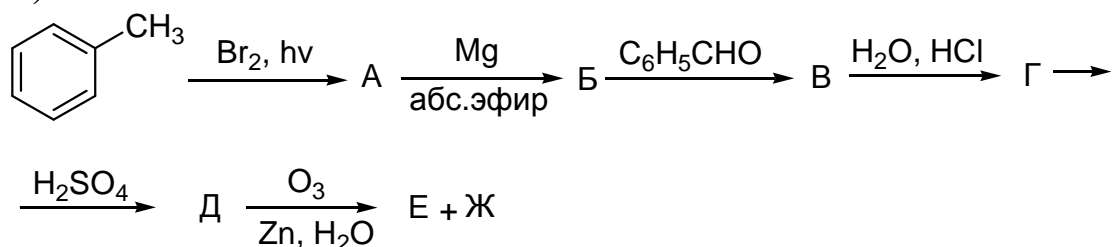
д)



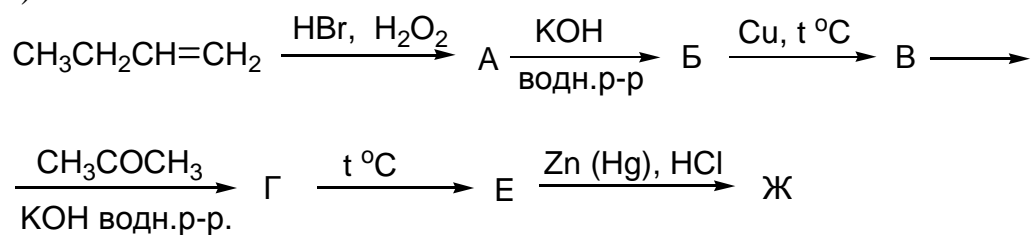
е)



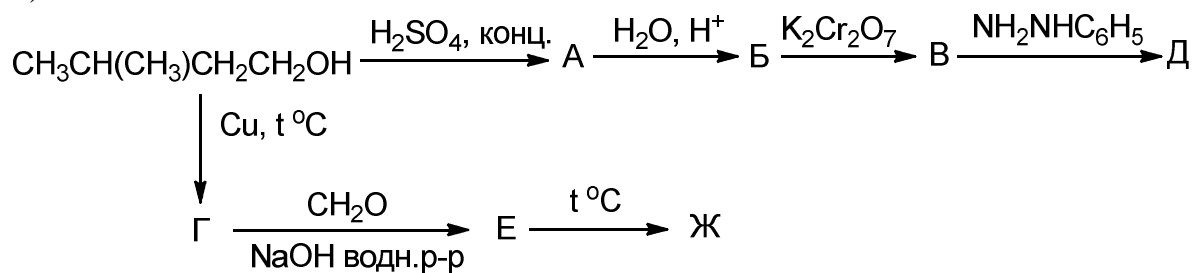
ж)



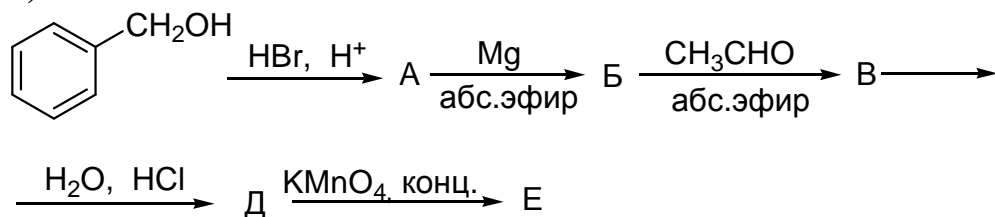
з)



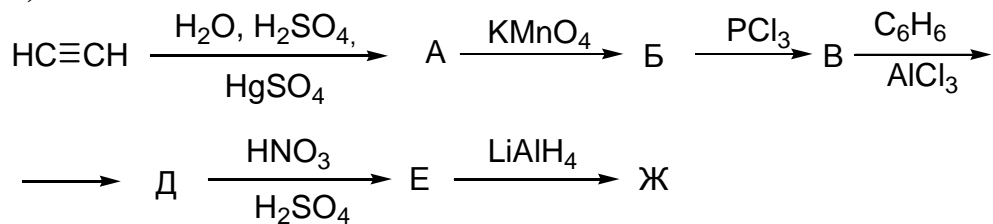
и)



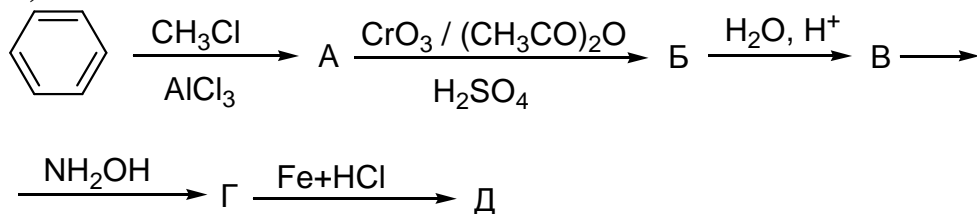
к)



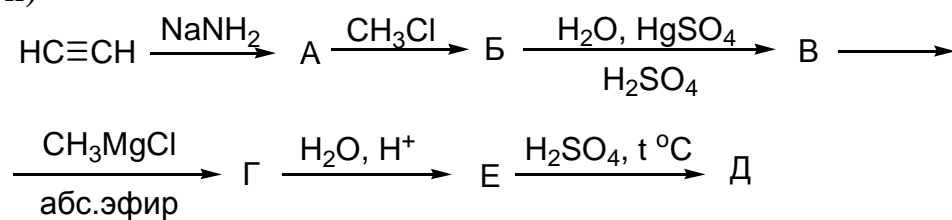
л)



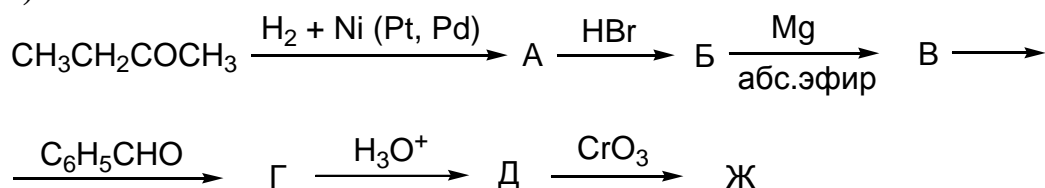
м)



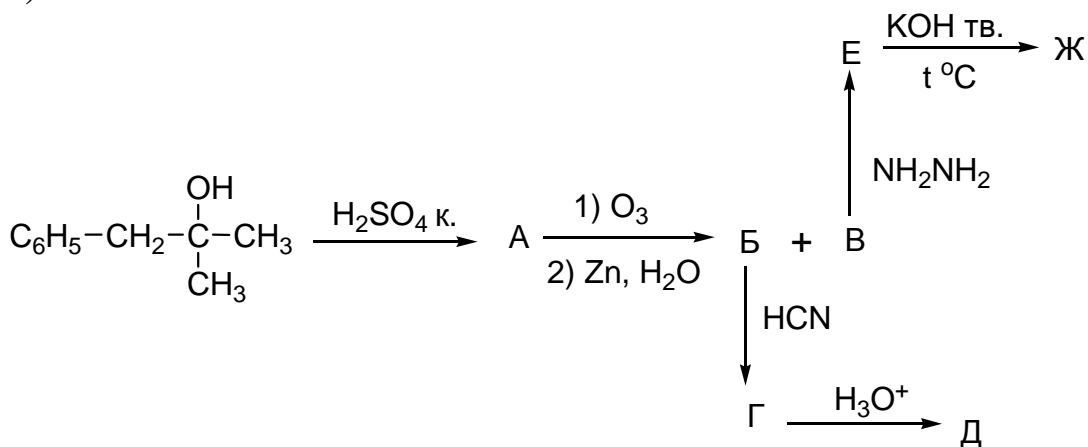
н)



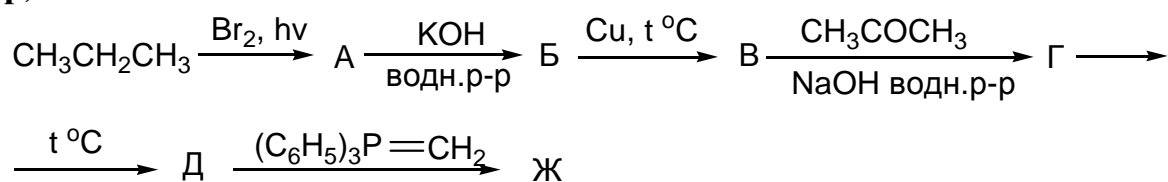
о)

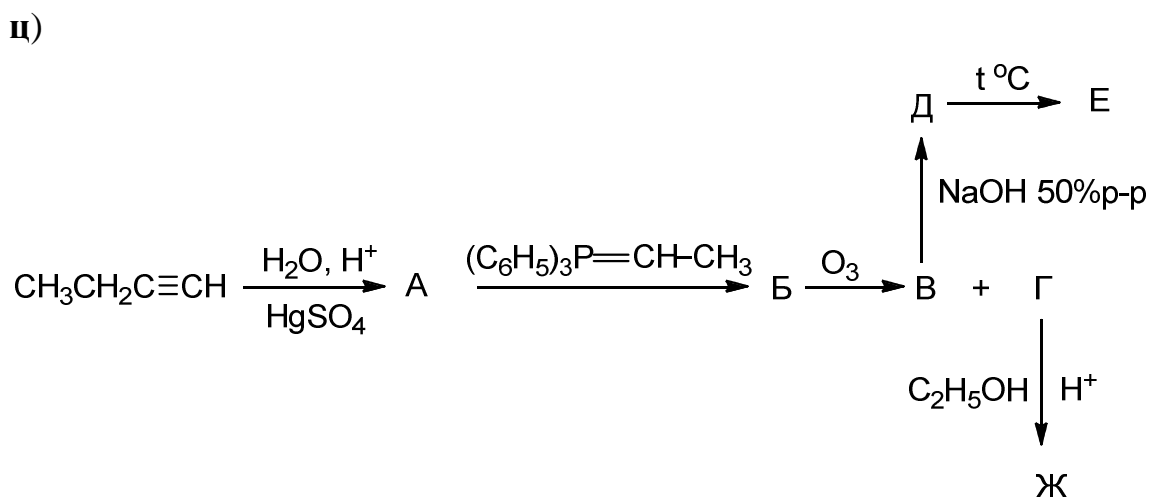
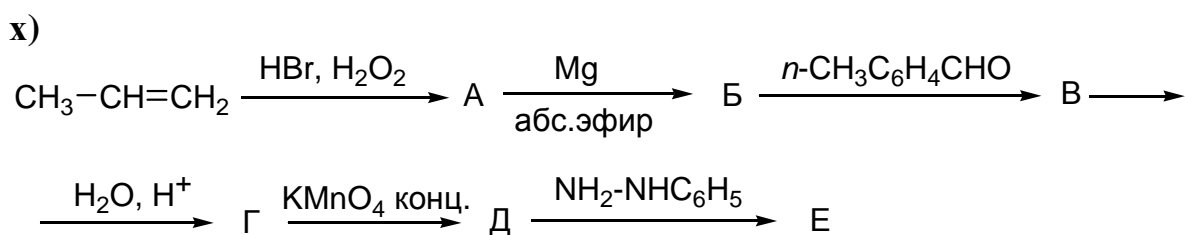
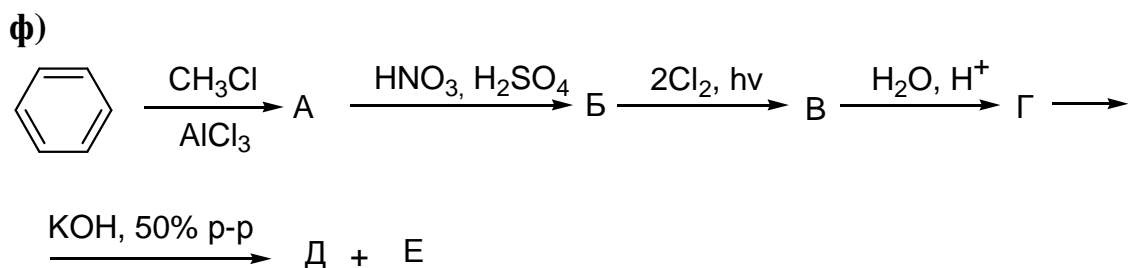
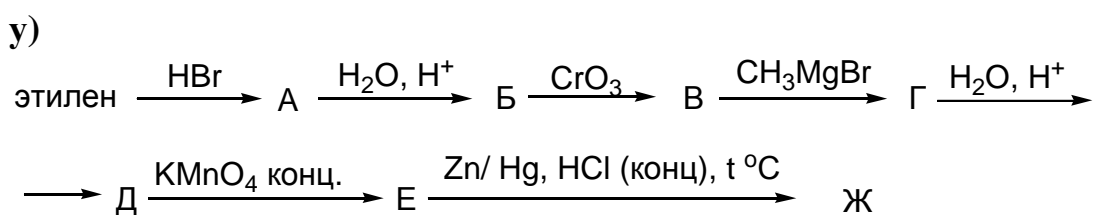
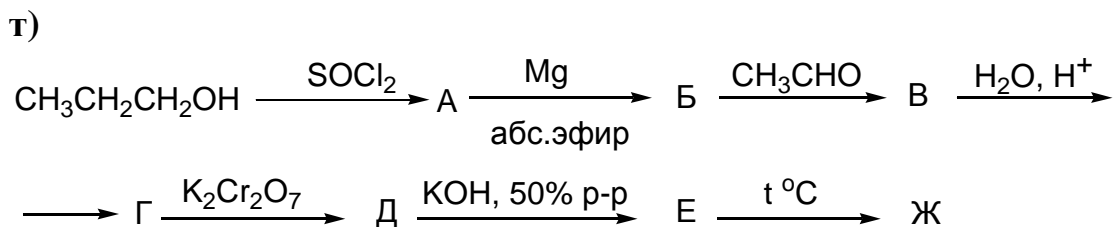
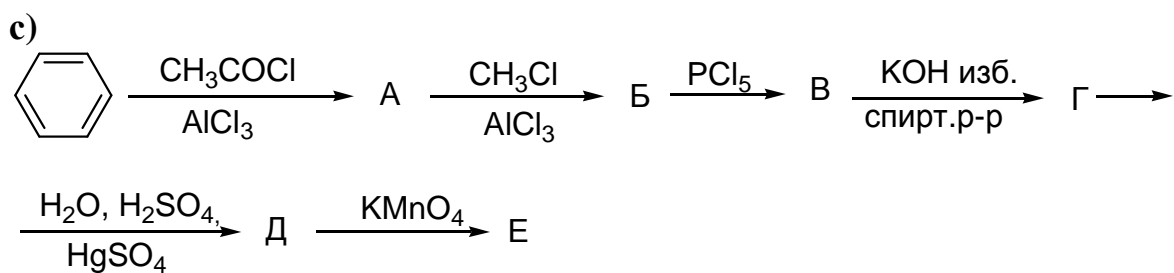


п)

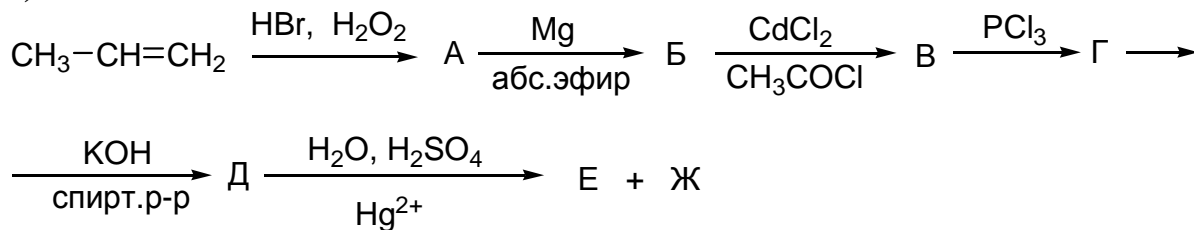


р)

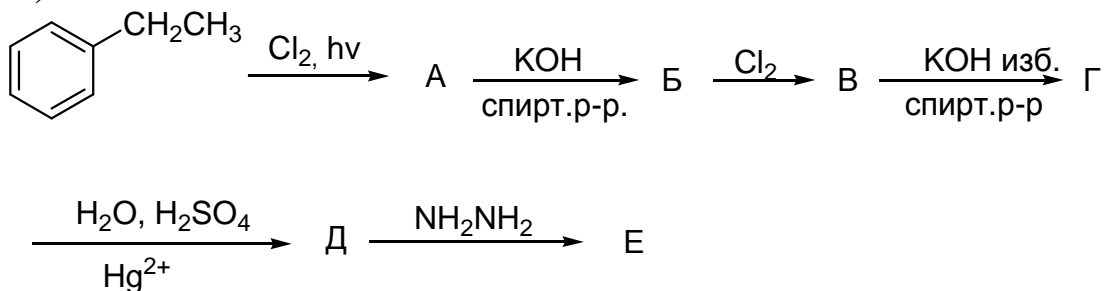




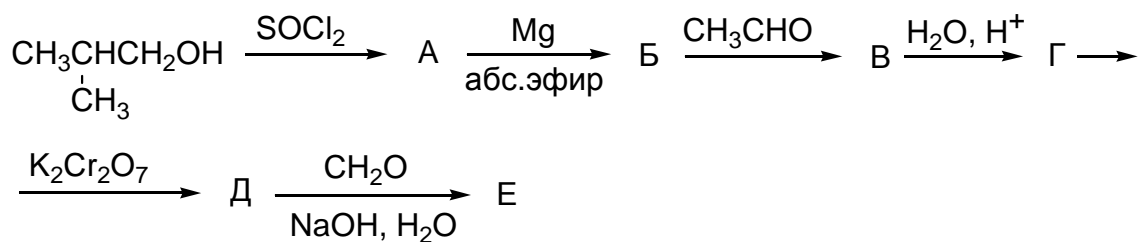
ч)



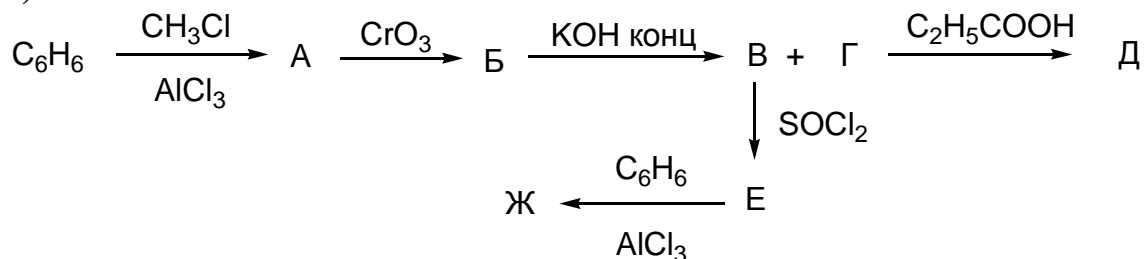
ш)



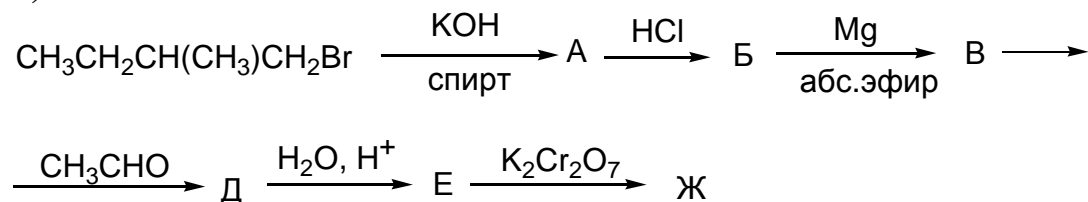
щ)



э)



ю)



Задача 4.

Приведите схемы конденсаций альдегидов и кетонов. Напишите предполагаемые механизмы реакций, укажите условия. Полученные продукты назовите по номенклатуре IUPAC.

- а) Рассмотрите механизм альдольной и кротоновой конденсации на примере пропионового альдегида. Назовите полученное соединение.
- б) Напишите уравнение реакции Канниццаро для *m*-толуилового альдегида. Приведите механизм.
- в) Напишите уравнение реакций альдольной и кротоновой конденсации масляного альдегида с диэтилкетонем. Отметьте, какое соединение играет роль карбонильный, а какое – метиленовый компонент. Отрадите механизм реакции альдольной и кротоновой конденсации.
- г) Рассмотрите механизм «перекрестной» реакции Канниццаро для формальдегида и *n*-метоксибензальдегида. В чем ее преимущество перед обычной реакцией Канниццаро?
- д) Напишите уравнение реакции конденсации формальдегида с ацетоном и последующей дегидратации полученного соединения. Приведите механизм альдольной конденсации.
- е) Напишите схему бензоиновой конденсации *o*-толуилового альдегида. Приведите механизм. В чем специфичность применяемого катализатора?
- ж) Какие из перечисленных ниже альдегидов могут вступать в реакцию альдольной конденсации: а) диметилуксусный, б) триметилуксусный, в) бензойный? Для выбранных соединений приведите механизм альдольной конденсации.
- з) Напишите схемы альдольной и кротоновой конденсации между изопентиловым альдегидом и диметилкетонем. Полученный продукт назовите.
- и) Напишите уравнения реакций *n*-метилбензальдегида со спиртовым раствором цианида калия и концентрированным раствором КОН. Отрадите механизм бензоиновой конденсации.
- к) В результате реакции Канниццаро получена смесь *n*-метоксибензойнокалиевой соли и *n*-гидроксиметилметоксибензола. Какой альдегид подвергался конденсации? Рассмотрите механизм реакции.
- л) Напишите реакции альдольной и кротоновой конденсации для изобутилового альдегида. Отрадите механизм реакции.
- м) Какие превращения будут происходить с пропионовым альдегидом в водно-щелочной среде. Дайте объяснения.
- н) Напишите реакцию диспропорционирования (реакцию Канниццаро) бензойного альдегида. Опишите механизм. Какая особенность в строении предопределяет участие бензальдегида в этой реакции?

- о) Напишите реакцию взаимодействия уксусного альдегида с этиламином. По какому механизму она протекает?
- п) Рассмотрите механизм альдольной и кротоновой конденсации на примере метилизопропилкетона. Назовите полученные соединения.
- р) Напишите реакцию последовательного получения полуацеталя и диэтилацеталя уксусного альдегида. Объясните роль катализатора.
- с) Напишите реакцию взаимодействия диметилкетона с синильной кислотой (HCN) в кислой среде. Опишите механизм.
- т) Напишите реакцию взаимодействия бензальдегида с этиламином. По какому механизму она протекает?
- у) Рассмотрите механизм альдольной и кротоновой конденсации на примере этилизопропилкетона и муравьиного альдегида. Опишите механизм.
- ф) Напишите реакцию взаимодействия формальдегида с оксидом серебра в водном растворе аммиака. Для чего используется данная реакция?
- х) Напишите реакцию альдольной конденсации пропионового альдегида. Механизм опишите.
- ц) Напишите реакцию диспропорционирования (реакцию Канниццаро) муравьиного альдегида. Опишите механизм. Какая особенность в строении предопределяет участие формальдегида в данной реакции?
- ч) Какой из альдегидов – пропионовый или триметилуксусный - будет вступать в реакцию альдольного присоединения. Напишите реакцию и опишите механизм.
- ш) Какой из альдегидов – уксусный или бензойный – будет вступать в реакцию альдольного присоединения. Напишите реакцию и опишите механизм. Какие структурные особенности предопределяют участие альдегида в данной реакции?
- щ) Напишите внутримолекулярную реакцию, проходящую с 3-гидроксипентаналем в кислой среде. По какому механизму протекает данная реакция?
- э) Напишите реакцию диспропорционирования (реакцию Канниццаро) 2,2-диметилпропаналя. Опишите механизм. Какая особенность в строении предопределяет участие формальдегида в данной реакции?
- ю) Укажите условия, которые позволят провести конденсацию метилэтилкетона с пропионовым альдегидом. Напишите структуру полученного продукта

3. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Задача 5.

- а) Расположите в ряд по уменьшению электрофильной активности карбонильной группы следующие соединения: 1) изомасляный

альдегид; 2) 2-нитропропионовый альдегид; 3) 3-хлорпропионовый альдегид; 4) ацетон.

б) Расположите следующие соединения в ряд по увеличению их реакционной способности в реакциях нуклеофильного присоединения:

а) CH_3COCH_3 б) HCHO в) $(\text{CH}_3)_2\text{CCOC}(\text{CH}_3)_2$ г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$

Выбранный ряд обоснуйте.

в) В какой последовательности возрастает активность карбонильной группы у нижеприведенных соединений в реакциях нуклеофильного присоединения:

1) *n*-нитробензальдегид; 2) бензальдегид; 4) *n*-бромбензальдегид;

5) *n*-аминобензальдегид? Выбранный ряд обоснуйте.

г) Охарактеризуйте влияние альдегидной группы на углеводородный радикал в масляном альдегиде. Какие атомы водорода в этой молекуле наиболее активны (подвижны) и почему?

д) Расположите приведенные ниже карбонильные соединения в ряд по уменьшению активности в реакциях с нуклеофильными реагентами:

1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$; 2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$; 3) $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$ 4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$;

5) CH_3COCH_3 . Выбранный ряд обоснуйте.

е) Расположите в ряд по уменьшению электрофильной активности карбонильной группы: 1) пропионовый альдегид; 2) 2-нитропропионовый альдегид; 3) ацетон; 4) 2-хлорпропионовый альдегид. Выбранный ряд обоснуйте.

ж) Расположите в ряд по увеличению электрофильной активности карбонильной группы соединения: бензальдегид; *n*-толуиловый альдегид; *n*-нитробензальдегид; ацетофенон; бензофенон. Выбранный ряд обоснуйте.

з) Расположите в ряд по увеличению реакционной способности в реакциях нуклеофильного присоединения: формальдегид; уксусный альдегид; ацетон; хлоруксусный альдегид. Выбранный порядок поясните.

и) Расположите в ряд по возрастанию реакционной способности в реакциях нуклеофильного присоединения следующие альдегиды: а) бензальдегид; б) 4-нитробензальдегид; в) 2-нитробензальдегид; г) 3-нитробензальдегид.

к) Расположите следующие соединения в порядке уменьшения реакционной способности в реакциях нуклеофильного присоединения: а) бензальдегид; б) *n*-нитробензальдегид; в) салициловый альдегид.

л) Объясните, какое из соединений легче реагирует с нуклеофильными реагентами:

1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ и CH_3COCH_3

- 2) $C_2H_5COC_2H_5$ и $CH_2ClCH_2COC_2H_5$
3) CH_3CHO и CH_2ICH_2CHO .

м) Расположите в ряд по уменьшению электрофильной активности карбонильной группы соединения: CH_3CH_2CHO ; $CH_3CH(OCH_3)CHO$; CH_3COCH_3 ; $CH_3CHClCHO$.

н) Используя в качестве исходного продукта ацетилен, получите альдегид и напишите для полученного соединения реакцию с синильной кислотой. Отрадите механизм. Как будет реагировать с синильной кислотой замещенный ацетилен (быстрее или медленнее и почему)?

о) Из 1-бутана получите 2-бутанон и напишите для него реакцию с гидроксиламином. Приведите механизм реакции. Какое из соединений 2-бутанон или бутаналь будет вести себя активнее в реакции нуклеофильного присоединения и почему?

п) Расположите в ряд по уменьшению электрофильной активности карбонильные соединения: ацетофенон, бензофенон, *n*-аминобензальдегид, *n*-хлорбензальдегид. Выбранный ряд обоснуйте на конкретном примере.

р) Получите из толуола *p*-нитробензальдегид и напишите для него реакции с фенилгидразином и с синильной кислотой. Отрадите механизм указанных реакций.

с) Расположите следующие соединения в порядке уменьшения реакционной способности в реакциях нуклеофильного присоединения: фенилуксусный альдегид; 2) 3-фенил-2-пропеналь; 3) бензофенон.

т) Предложите схему получения 4-хлорбензальдегида из толуола. Для альдегида напишите реакции получения ацеталя и оксима. Представьте механизм реакции на примере образования оксима.

у) По реакции Кучерова из соответствующего алкина получите ацетон, напишите для него реакции образования гидросинитрила и фенилгидразона, приведите механизм для последней реакции. Все соединения назовите.

ф) Объясните, какое из соединений легче реагирует с нуклеофильными реагентами:

- 1) CH_3CH_2CHO и $CH_3COCH_2CH_3$
2) $C_2H_5COC_2H_5$ и $CH_2ICH_2COC_2H_5$
3) CH_3CHO и $CH_2CH_2ICH_2CHO$.

х) В какой последовательности возрастает активность карбонильной группы у нижеприведенных соединений в реакциях нуклеофильного присоединения: 1) *m*-нитробензальдегид; 2) бензальдегид; 3) *m*-

метоксибензальдегид; 4) *n*-аминобензальдегид? Выбранный ряд обоснуйте.

ц) По реакции Кучерова из соответствующего алкина получите диметилкетон и напишите для него реакции образования полуацетала и ацетала с изопропиловым спиртом. Приведите механизм реакции образования полуацетала. Все соединения назовите.

ч) Расположите в ряд по уменьшению электрофильной активности карбонильной группы:

1. 2-метилпропановый альдегид;
2. 2-нитропропионовый альдегид;
3. 2-бутанон;
4. 2-хлорпропионовый альдегид. Выбранный ряд обоснуйте.

ш) Из 1-бутина получите 2-бутанон и напишите для него реакции с синильной кислотой и гидразином. Приведите механизм указанных реакций.

щ) Расположите в ряд по уменьшению электрофильной активности карбонильной группы соединения: PhCH_2CHO ; $\text{Ph}(n\text{-OCH}_3)\text{CHO}$; PhCOPh ; PhCOCH_3 .

э) Расположите в ряд по увеличению электрофильной активности карбонильные соединения: ацетофенон, ацетон, *n*-аминобензальдегид; *n*-бромбензальдегид. Выбранный ряд обоснуйте на конкретном примере.

ю) В какой последовательности возрастает активность карбонильной группы у нижеприведенных соединений в реакциях нуклеофильного присоединения: 1) бензальдегид; 2) 2,4,6-тринитробензальдегид; 3) *n*-диметиламинобензальдегид. Выбранный ряд обоснуйте на конкретном примере.

4. ЗАДАЧИ НА УСТАНОВЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ

Задача 6.

а) Напишите структурную формулу вещества $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$, которое дает реакцию серебряного зеркала, реагирует с фенилгидразином, в реакции с гидросульфитом натрия образует кристаллическое вещество, а при окислении превращается в 1,3,5-бензолтрикарбоновую кислоту.

б) Установите строение вещества состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, которое реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{H}^+)$ и гидразином, при восстановлении образует спирт, межмолекулярная дегидратация которого приводит к образованию дибутилового эфира. Приведите схемы всех реакций, назовите полученные соединения

- в) Определите строение вещества состава C_8H_8O , если известно, что оно реагирует с фенилгидразином, гидроксиламином, но не подвергается бензоиновой конденсации, а при окислении хромовой смесью образует кислоту состава $C_7H_6O_2$.
- г) При гидратации алкина было получено соединение состава C_3H_6O , которое в присутствии водного раствора щелочи образует продукт состава $C_6H_{12}O_2$, которое при нагревании превращается в непредельное кислородсодержащее соединение $C_6H_{10}O$, вступающее в реакцию с фенилгидразином. Определите строение исходного соединения. Приведите схемы реакций.
- д) Установите строение соединения состава C_7H_6O , которое образует оксим, окисляется аммиачным раствором оксида серебра, а под воздействием концентрированного раствора KOH превращается в два вещества состава C_7H_8O и $C_7H_6O_2$.
- е) Реактив Гриньяра состава C_3H_7MgCl при взаимодействии с соединением C_2H_4O дает продукт, окисление которого приводит к образованию карбонильного соединения. При добавлении к реакционной массе раствора щелочи и последующем нагревании образуется вещество – 3-этил-4-метил-3-гептен-2-он. Определите строение исходного соединения. Приведите схемы реакций.
- ж) Определите строение вещества состава C_8H_8O , которое дает производное с $C_6H_5NHNH_2$ и $NaHSO_3$, вступает в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра, а при окислении образует терефталевую кислоту.
- з) Напишите структурную формулу соединения состава $C_9H_{10}O$, которое реагирует с гидроксиламином, дает реакцию серебряного зеркала, а при окислении превращается в вещество состава $C_8H_6O_4$. При нитровании исследуемого соединения получается лишь один изомер. Приведите схемы реакций.
- и) В результате последовательных реакций дегидратации и гидратации соединения состава $C_4H_{10}O$ образуется продукт, окисление которого приводит к образованию соединения состава C_4H_8O , которое реагирует с гидроксиламином, но не вступает в реакцию серебряного зеркала. Определите структурную формулу исходного вещества и приведите уравнения реакций.
- к) Определите строение соединения состава $C_6H_{12}O$, которое образует гидросульфитное соединение, вступает в реакцию с метилмагниййодидом, образуя продукт, который при добавлении серной кислоты и нагревании превращается в непредельное соединение состава C_7H_{14} . При окислении последнего образуется ацетон и метилэтилкетон.
- л) Установите строение вещества состава C_4H_8O , оно реагирует с фенилгидразином, $NaHSO_3$ и при нагревании с $Cu(OH)_2$. Гидрирование исходного соединения приводит к образованию спирта, межмолекулярная

дегидратация которого приводит к образованию диизобутилового эфира. Приведите схемы всех реакций, назовите полученные соединения.

м) Установите строение вещества состава $C_9H_{10}O$, если известно, что оно реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, гидроксиламином и C_2H_5OH (H^+), а при окислении превращается в вещество состава $C_8H_6O_4$. При нитровании исходного соединения получается лишь один изомер. Приведите уравнения всех реакций, назовите полученные соединения.

н) Определите строение соединения состава C_8H_8O , если известно, что оно при действии концентрированного раствора щелочи образует два вещества состава $C_8H_8O_2$ и $C_8H_{10}O$, в результате окисления которых образуется терефталевая кислота.

о) При окислении этиленового углеводорода состава C_8H_{16} концентрированным раствором перманганата калия образуется вещество состава C_4H_8O , не дающее реакции серебряного зеркала, но реагирующее с цианистым водородом и фенилгидразином. При участии полученного карбонильного соединения в реакции Виттига с соответствующим фосфораном образуется 3-метил-2-пентен. Определите строение исходного соединения. Приведите все уравнения реакций.

п) Напишите структурную формулу вещества состава $C_5H_{10}O$, если известно, что оно реагирует с гидроксиламином и бисульфитом натрия и дает реакцию серебряного зеркала, окисляясь при этом в изовалериановую кислоту.

р) Вещество $C_{10}H_{13}O$ при окислении дает соединение $C_{10}H_{11}O$, которое взаимодействует с гидроксиламином, но не дает реакции серебряного зеркала. Продукт дегидратации исходного вещества при окислении в жестких условиях образует уксусную и фенилуксусную кислоты. Установите строение вещества и напишите уравнения реакций.

с) Установите строение вещества состава $C_5H_{10}O$, если известно, что оно реагирует при нагревании с раствором гидроксида меди, CH_3NH_2 и $NaHSO_3$, а при его гидрировании образуется спирт, межмолекулярная дегидратация которого приводит к образованию неопентилового эфира. Приведите уравнения всех реакций, все вещества назовите.

т) Установите строение вещества состава $C_5H_{10}O$, если известно, что оно не дает реакции серебряного зеркала, но реагирует с гидроксиламином и HCN , при его гидрировании образуется вещество состава $C_5H_{12}O$, дегидратация которого приводит к образованию алкена, озонирование последнего дает пропаналь и этаналь. Приведите уравнения всех реакций, все вещества назовите.

у) Установите строение вещества состава C_8H_8O , если известно, что оно реагирует с $Cu(OH)_2$ при нагревании, с $NaHSO_3$ и $C_2H_5NH_2$, а при окислении превращается в вещество состава $C_8H_6O_4$. При нитровании исходного соединения получается лишь один изомер. Приведите уравнения всех реакций, назовите полученные соединения.

ф) Вещество состава $C_6H_{14}O$ при окислении дает соединение $C_6H_{12}O$, которое взаимодействует с фенилгидразином, но не дает реакции серебряного зеркала. Продукт дегидратации исходного вещества при окислении образует метилэтилкетон и уксусную кислоту. Установите строение вещества и напишите уравнения реакций.

х) Определите строение вещества, при ацилировании которого образуется соединение состава C_8H_8O , которое образует дихлорид в присутствии PCl_5 . Последующее добавление избытка спиртового раствора щелочи приводит к образованию соединения состава C_8H_6 , гидратация которого приводит к образованию карбонильного соединения. Приведите уравнения реакций.

ц) Какое из перечисленных веществ, имеющих разные названия, являясь продуктом гидратации ацетиленового соединения, вступает в реакцию серебряного зеркала, а при восстановлении образует пропанол: а) пропан; б) пропаналь; в) муравьиный альдегид; г) уксусная кислота, д) пропионовый альдегид.

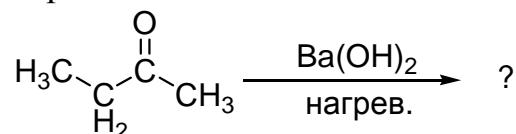
ч) Напишите структурную формулу соединения состава C_8H_8O , если известно, что оно реагирует с гидроксиламином и фенилгидразином, а при окислении образует изофталевую кислоту.

ш) Вещество молекулярной формулы $C_5H_{12}O$ при окислении дает продукт $C_5H_{10}O$, реагирующий с фенилгидразином и дающий положительную иодоформную реакцию. Исходное вещество при дегидратации образует углеводород C_5H_{10} , который в качестве одного из продуктов окисления дает ацетон. Каково строение исходного соединения?

щ) Определите строение вещества молекулярной формулы C_4H_8O , если оно не содержит этиленовой связи, дает характерные реакции на карбонильную группу (с гидроксиламином, с фенилгидразином), а при окислении в качестве главного продукта реакции образует уксусную кислоту.

э) Вещество состава $C_5H_{10}O$ образует оксим, присоединяет синильную кислоту и не реагирует с гидросульфитом Na . Определите строение вещества и напишите уравнения реакции.

ю) Установите строение продукта реакции и приведите механизм его образования:



5. ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ

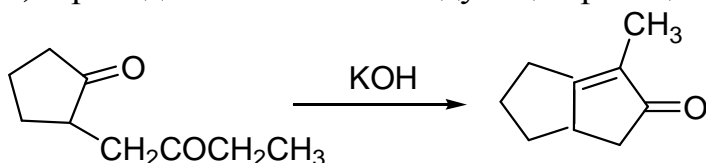
Задача 7.

а) В промышленности метилизобутилкетон, используемый как растворитель, получают в результате конденсации, катализируемой основанием, широко известного как в лаборатории, так и в промышленности карбонильного соединения. При дегидратации продукта конденсации в кислой среде

образуется непредельное соединение. Далее, при гидрировании полученного соединения на металлическом катализаторе образуется метилизобутилкетон. Определите, какое строение имел исходный реагент. Напишите схему реакций.

б) Цитраль $C_{10}H_{16}O$ – это терпен, являющийся основным компонентом кориандрового масла. Он реагирует с гидросиламином с образованием вещества формулы $C_{10}H_{17}N$, а с реактивом Толленса дает реакцию серебряного зеркала, образуя вещество общей формулы $C_{10}H_{16}O_2$. При энергичном окислении цитраля образуется ацетон, щавелевая кислота $HOOC-COOH$ и левулиновая кислота $CH_3COCH_2CH_2COOH$. Предположите структуру для цитраля.

в) Приведите механизм следующей реакции:



г) Соединение состава $C_6H_{12}O$ взаимодействует с цианистым водородом, этиленгликолем, гидросиламином и фенилгидразином; при восстановлении дает 3-метилпентанол-2; в щелочной среде конденсируется само с собой. Напишите структурную формулу этого соединения и уравнения перечисленных реакций.

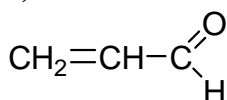
ОТВЕТЫ

1. Номенклатура и способы получения

Задача 1.

а) Ответ:

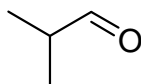
1)



Систематическая номенклатура: Пропеналь;

Рациональная номенклатура: Пропеновый альдегид

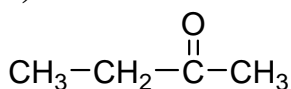
2)



Систематическая номенклатура: 2-метилпропаналь;

Рациональная номенклатура: Изобутиловый альдегид

3)



Систематическая номенклатура: 2-Бутанон;

Рациональная номенклатура: Метилэтилкетон;

б)

- 1) 2-бутеналь;
- 2) 3-бутен-2-он;
- 3) 4-нитробензальдегид

г)

- 1) 2,3-диметилбутаналь;
- 2) 3-метил-2-бутанон;
- 3) ацетофенон

е)

- 1) 2-метил-4-нитробензальдегид;
- 2) 3-метил-2-пентанон;
- 3) 1-пентен-3-он

з)

- 1) 3,5-диметил-6-хлор-2-гептанон;
- 2) 1-(4-метоксифенил)этанон;
- 3) 2-нитро-3-пентанон

к)

- 1) 2-(3-нитрофенил)ацетальдегид;
- 2) 2-пентанон;
- 3) 2-бром-5-метилбензальдегид

м)

- 1) 4-метил-2-пентанон;
- 2) 3-метилпентаналь;
- 3) 1-(3-нитрофенил)пропанон

о)

- 1) 3-метил-4-гексен-2-он;
- 2) 3-хлор-4-этилбензальдегид;
- 3) 1-(4-метокси-2-нитрофенил)этанон

р)

- 1) 4-этилбензальдегид
- 2) 2-(3-нитрофенил)ацетальдегид;
- 3) 2-метоксибензальдегид

т)

- 1) 2-бутеналь;
- 2) 2-метил-3-бутеналь;
- 3) 2-бromo-5-метилбензальдегид

ф)

- 1) 1-пентен-3-он;
- 2) 1-(4-метоксифенил)этанон;
- 3) хлорацетальдегид

ц)

- 1) ацетофенон;
- 2) 3-иод-4-метилбензальдегид;
- 3) 4-амино-3-метилпентаналь

в)

- 1) 3-формилбензолсульфоокислота;
- 2) *m*-толилфенилкетон;
- 3) 2-метил-3-бутеналь

д)

- 1) 2,4-диметил-3-пентанон;
- 2) 4-метилбензальдегид;
- 3) 4-метил-2-пентанон

ж)

- 1) изопропил-*m*-толилкетон
- 2) 2-(3-хлорфенил)ацетальдегид;
- 3) 5-гексин-3-он

и)

- 1) 2-нитро-3-пентанон;
- 2) 1-(3-аминофенил)-2-метилпропанон;
- 3) 2-метоксибензальдегид

л)

- 1) 4,4-диметил-2-пентанон;
- 2) ди-*n*-толилметанон;
- 3) 2-хлорацетальдегид

н)

- 1) 4-амино-3-метилпентаналь;
- 2) 3-иод-4-метилбензальдегид;
- 3) 1-пентин-3-он

п)

- 1) 5-фенил-2,4-пентадиеналь
- 2) 6,7-диметил-5-хлор-3-октанон
- 3) 2-циклогексилацетальдегид

с)

- 1) 3-метилпентаналь;
- 2) 2-нитро-3-пентанон;
- 3) 2-метил-4-нитробензальдегид

у)

- 1) 2-(3-нитрофенил)ацетальдегид;
- 2) 3-хлор-4-этилбензальдегид;
- 3) 1-пентин-3-он

х)

- 1) 4-хлор-5-метил-2-гептанон;
- 2) 3,4-диметилпентаналь;
- 3) 2-метил-4-нитробензальдегид

ч)

- 1) 4-метил-2-пентанон;
- 2) 3-хлор-4-этилбензальдегид;
- 3) 2-циклогексенилкарбальдегид

ш)

- 1) 3-фенилпроеналь;
- 2) циклогексанон;
- 3) 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид

э)

- 1) 1-фенил-1-бутанон;
- 2) бензофенон;
- 3) 3,3-диметилбутаналь

щ)

- 1) 2-метил-1-фенил-1-пропанон;
- 2) ацетофенон;
- 3) 3-пентанон

ю)

- 1) 3-метилбутаналь
- 2) 1-(3-аминофенил)этанон;
- 3) 4-этилбензальдегид

Задача 2.

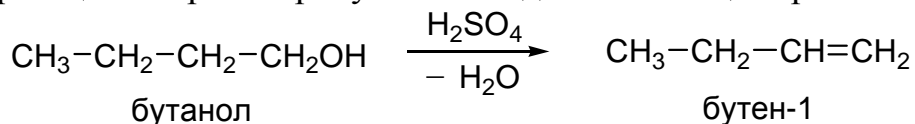
а)

Ответ:

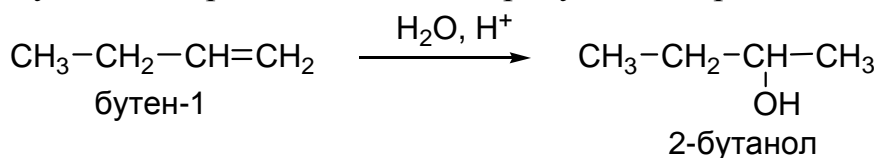
Для получения заданного кетона из спирта можно использовать несколько способов. Например:

Способ 1:

а) Дегидратация спирта в присутствии водоотнимающего реагента:

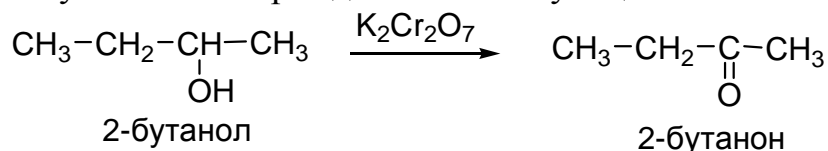


б). Последующая гидратация алкена в присутствии протонной кислоты:

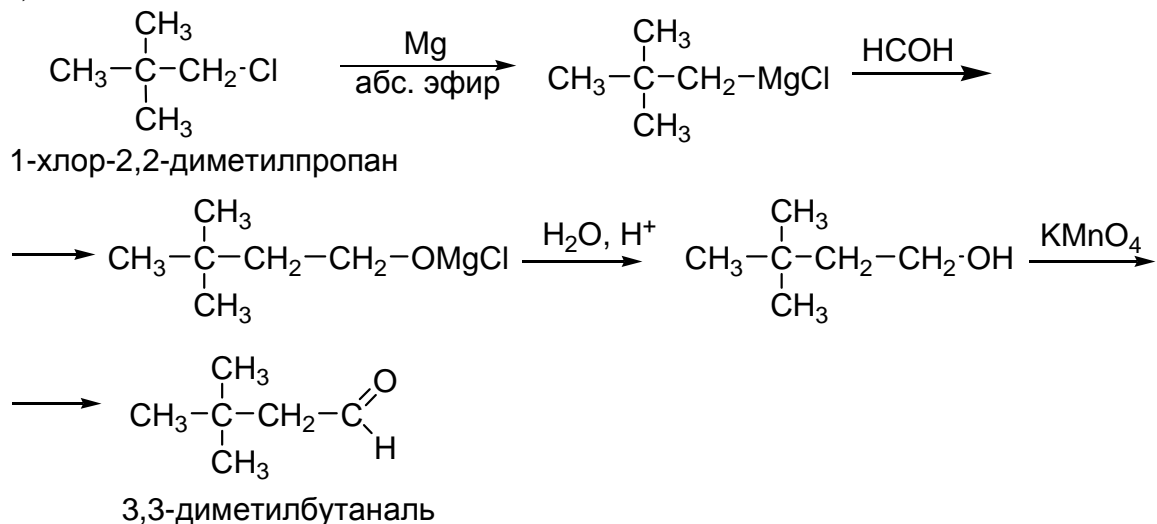


Способ 2:

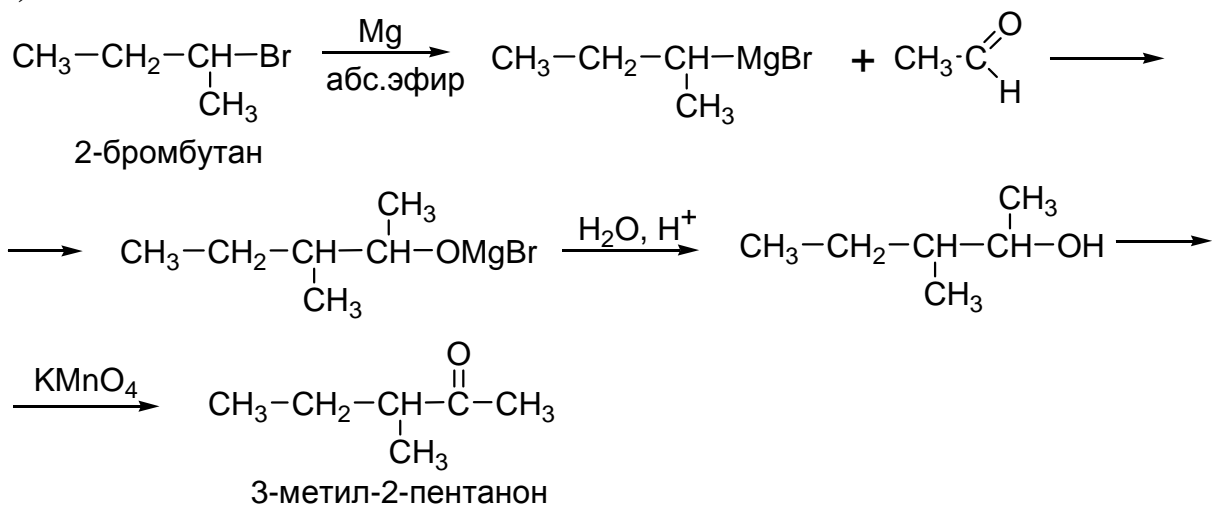
Окисление полученного спирта до соответствующего кетона:



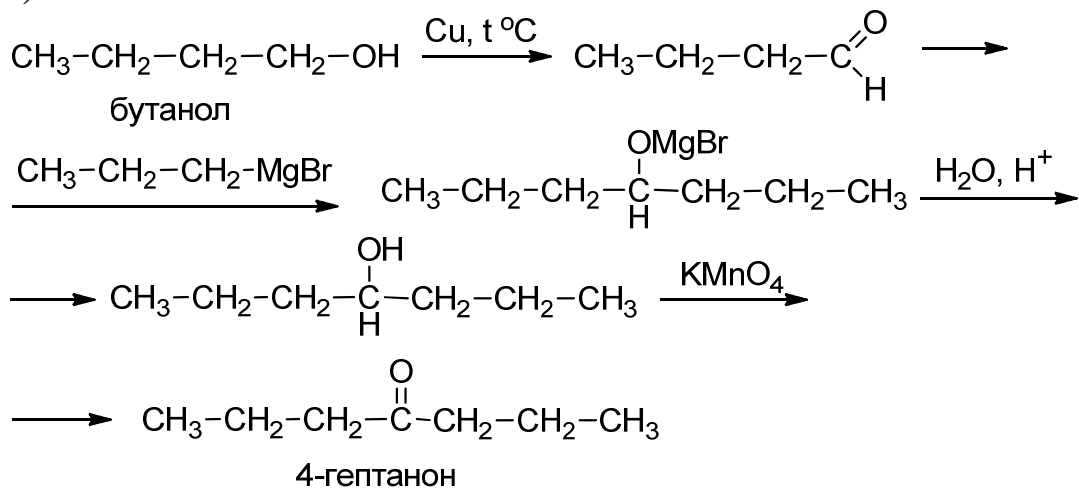
б)



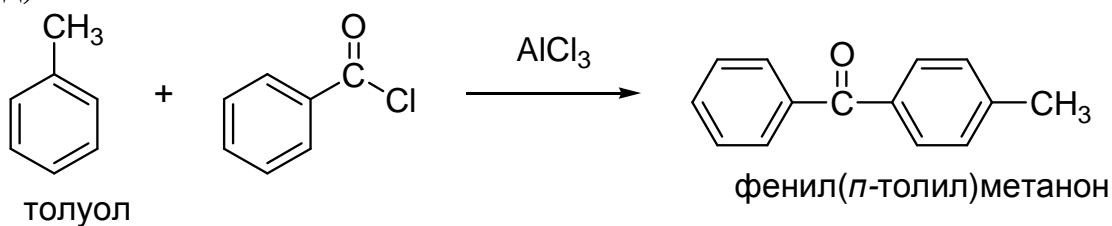
в)



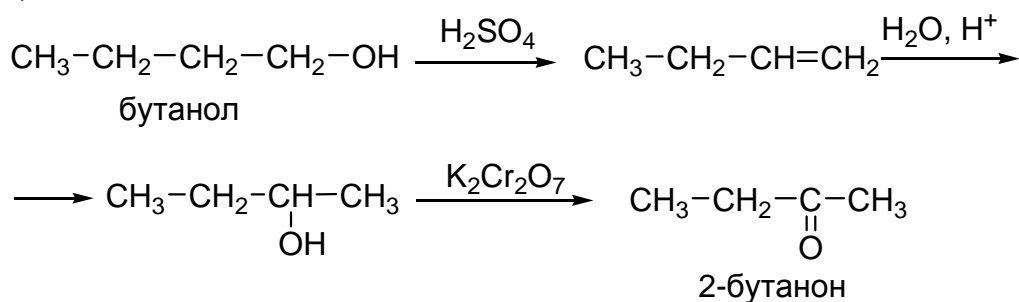
г)



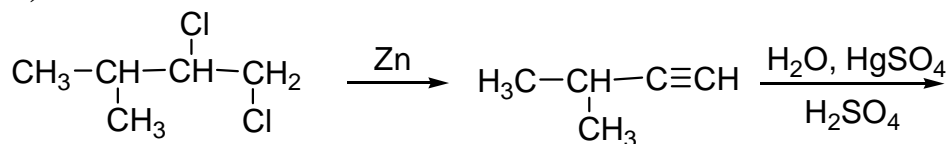
д)



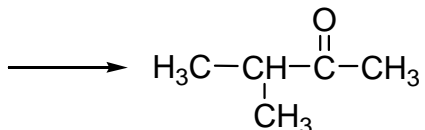
е)



ж)

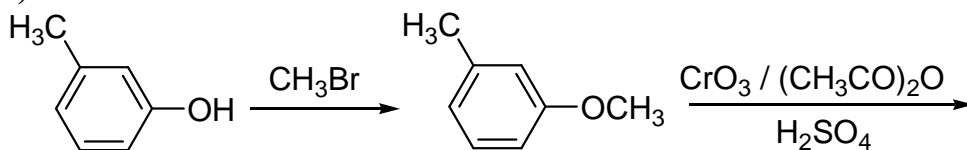


3-метил-1,2-дихлорбутан

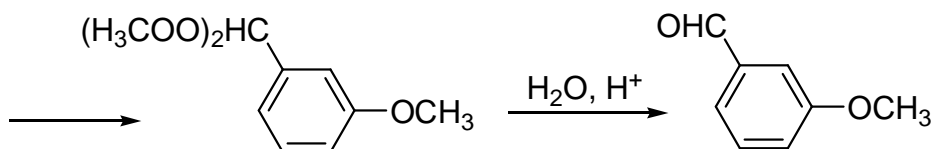


3-метил-2-бутанон

з)

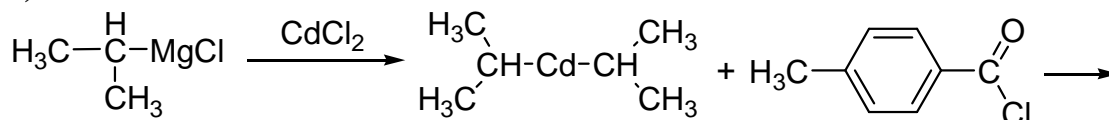


3-метилфенол

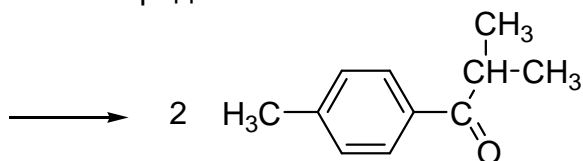


3-метоксибензальдегид

и)

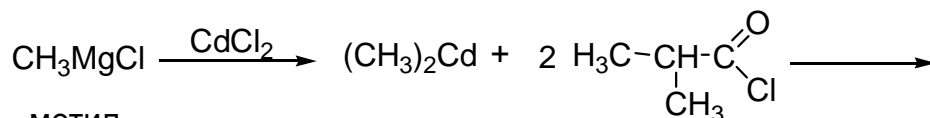


изопропил-
магнийхлорид

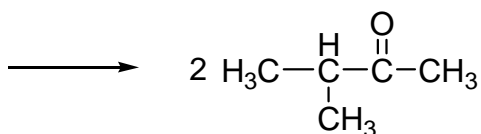


2-метил-1-п-толил-1-пропанон

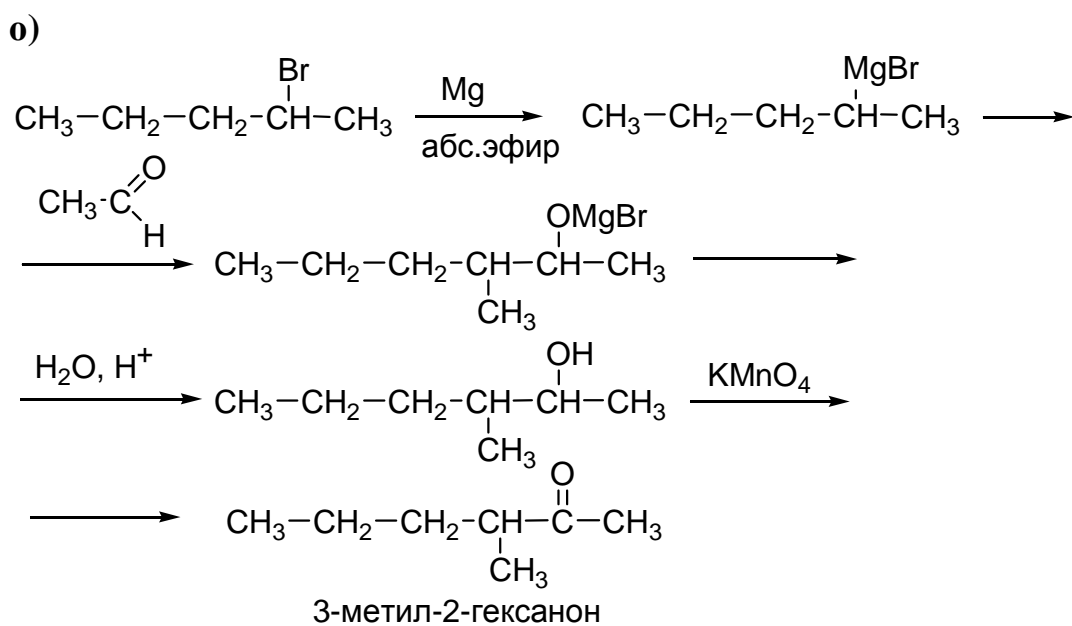
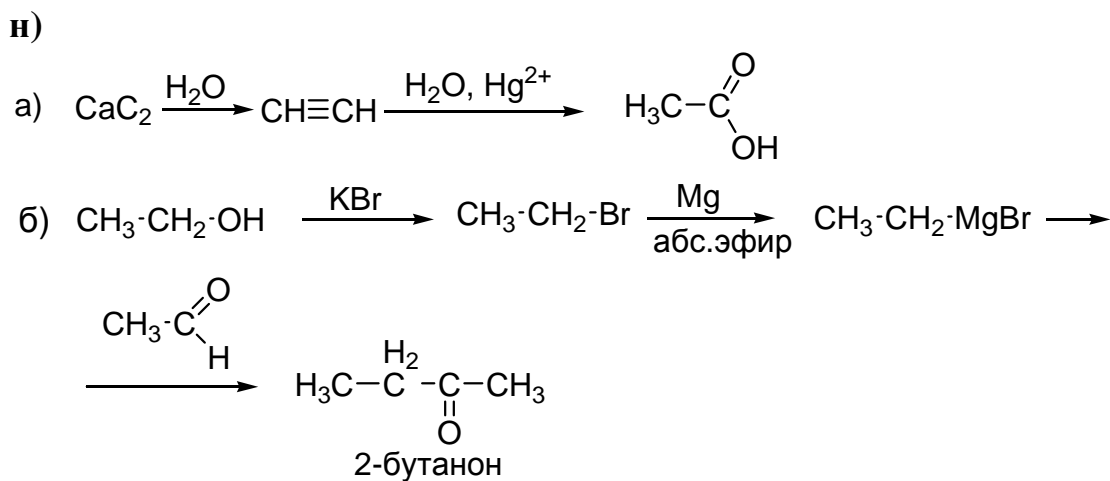
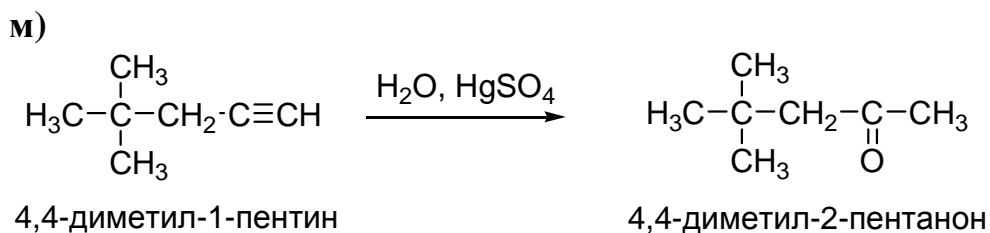
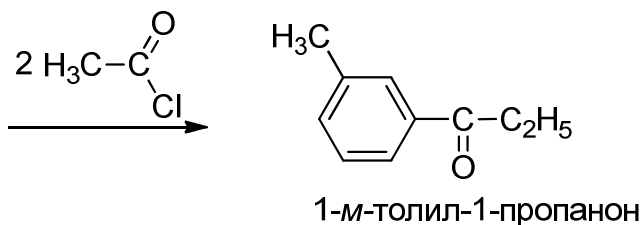
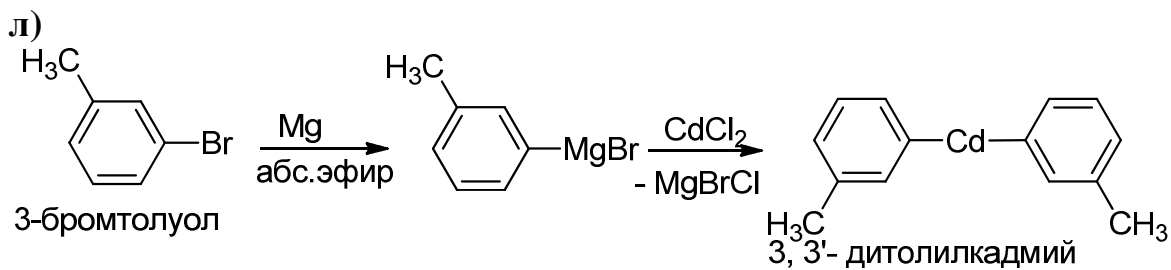
к)



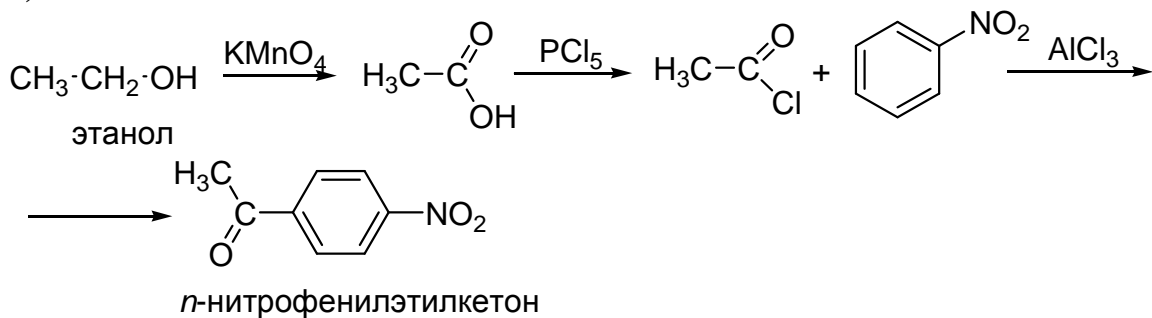
метил-
магнийбромид



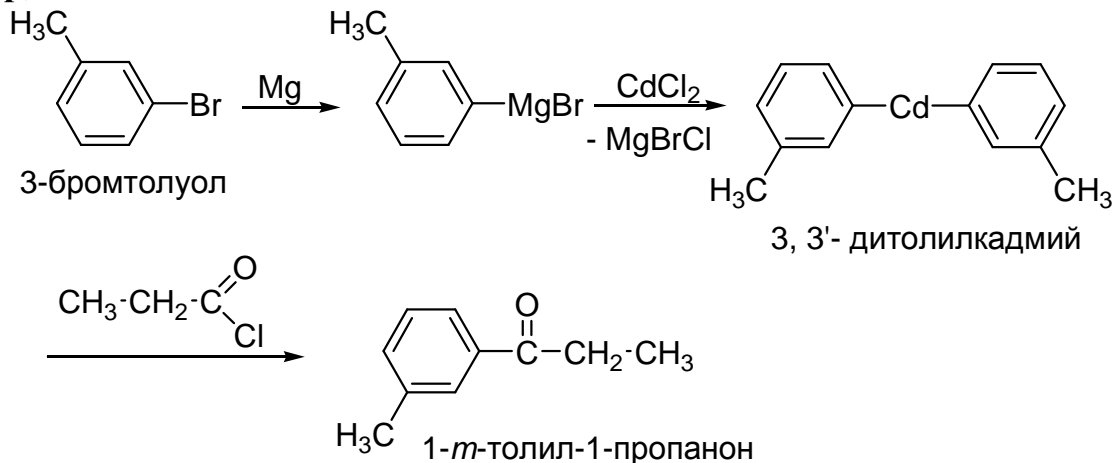
3-метил-2-бутанон



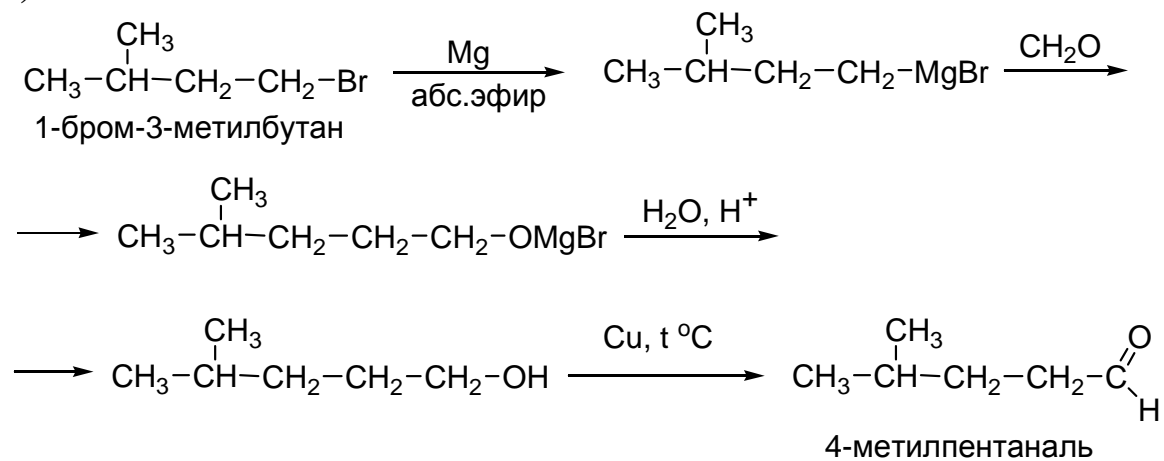
п)



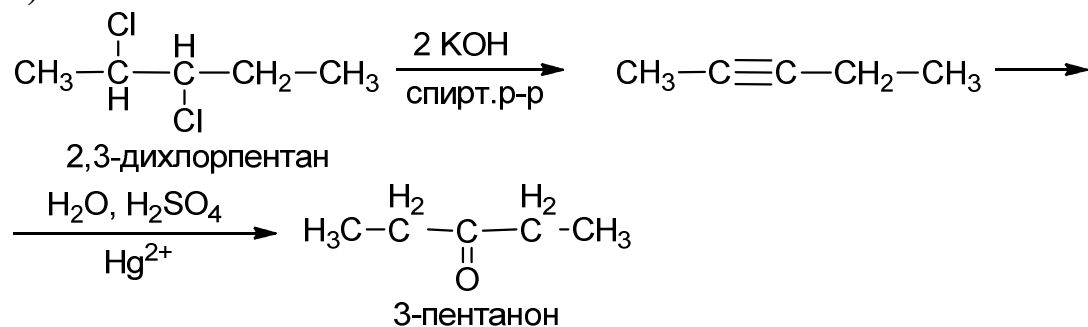
р)



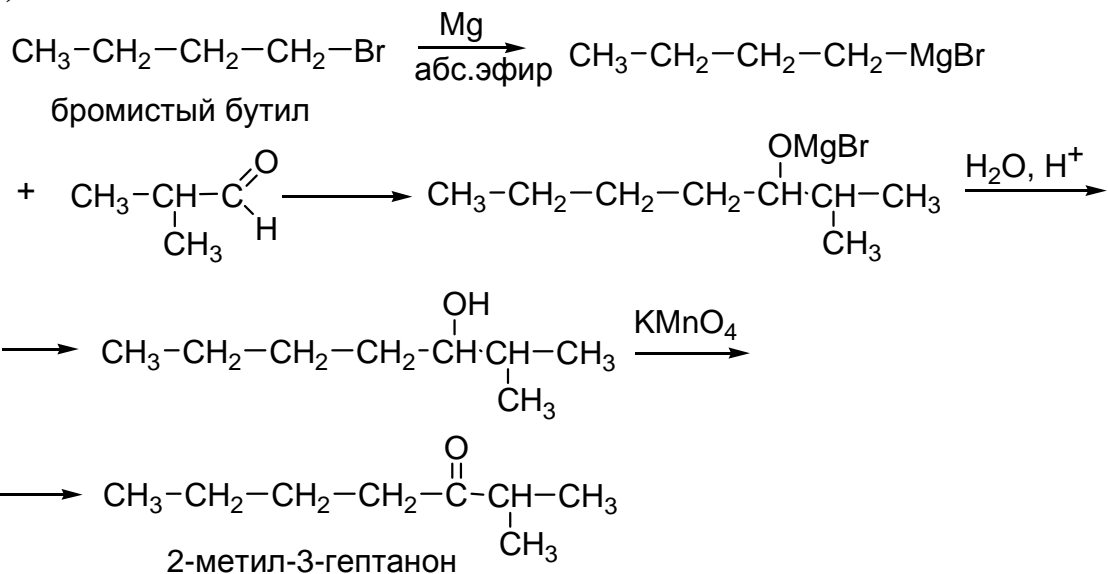
с)



т)

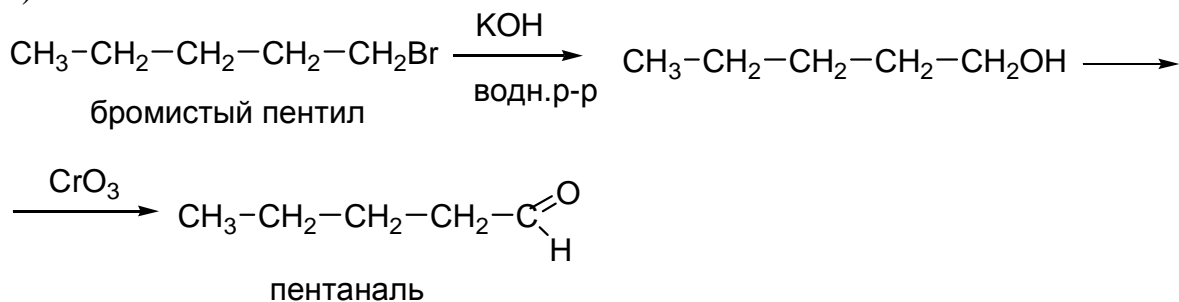


у)

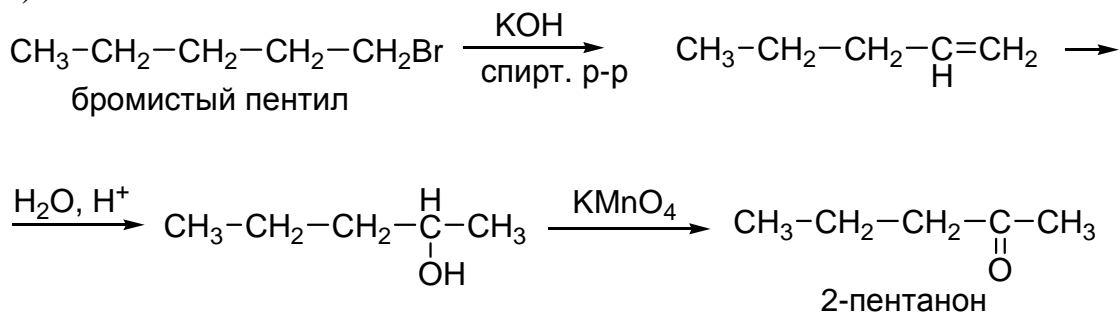


ф)

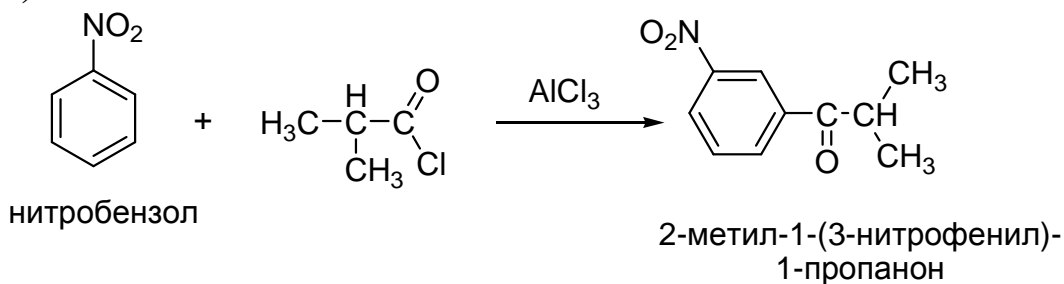
1)



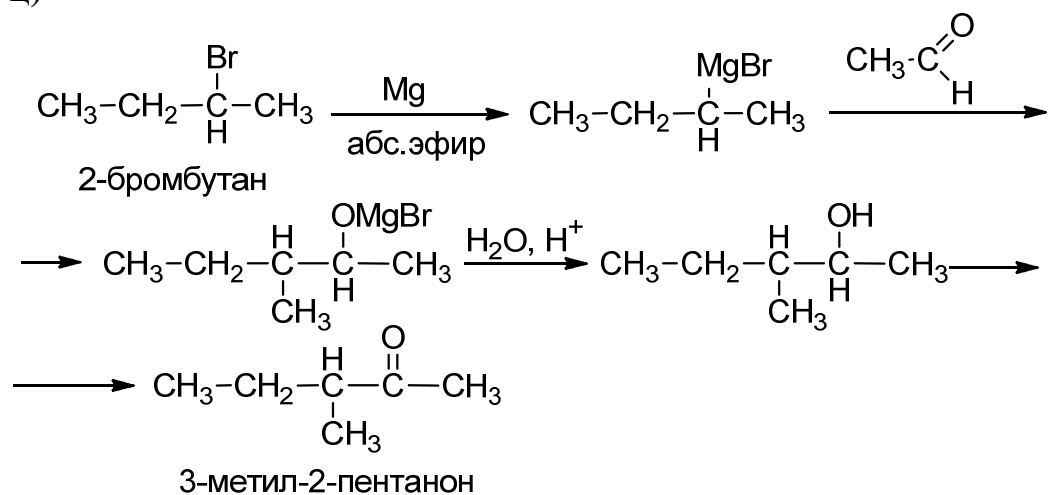
2)



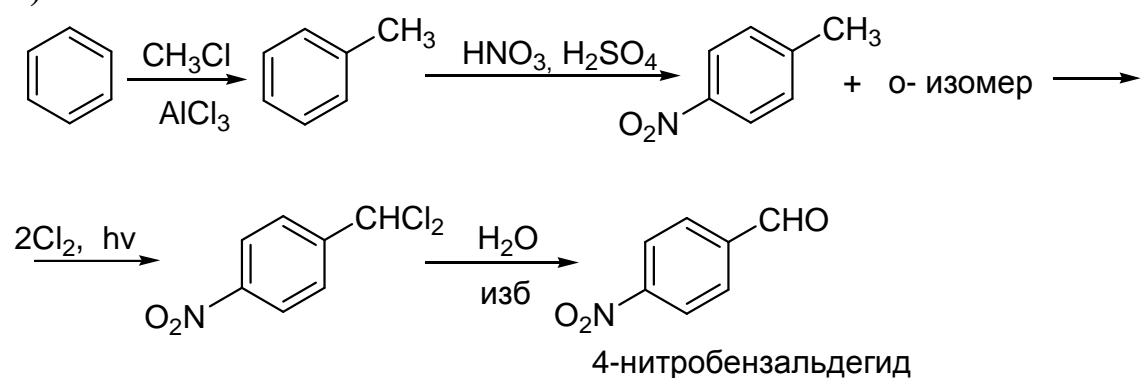
х)



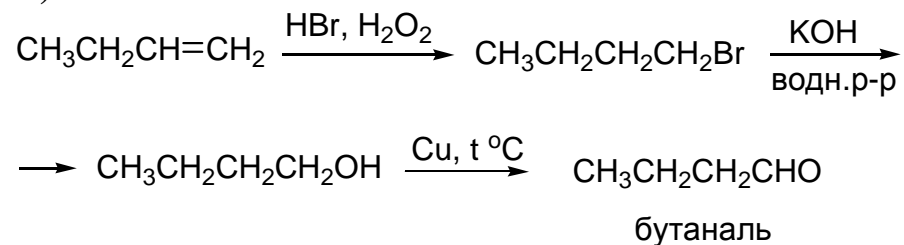
ц)



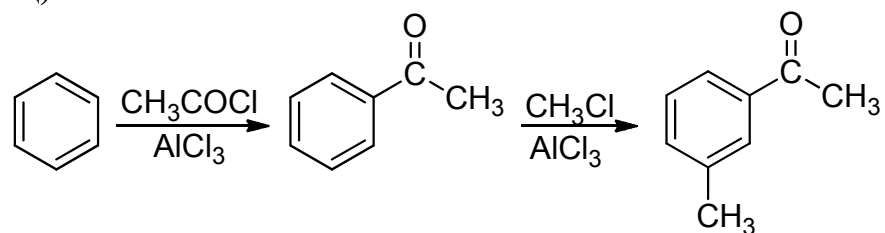
ч)



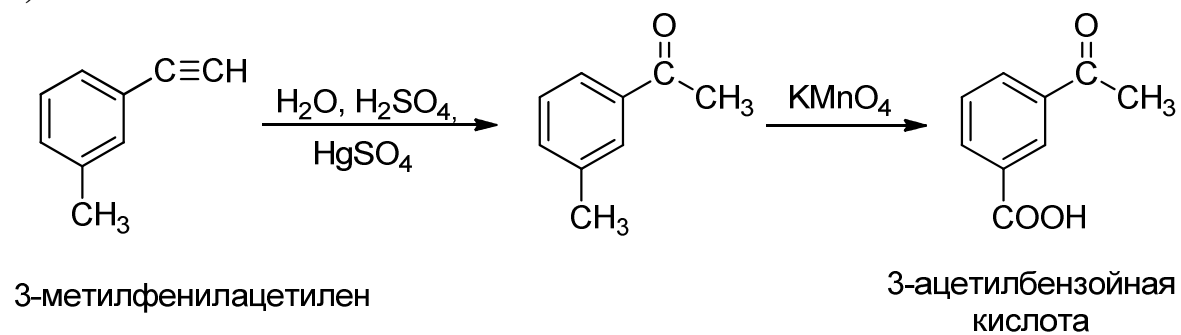
ш)



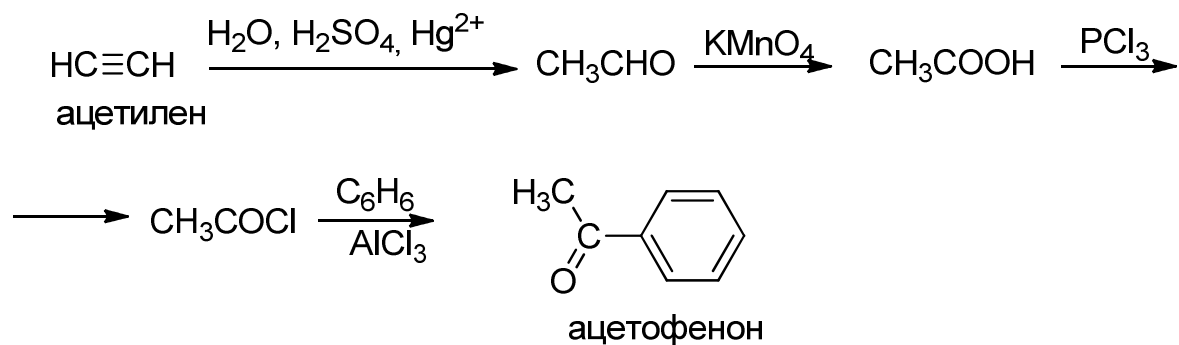
щ)



э)



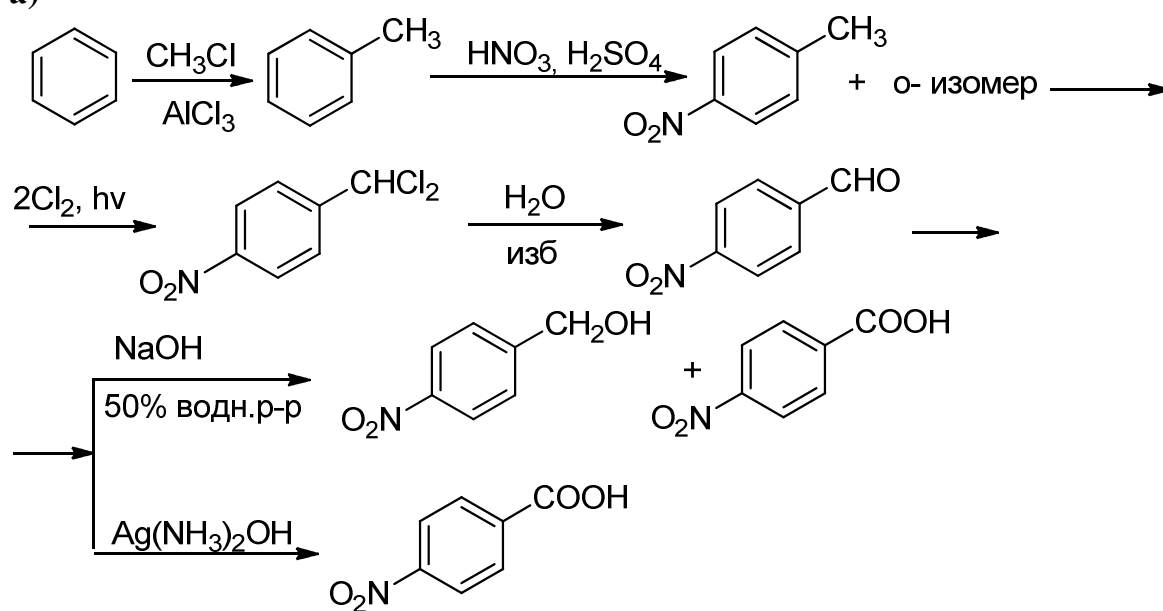
ю)



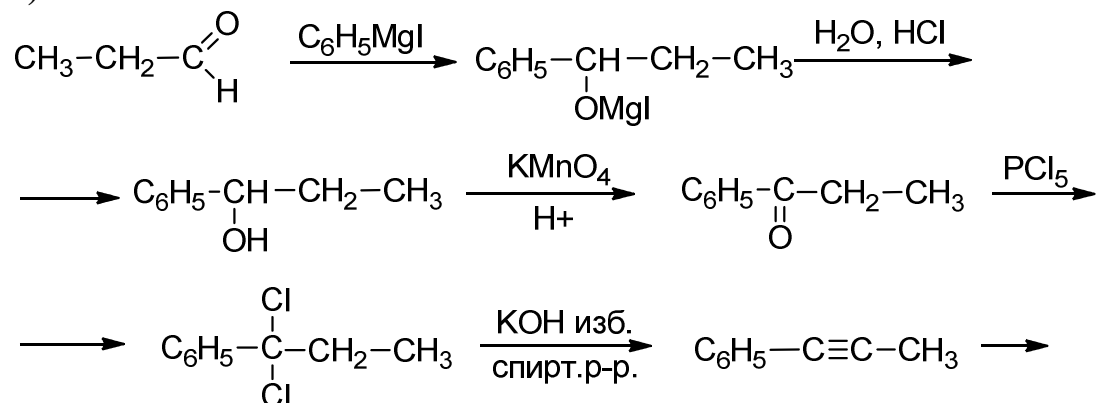
2. Химические свойства

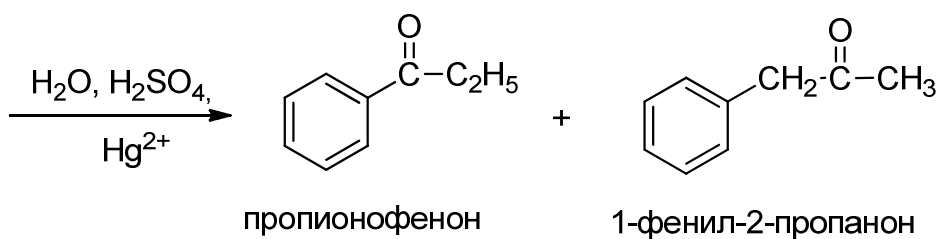
Задача 3.

а)

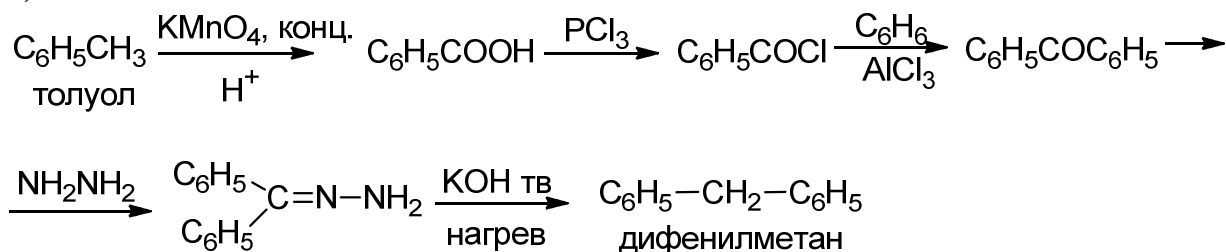


б)

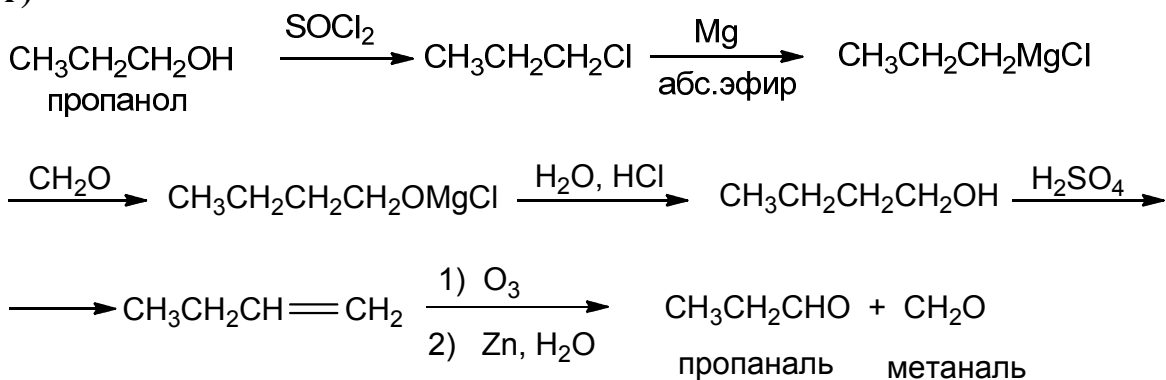




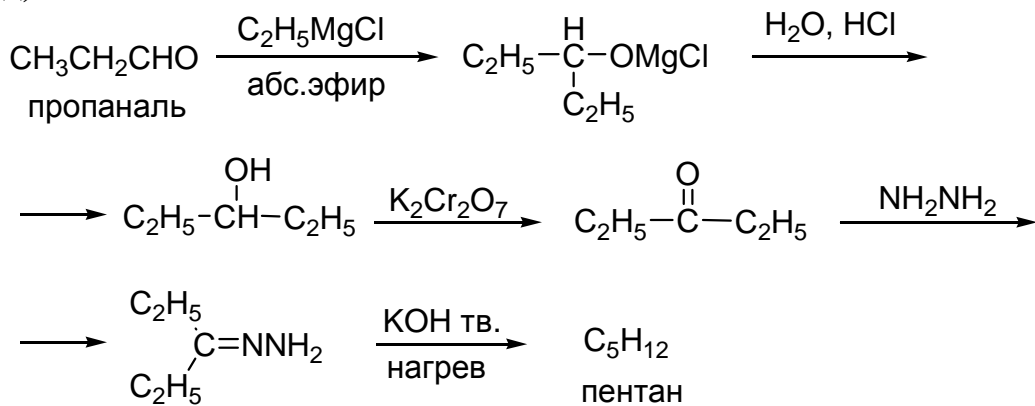
в)



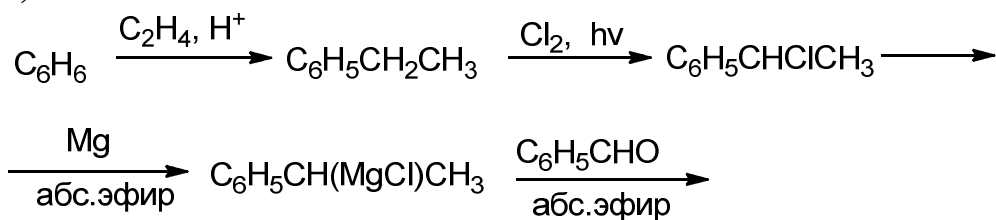
г)

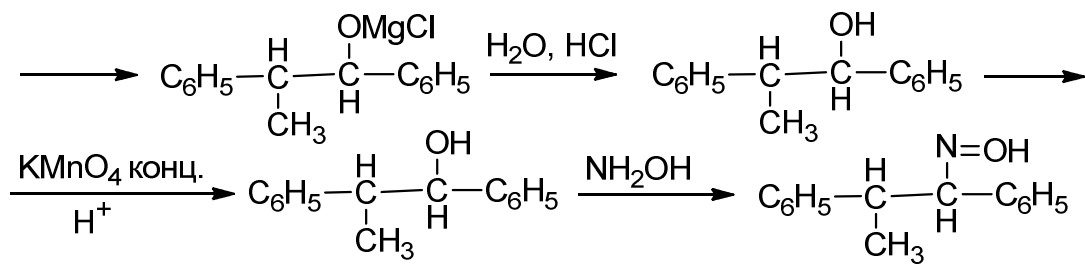


д)

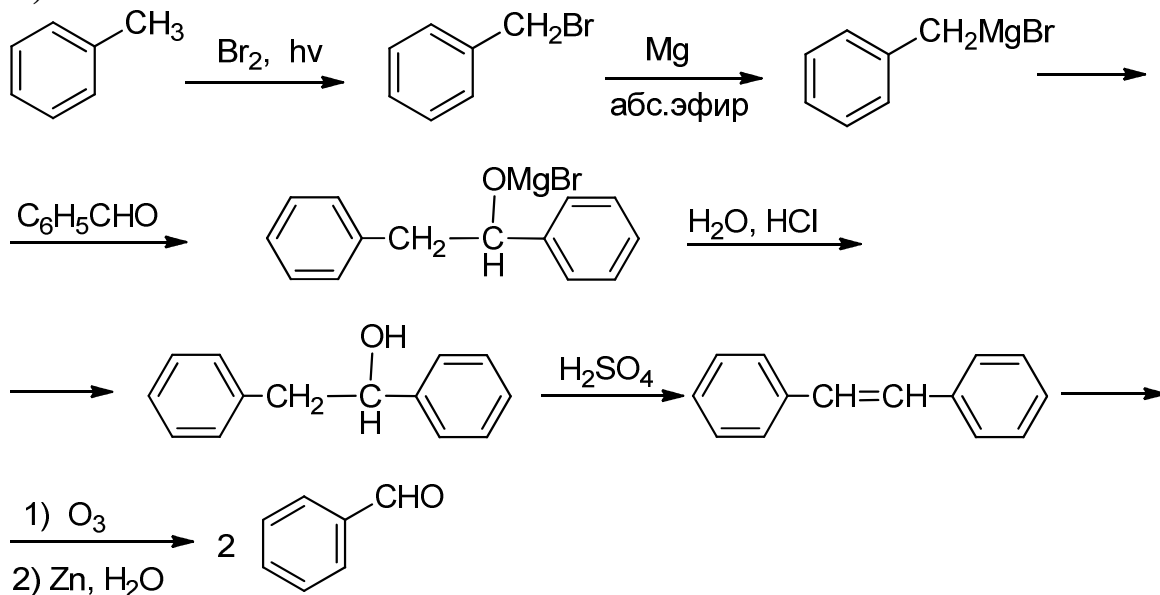


е)

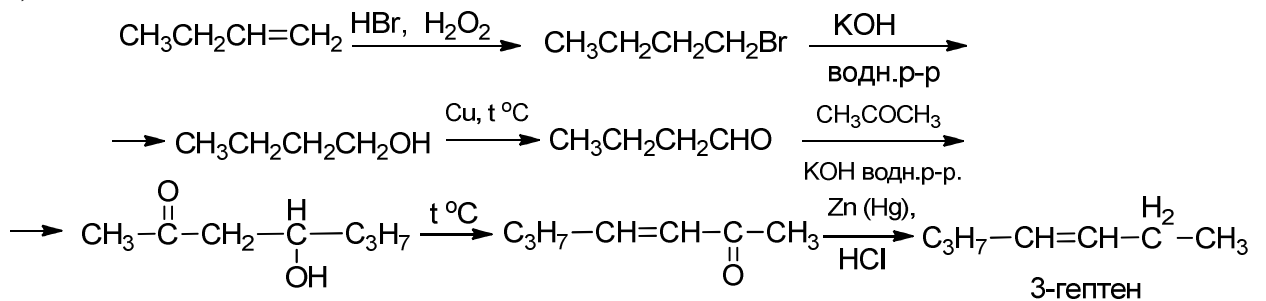




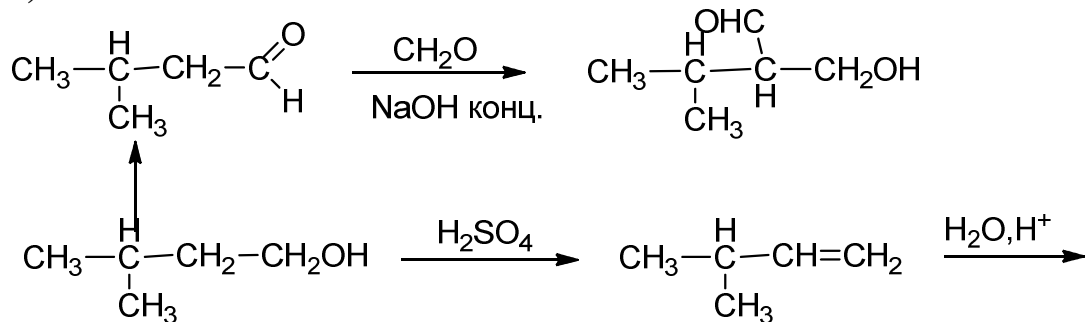
ж)

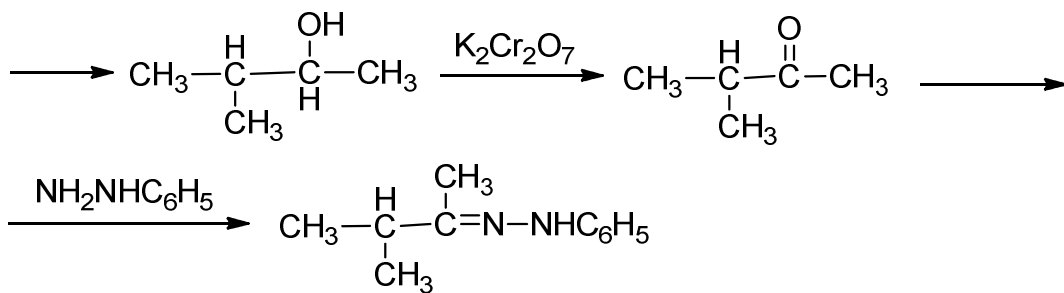


з)

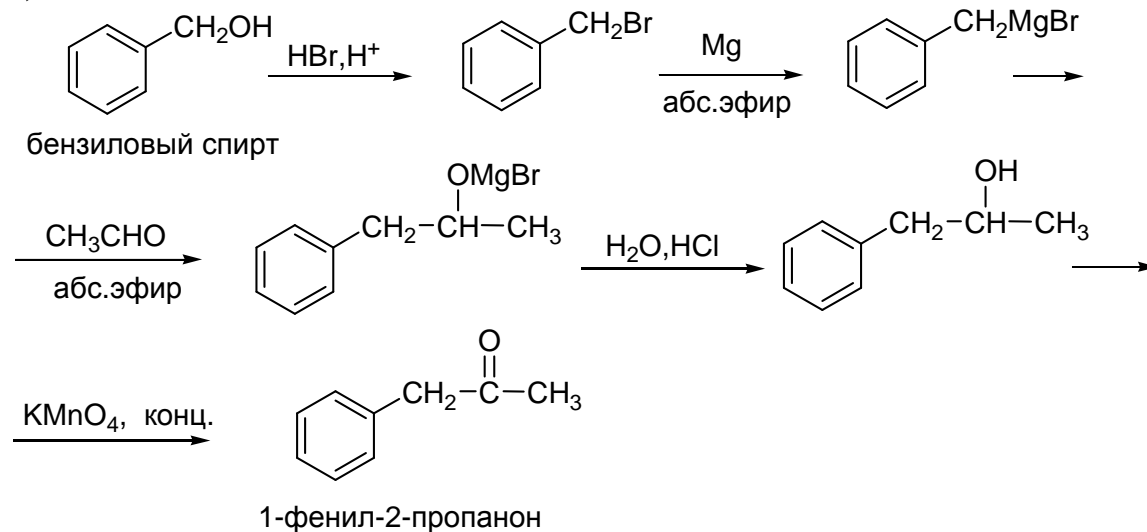


и)

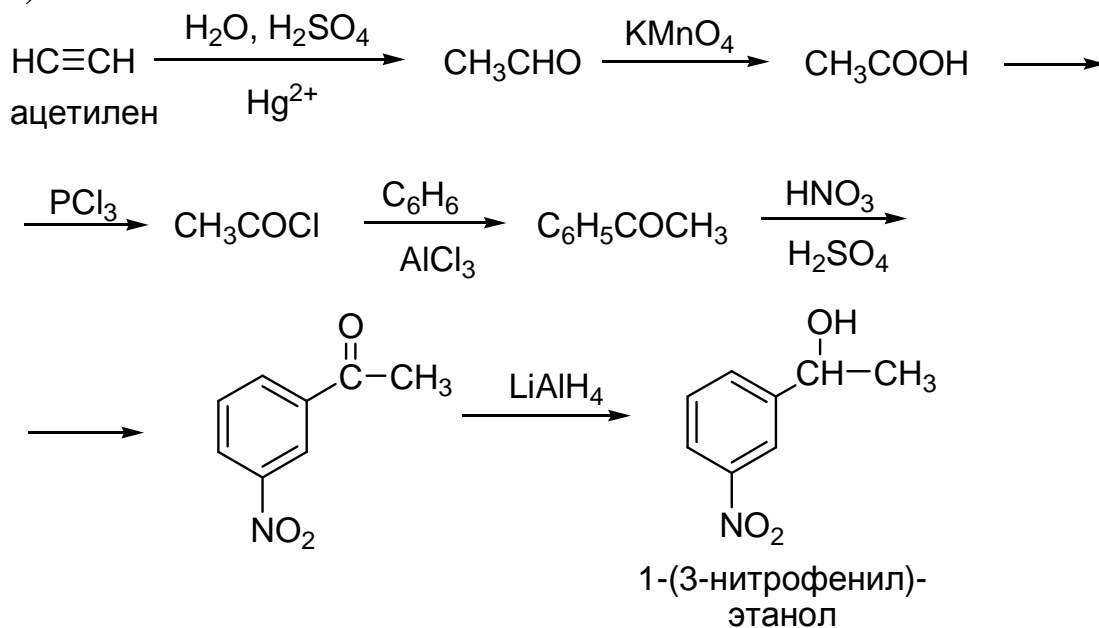




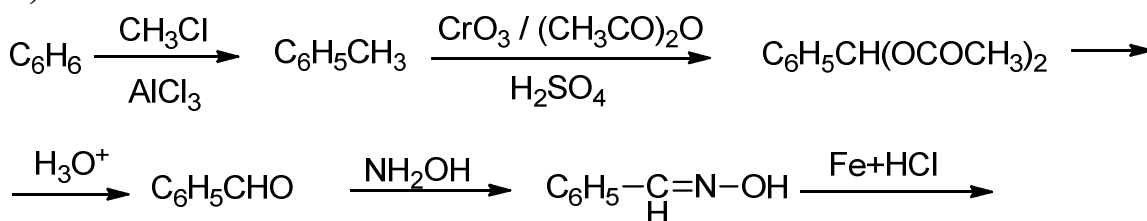
к)

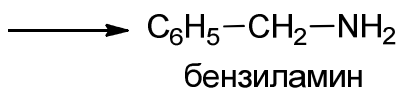


л)

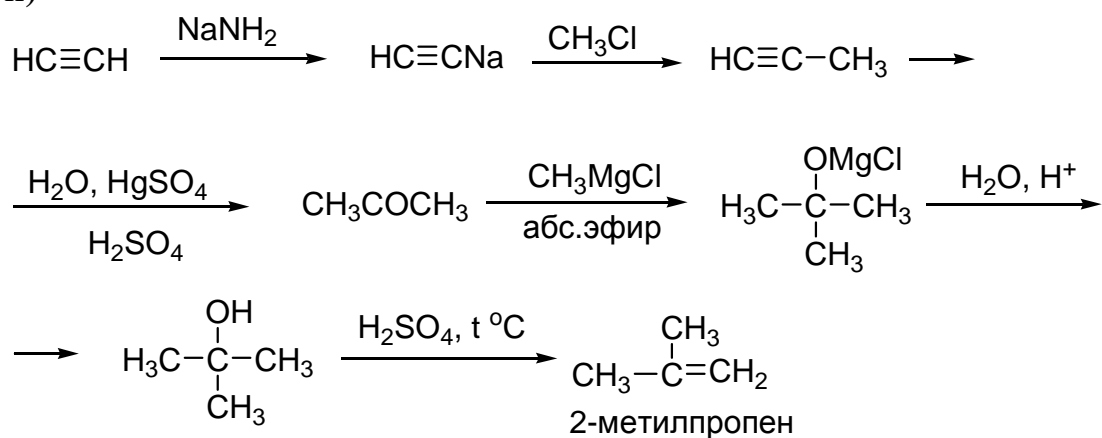


м)

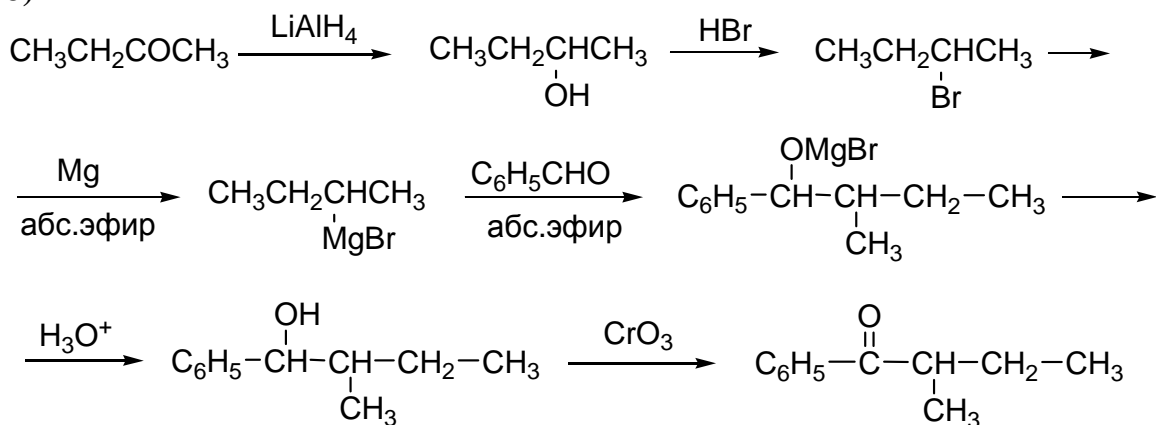




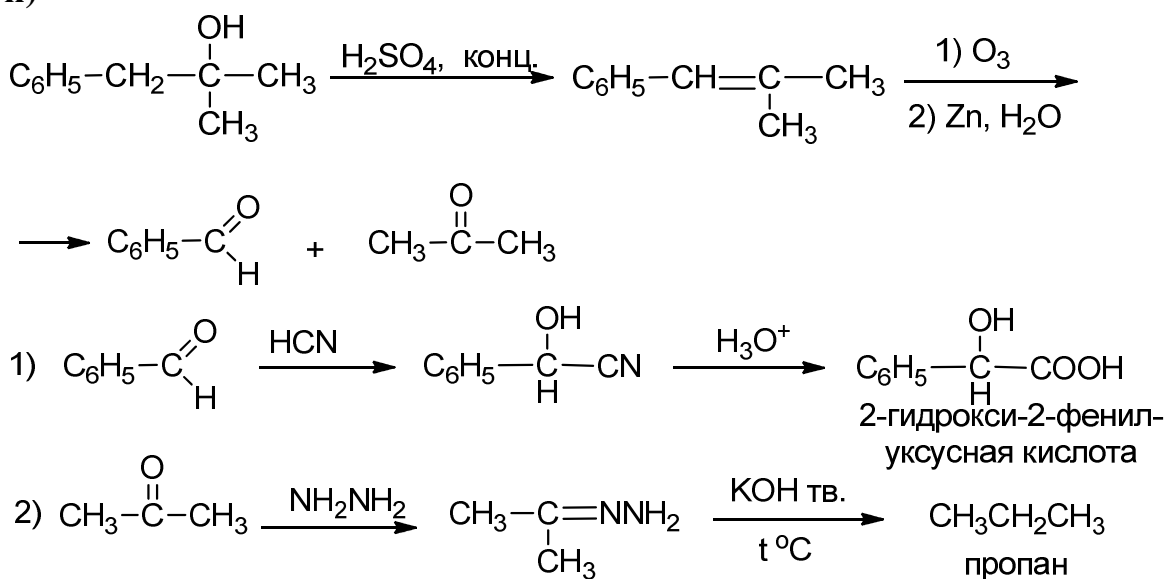
н)



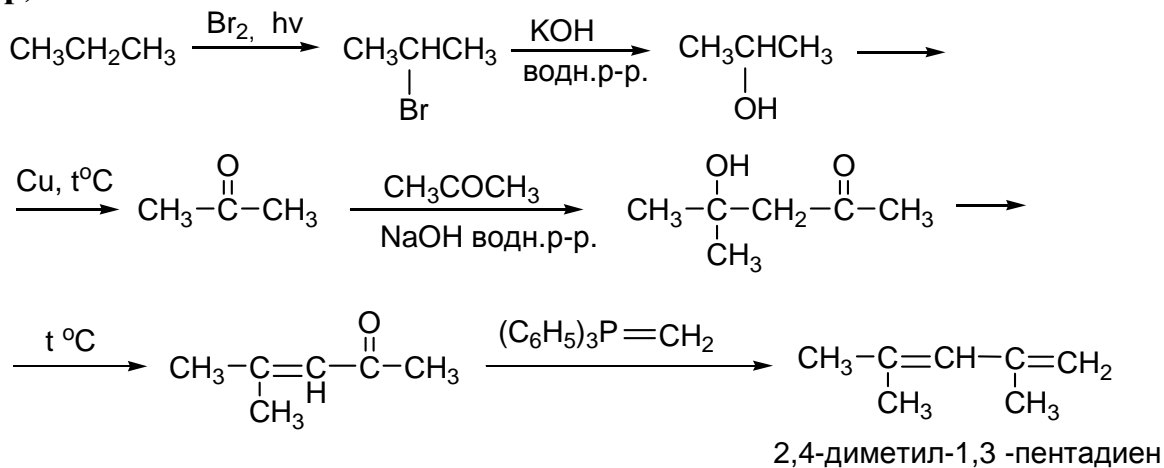
о)



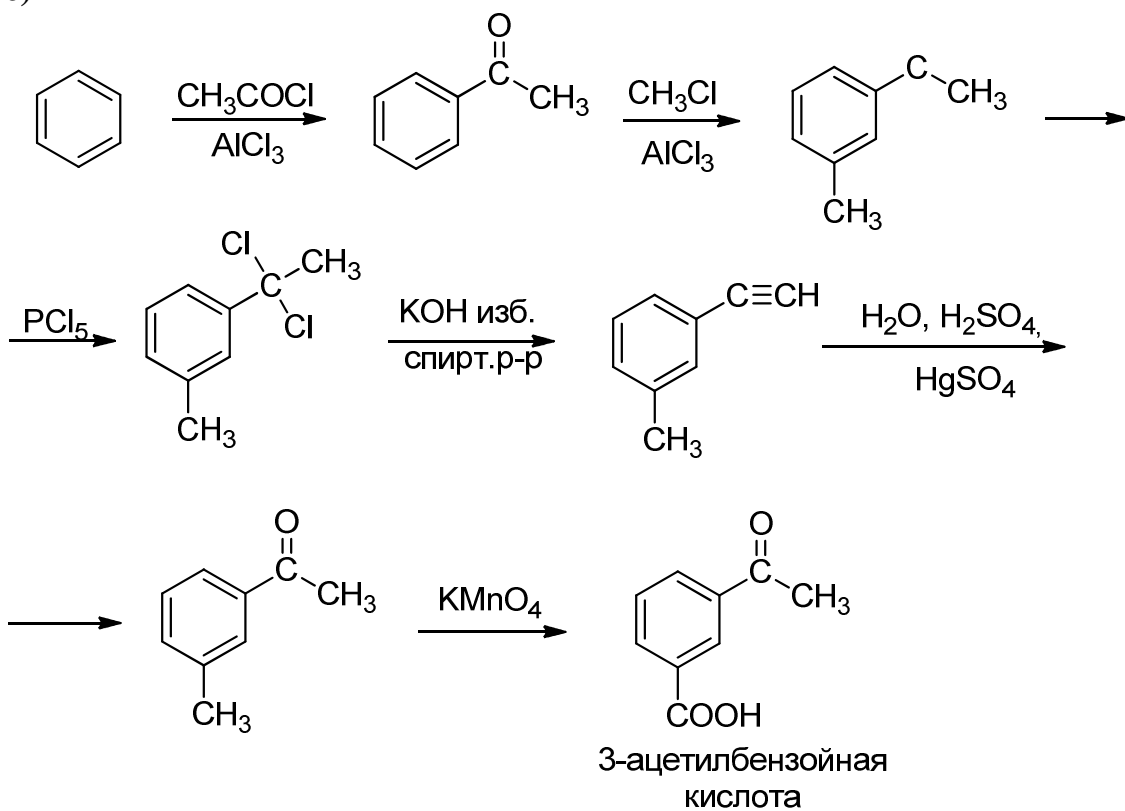
п)



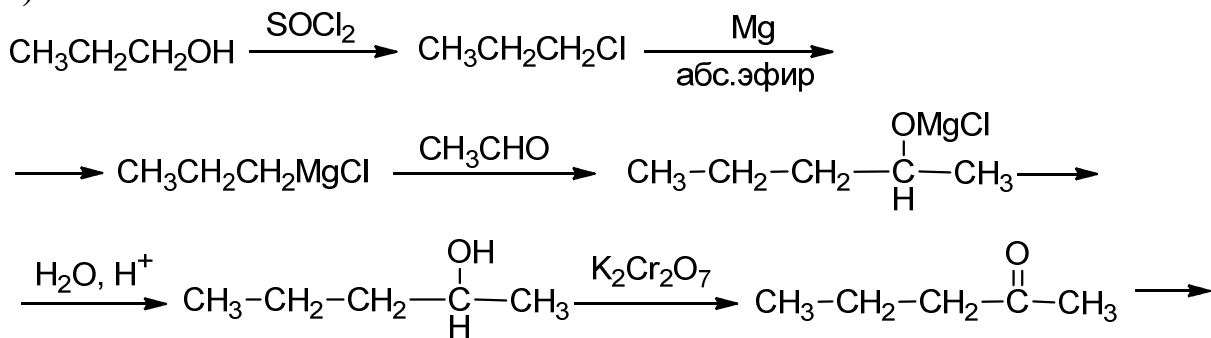
р)

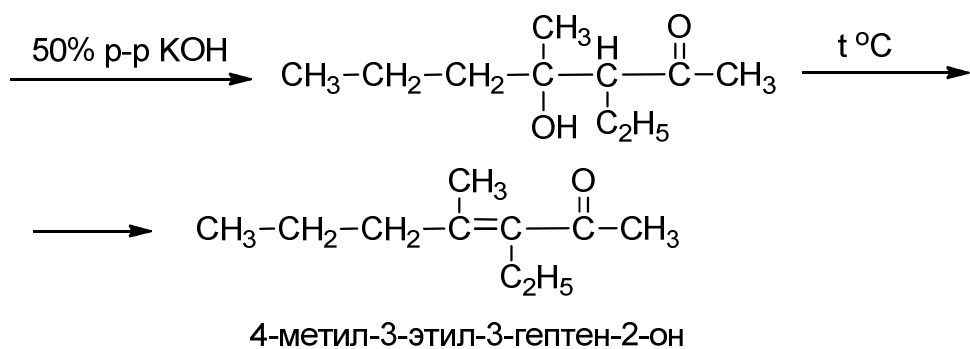


с)

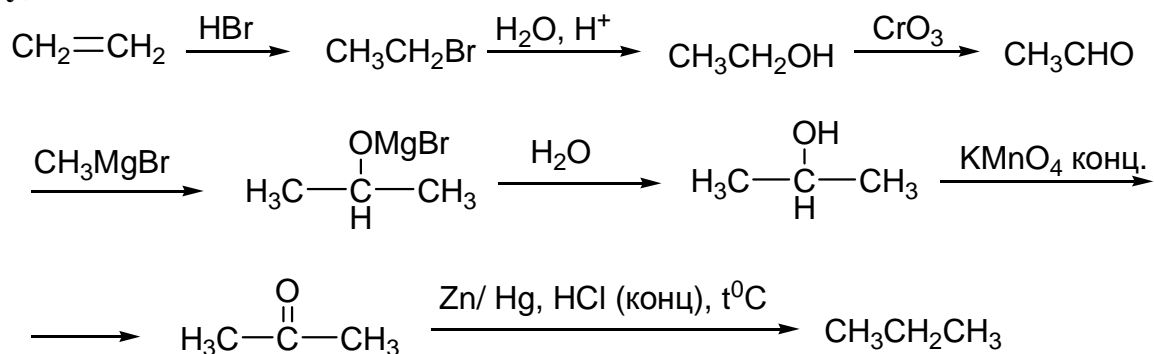


т)

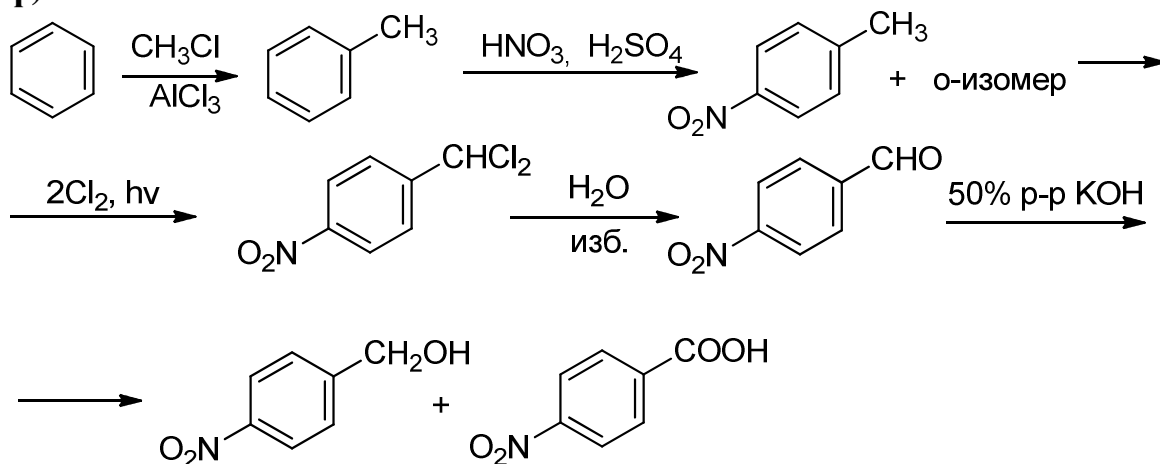




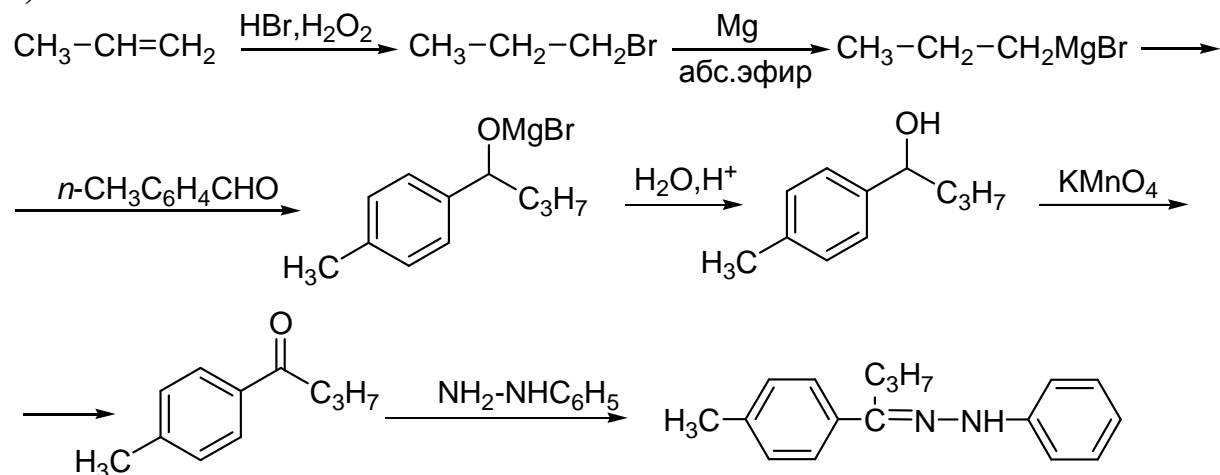
у)



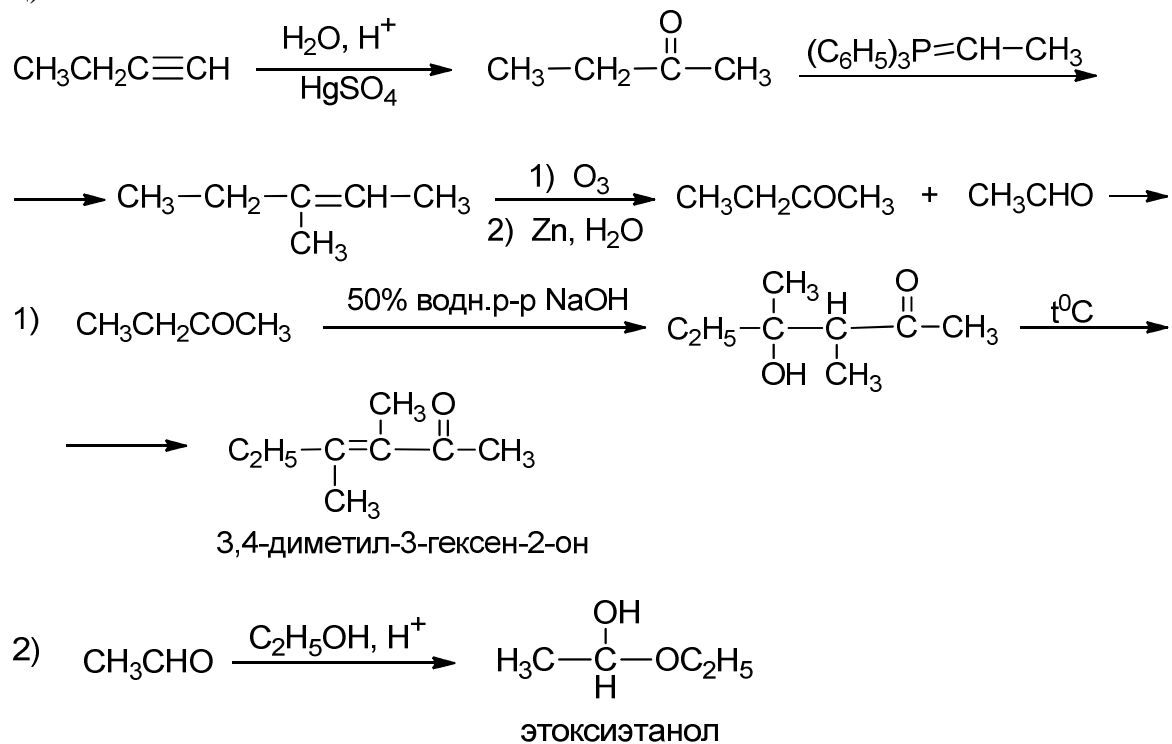
ф)



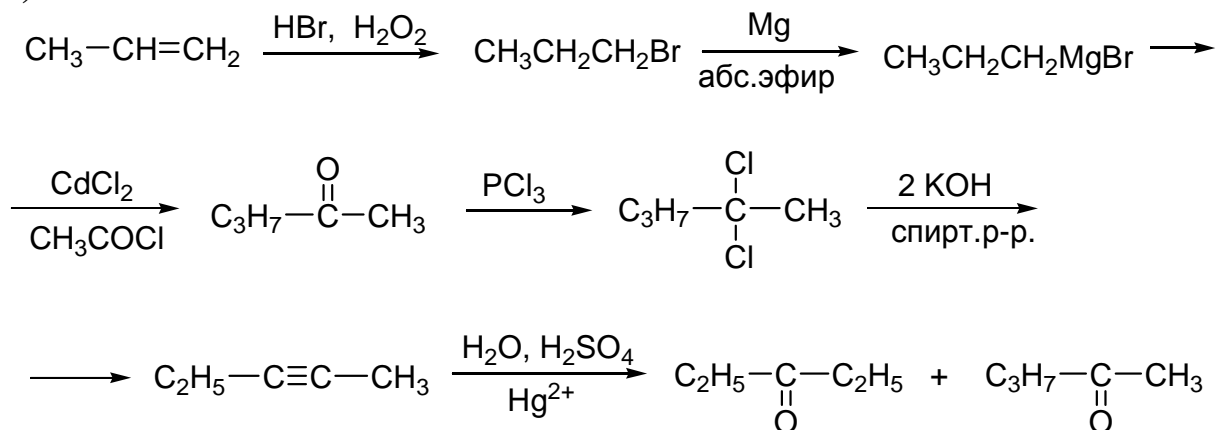
х)



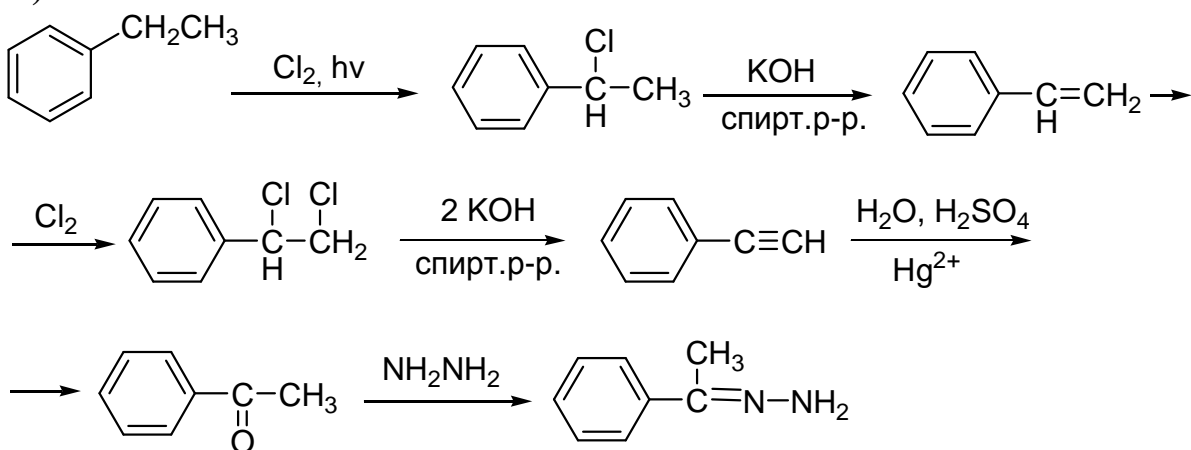
ц)



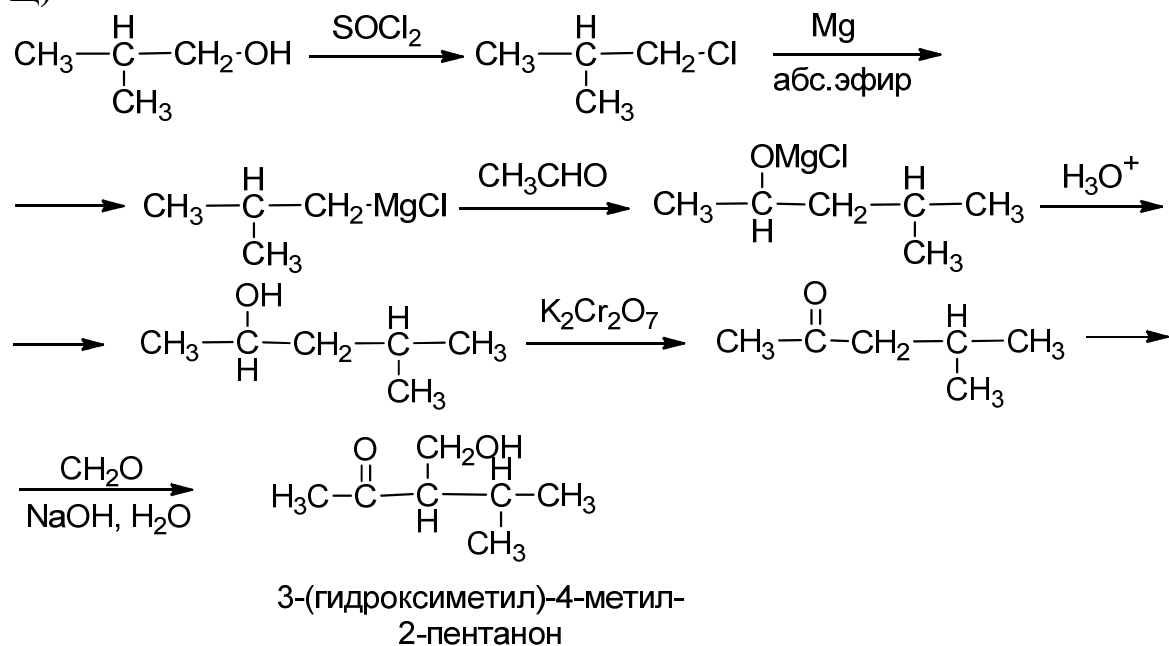
ч)



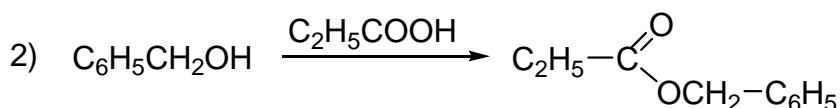
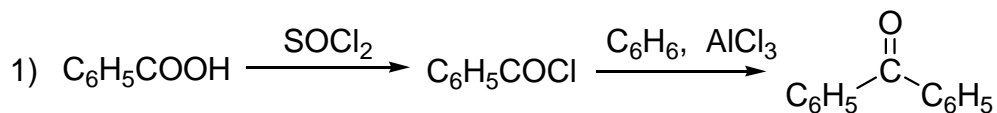
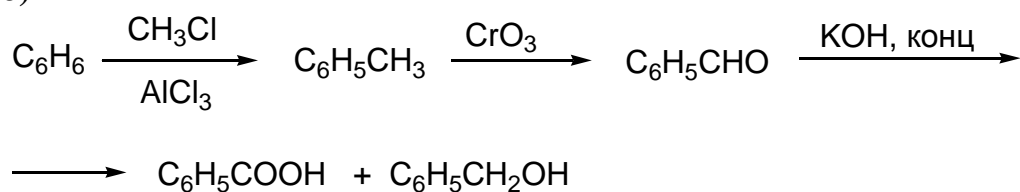
ш)



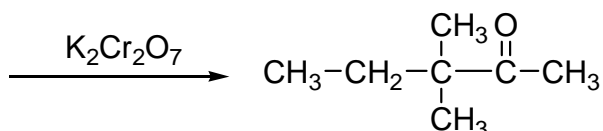
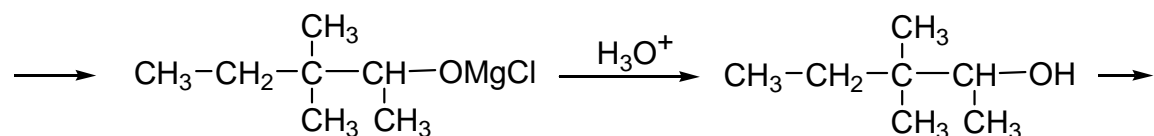
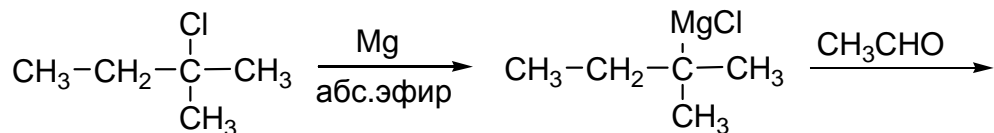
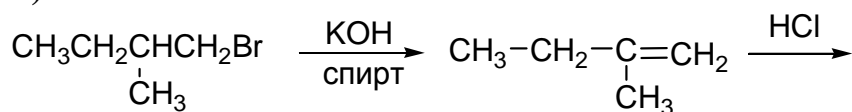
ш)



э)



ю)



3,3-диметил-2-пентанон

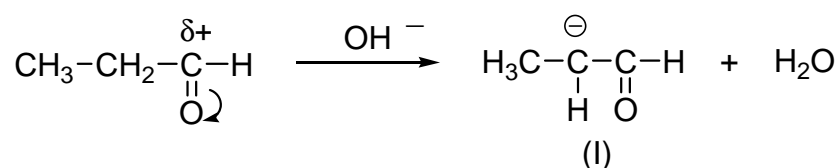
Задача 4.

а)

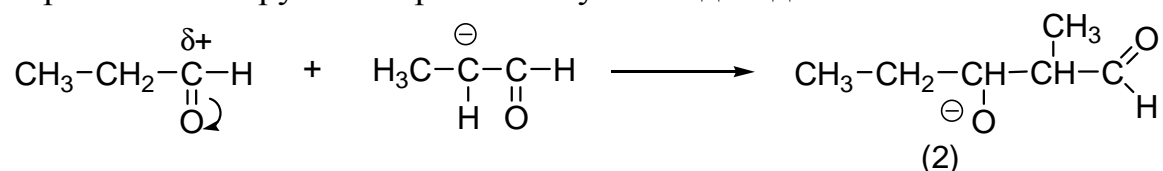
Ответ:

Альдегиды вступают в реакцию альдольной конденсации, если у α -углеродного атома, т.е. соседнего с альдегидной группой, имеются атомы водорода. Это создает возможность появления СН-кислотного центра. Образовавшийся при этом анион вступает в реакцию нуклеофильного присоединения со второй молекулой. Следовательно, механизм данной реакции имеет несколько этапов:

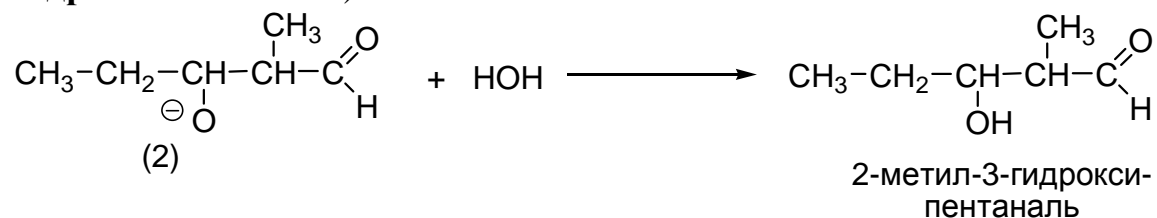
1. Катализируемая основанием реакция начинается с атаки СН-кислотного центра и образования карбаниона и молекулы воды:



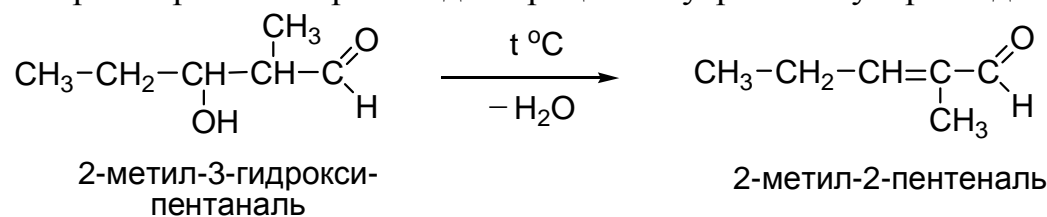
2. Карбанион (1) выступает в роли нуклеофильного реагента по отношению к карбонильной группе второй молекулы альдегида:



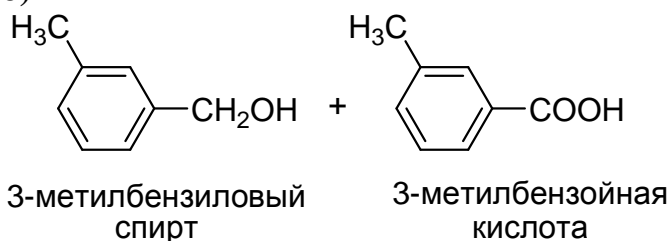
3. Алкоксид-ион (2) является сильным основанием и взаимодействует со слабой кислотой H_2O с образованием альдоля (**2-метил-3-гидроксипентаналь**):



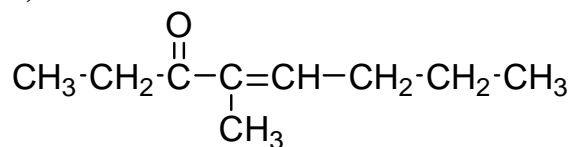
4. При нагревании происходит процесс внутримолекулярной дегидратации:



б)

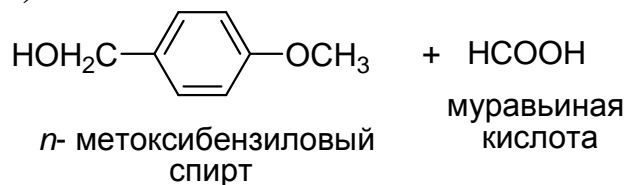


в)

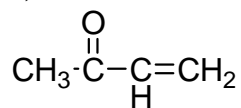


4-метил-4-октен-3-он

г)

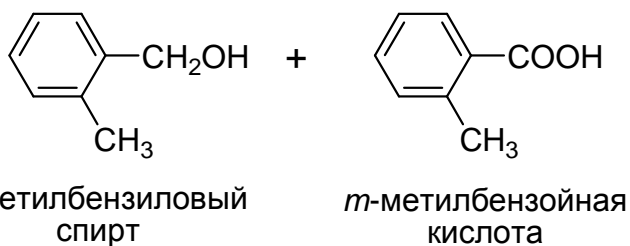


д)

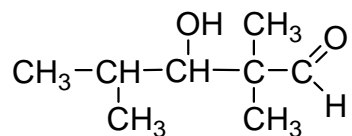


3-бутен-2-он

е)

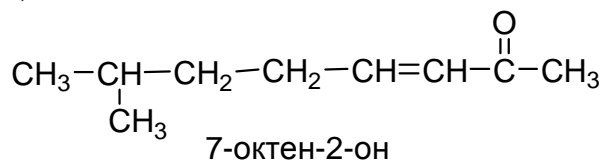


ж)

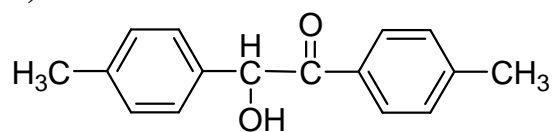


2,2-диметил-3-гидроксипентаналь

з)

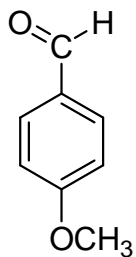


и)



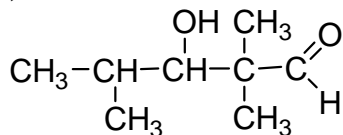
2-гидрокси-1,2-ди-*n*-толилэтанон

к)

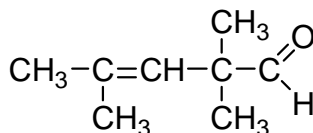


4-метоксибензальдегид

л)

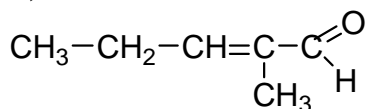


3-гидрокси-2,2,4-триметил-
пентаналь



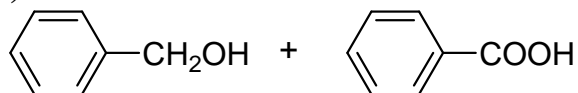
2,2,4-триметил-
3-пентеналь

м)



2-метил-2-пентеналь

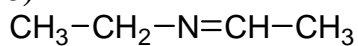
н)



бензиловый
спирт

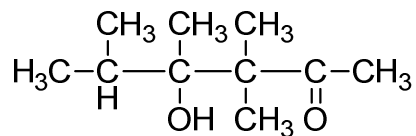
бензойная
кислота

о)



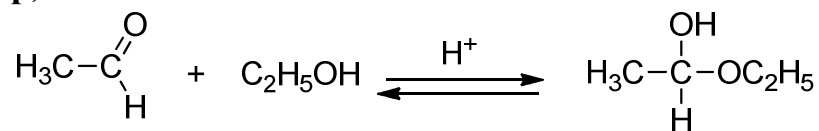
N-этилиденэтанамиин

п)

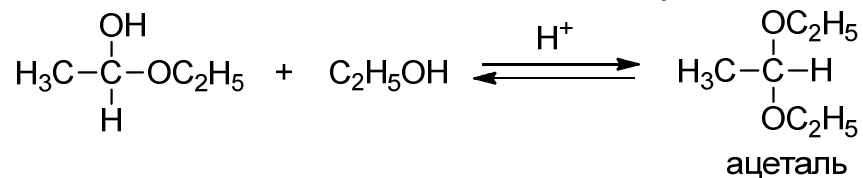


4-гидрокси-3,3,4,5-тетраметил-2-гексанон

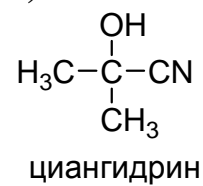
р)



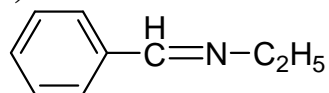
полуацеталь



с)

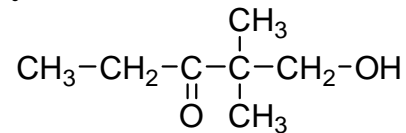


г)



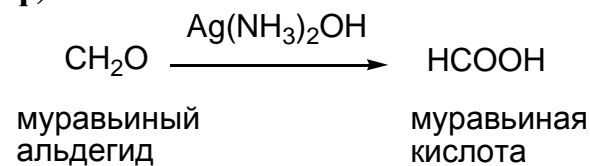
N-бензилиденэтанамин

у)

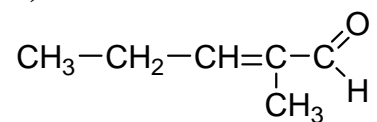


2-гидроксиметил-2,2-диметил-
-3-пентанон

ф)

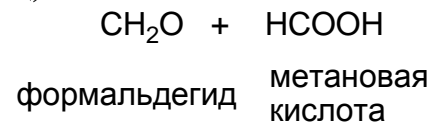


х)

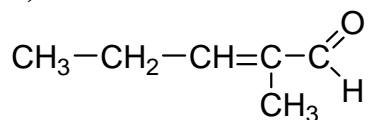


2-метил-2-пентеналь

ц)

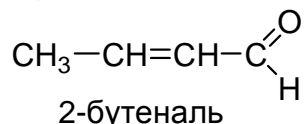


ч)



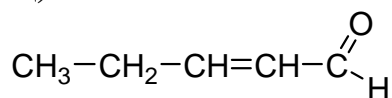
2-метил-2-пентеналь

ш)



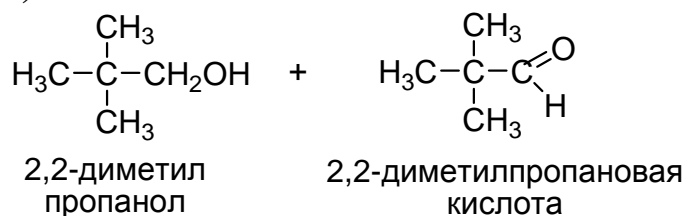
2-бутеналь

щ)

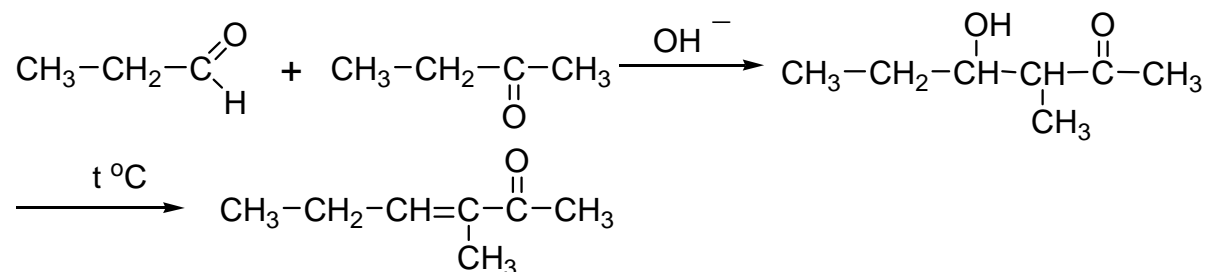


2-пентеналь

э)



ю)

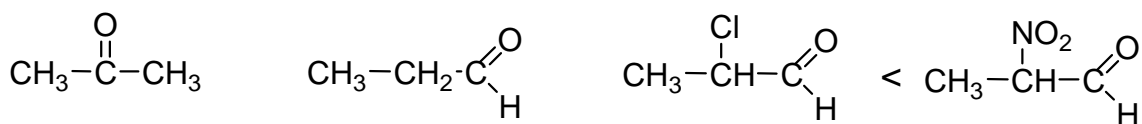


3. Реакции нуклеофильного присоединения

Задача 9.5.

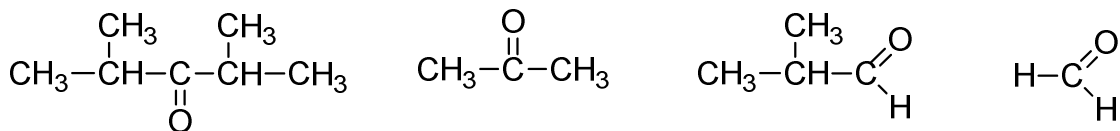
а) Ответ:

Чем более положительным является атом углерода карбонильной группы, тем легче он должен взаимодействовать с нуклеофилом. Следовательно, если атом углерода связан с электронодонорными группами, то это должно приводить к снижению его реакционной способности, что действительно имеет место. Наличие в молекуле акцепторной группы наоборот приводит к увеличению положительного заряда на углероде, а, следовательно, облегчает проведение реакции нуклеофильного присоединения:



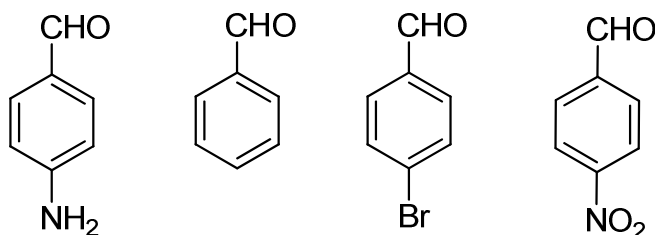
уменьшение электрофильной активности карбонильной группы

б)



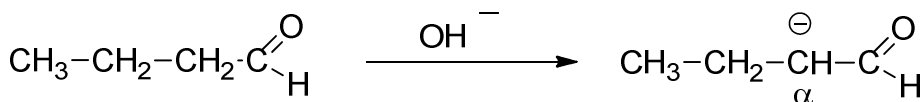
увеличение реакционной способности в реакциях S_N

в)



в реакциях S_N активность карбонильной группы возрастает

г)

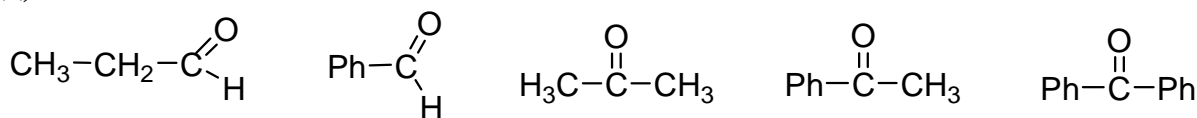


масляный альдегид,
бутаналь

карбанион

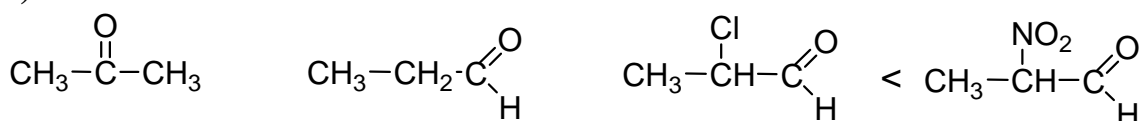
Под влиянием акцепторной альдегидной группы (-I; -M) α -водородный атом углерода проявляет C-H-кислотность. Гидроксил-ион отрывает протон от α -углеродного атома альдегида и в результате образуется карбанион, который далее может вступить в различные реакции конденсации.

д)



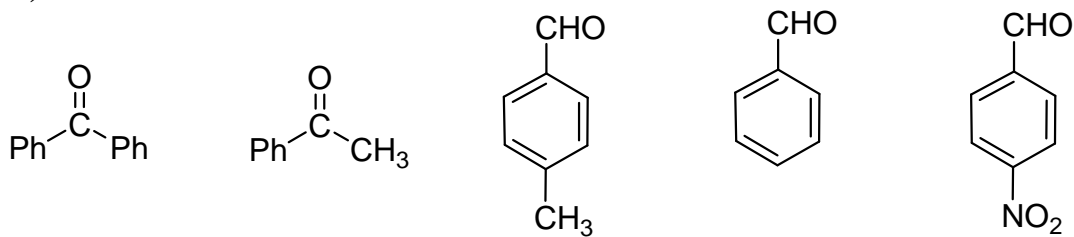
уменьшение активности в реакциях нуклеофильного присоединения

е)



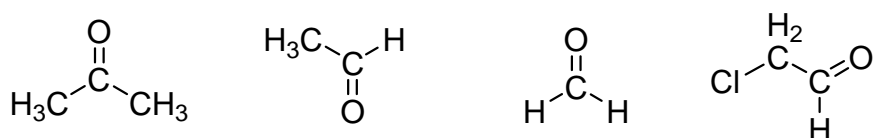
уменьшение электрофильной активности карбонильной группы

ж)



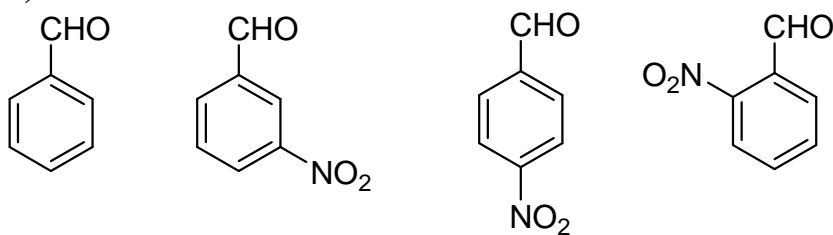
увеличение электрофильной активности в реакциях нуклеофильного присоединения

з)



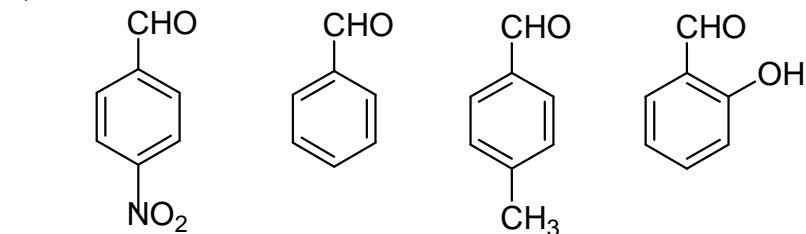
в реакциях нуклеофильного присоединения активность карбонильной группы возрастает в следующей последовательности

и)



реакционная способность в реакциях нуклеофильного присоединения возрастает

к)

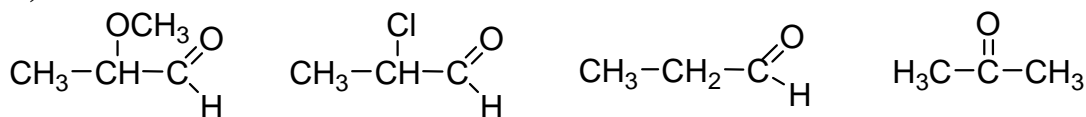


реакционная способность в реакциях нуклеофильного присоединения уменьшается

л)

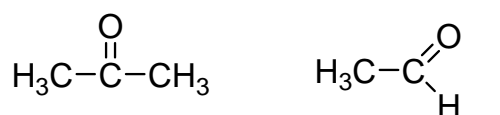
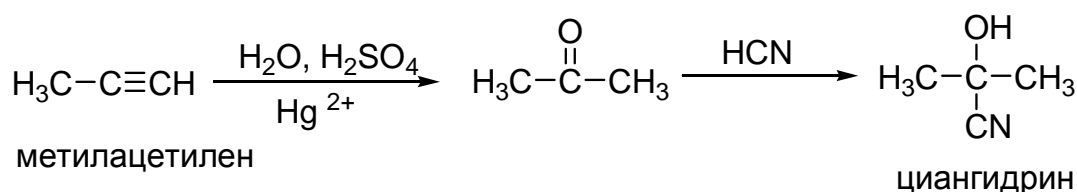
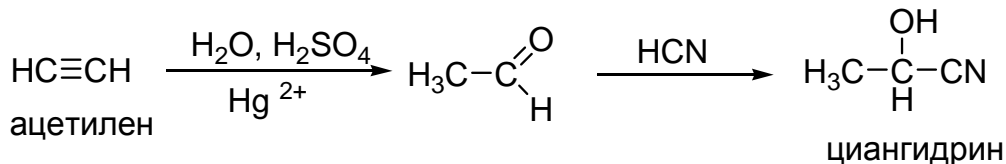
- 1) бутаналь;
- 2) 1-хлор-3-пентанон
- 3) 3-иодпропаналь

м)



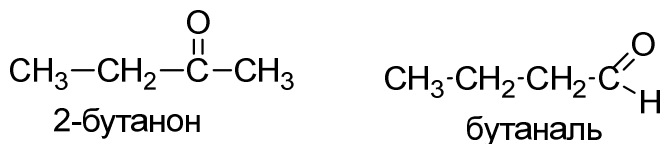
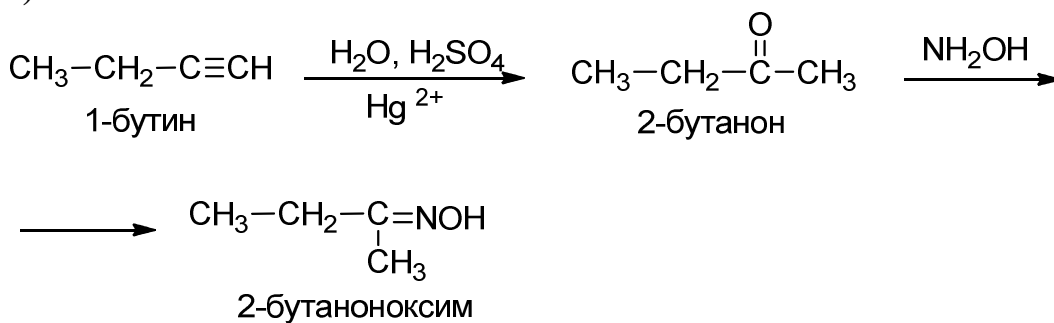
уменьшение электрофильной активности в реакциях
нуклеофильного присоединения

н)



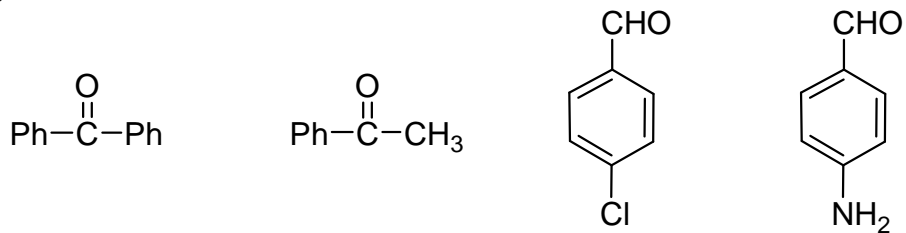
увеличение активности в реакциях
нуклеофильного присоединения

о)



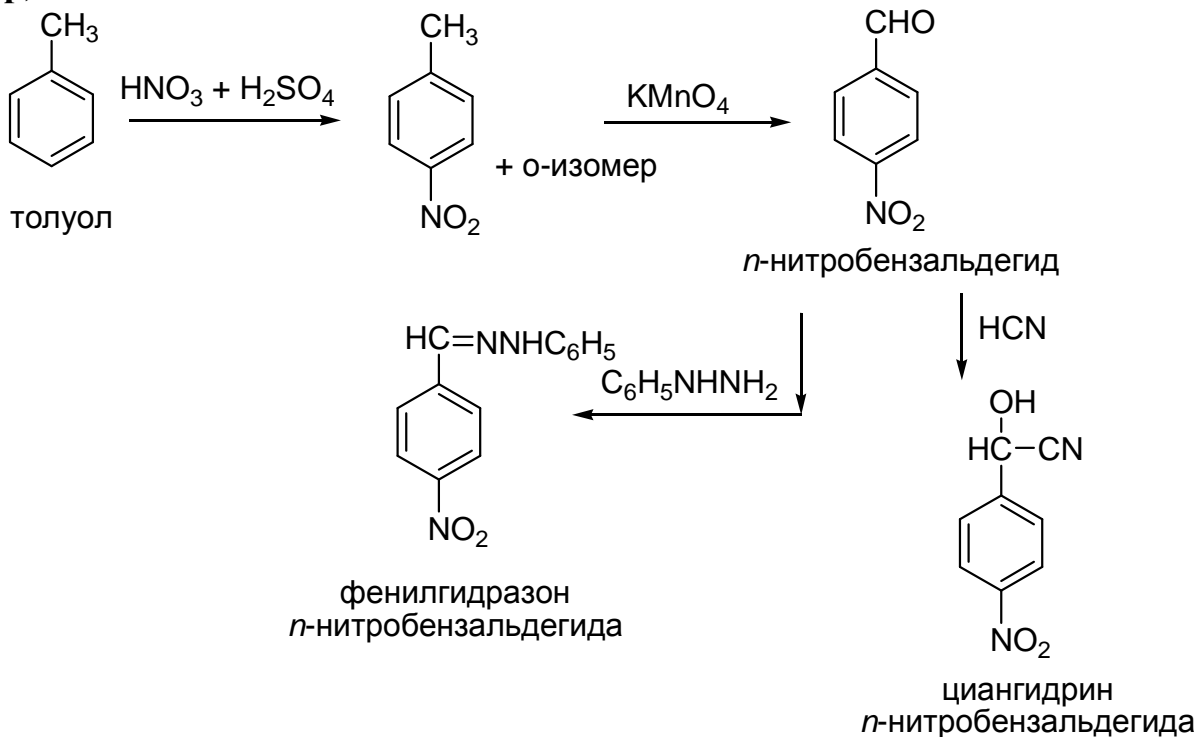
активность в реакциях нуклеофильного
присоединения увеличивается

п)

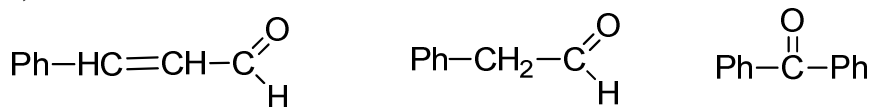


уменьшение электрофильной активности в реакциях нуклеофильного присоединения

р)

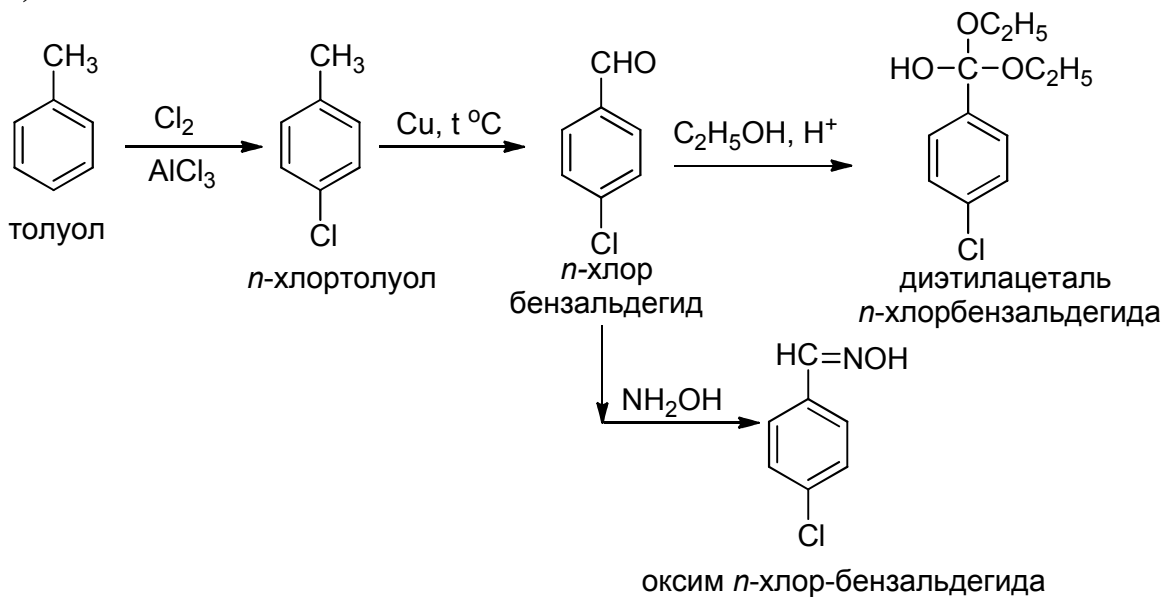


с)

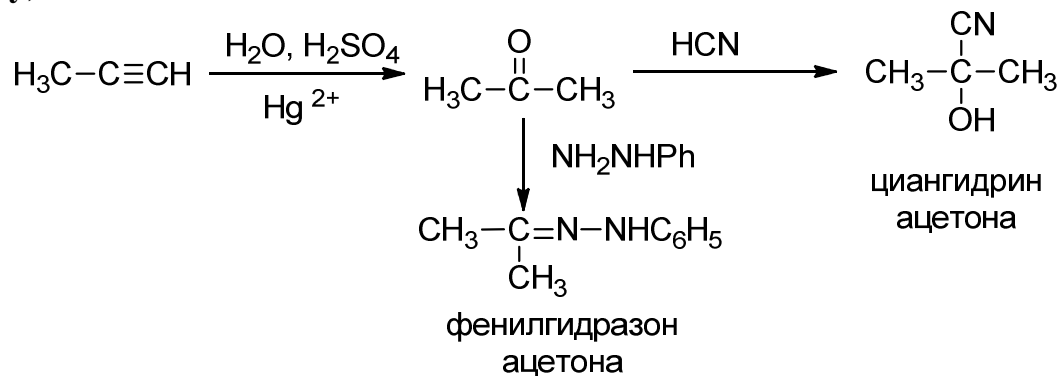


активность в реакциях нуклеофильного присоединения уменьшается

г)



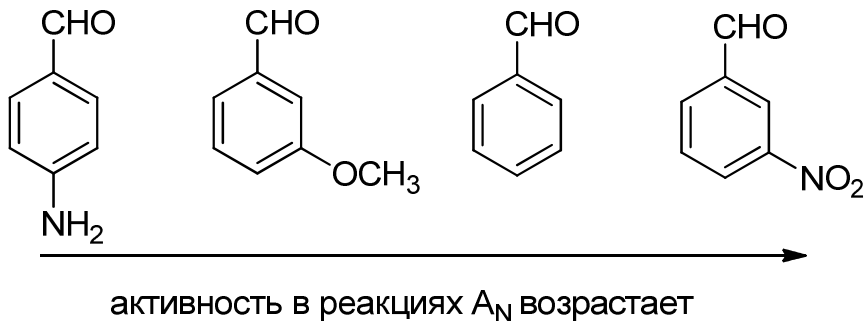
у)



ф)

- 1) CH_3CH_2CHO;
- 2) CH_2ICH_2COC_2H_5;
- 3) CH_2CH_2ICHO.

х)



4. Задачи на установление строения

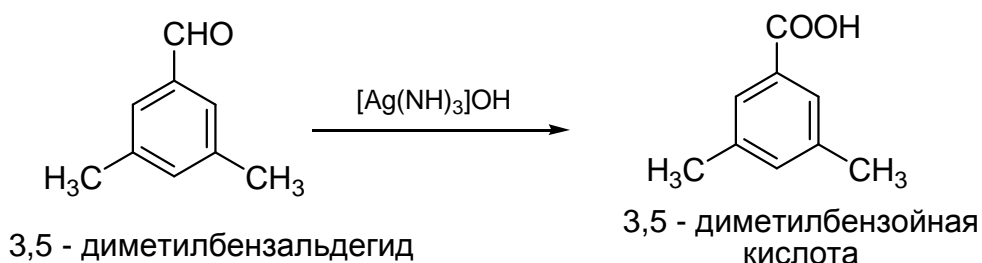
Задача 6.

а) Решение:

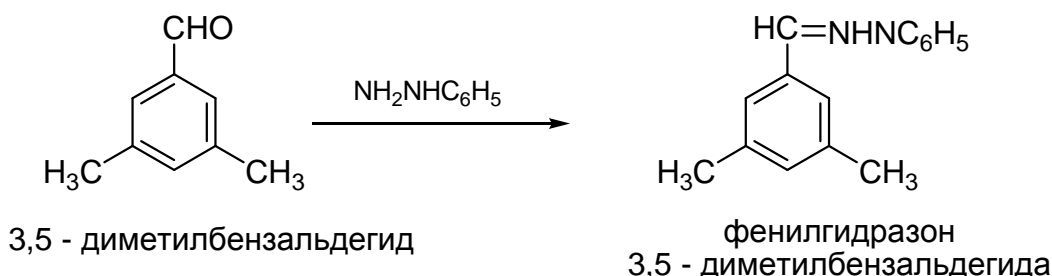
1. Соединение $C_9H_{10}O$ дает реакцию серебряного зеркала (качественная реакция для альдегидов), следовательно, можно предположить, что данное соединение содержит альдегидную группу.
- 2) Вторым предположением, указывающим на наличие альдегидной группы, является то, что данное соединение реагирует с фенилгидразином;
- 3) Третьим фактом, подтверждающим наши предположения, является реакция с гидросульфитом натрия, характерная для альдегидов;
- 4) В формуле только один атом кислорода, из этого следует, что в структуре только одна карбонильная группа, которая при окислении даст одну карбоксильную группу.
- 5) Мы знаем, что окисление алифатических заместителей при бензольном кольце, приводит к образованию карбоксильных групп. Таким образом, можно сделать вывод, что в структуре, кроме альдегидной группы, имеются две метильные группы, расположенные относительно друг друга в положениях 1-3-5, так как в результате окисления мы должны получить 1,3,5-бензолтрикарбоновую кислоту.

Предположим, что заданное соединение является **3,5-диметилбензальдегидом** и подтвердим наши предположения соответствующими реакциями:

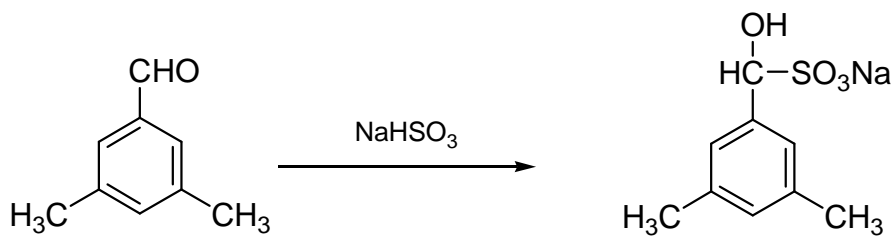
- 1) Реакция серебряного зеркала для 3,5-диметилбензальдегида:



- 2) Реакция 3,5-диметилбензальдегида с фенилгидразином:



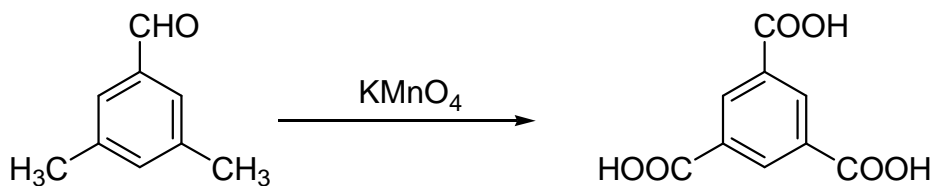
- 3) Реакции 3,5-диметилбензальдегида с гидросульфитом натрия:



3,5 - диметилбензальдегид

гидросульфитное производное
3,5 - диметилбензальдегида

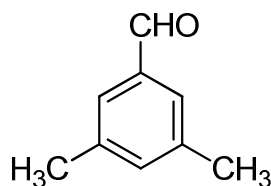
4) Реакция окисления:

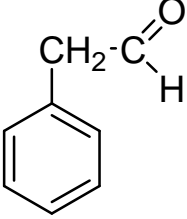


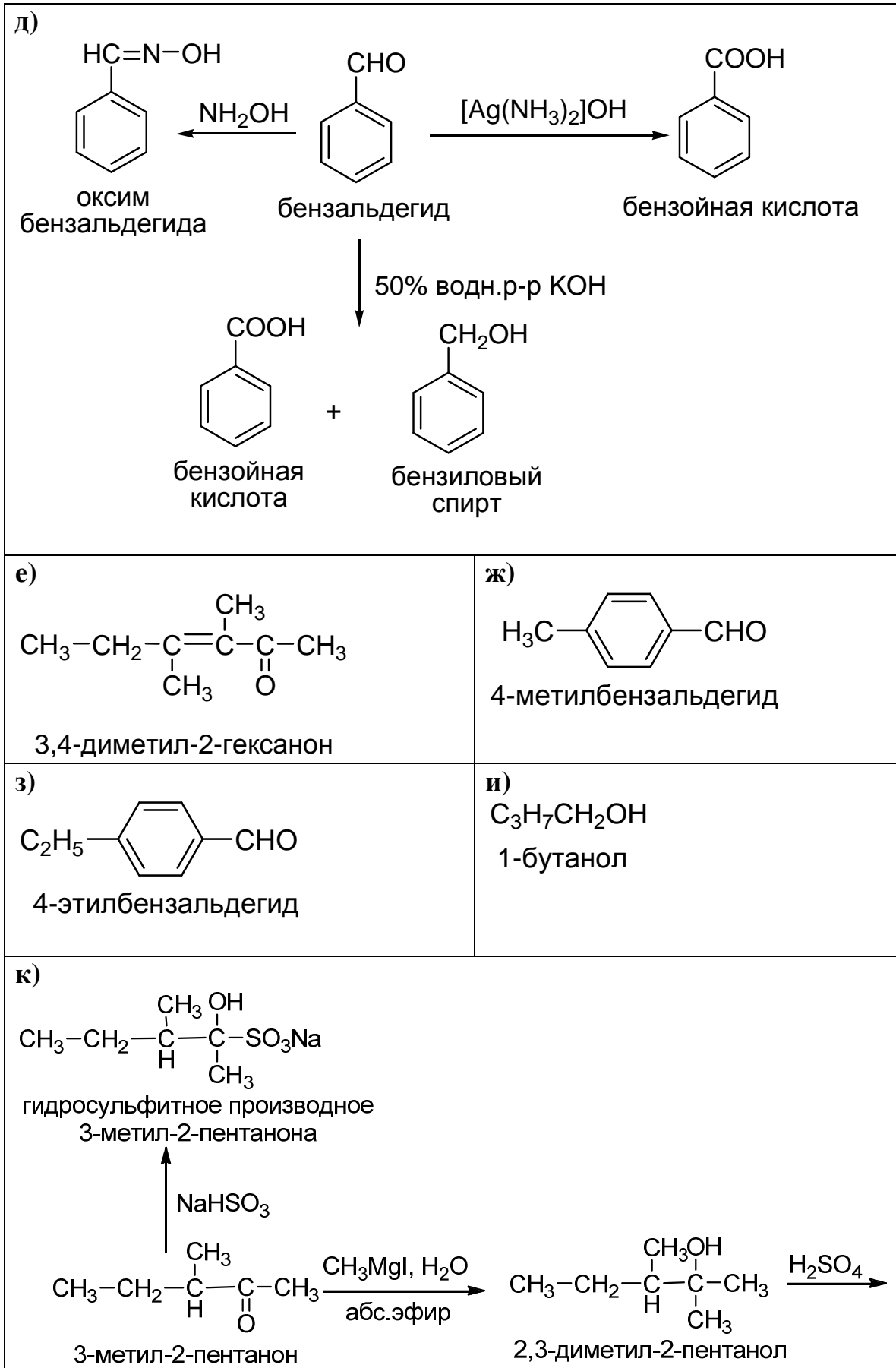
3,5 - диметилбензальдегид

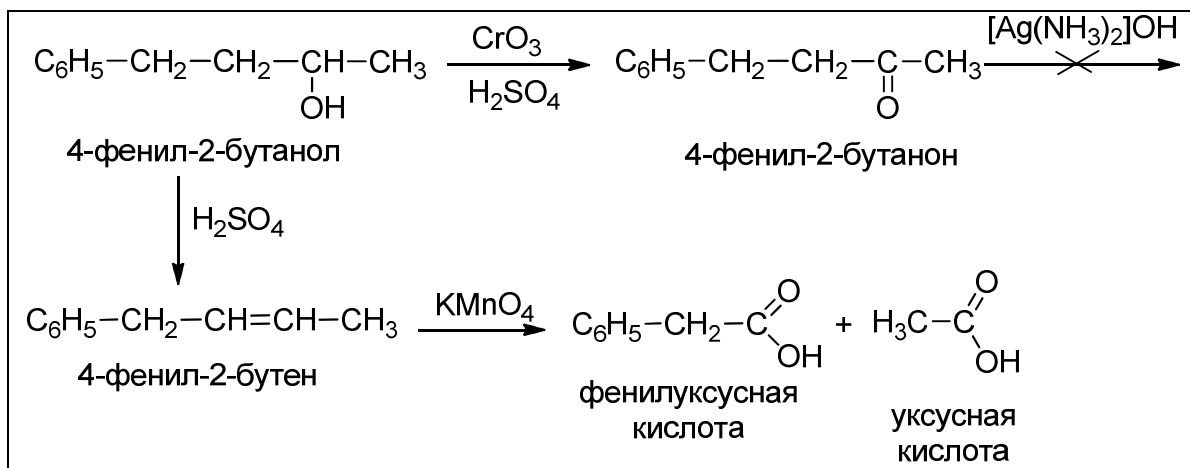
1,3,5 - бензолтрикарбоновая
кислота

Ответ: Соединение $C_9H_{10}O$ это **3,5-диметилбензальдегид**

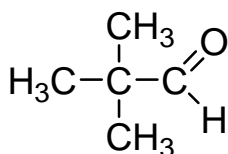


<p>б) $CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)H$ бутаналь</p>	<p>в)  фенилуксусный альдегид</p>
<p>г) $HC\equiv C-CH_3$ 1-пропин</p>	



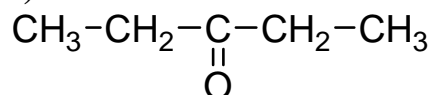


с)



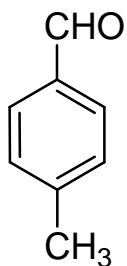
2,2-диметилпропаналь

т)



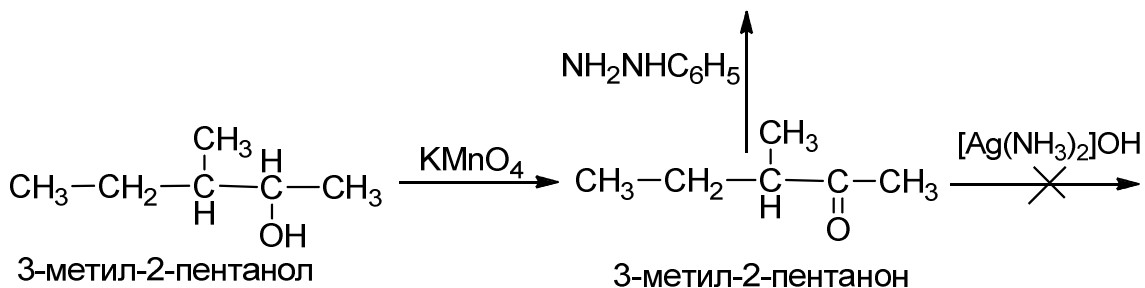
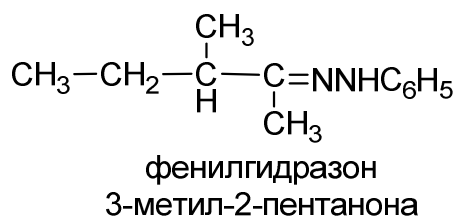
3-пентанон

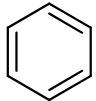
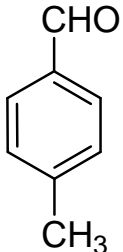
у)



4-метилбензальдегид

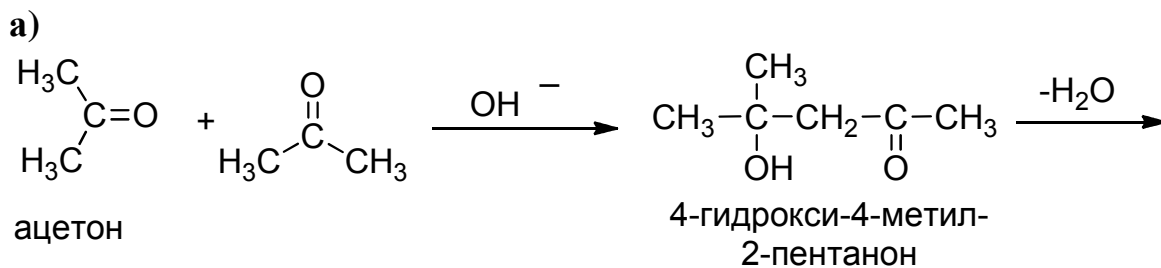
ф)

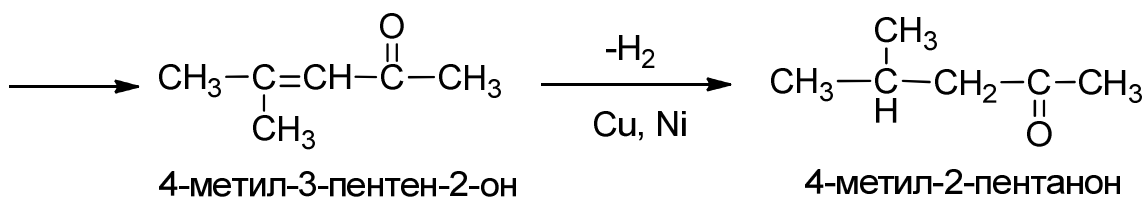


$\begin{array}{c} \downarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{3-метил-2-пентен} \end{array} \xrightarrow{\text{KMnO}_4} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 \\ \text{2-бутанон} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} \\ \text{уксусная} \\ \text{кислота} \end{array}$	
<p>х)</p>  <p>бензол</p>	<p>п) б) = д)</p> $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$
<p>ч)</p>  <p>4-метилбензальдегид</p>	<p>ш)</p> $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>2-метил-2-бутанол</p>
<p>щ)</p> $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ <p>метилэтилкетон</p>	<p>э)</p> $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ <p>3-бутанон</p>
<p>ю)</p> $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ <p>3,4-диметил-2-гексанон</p>	

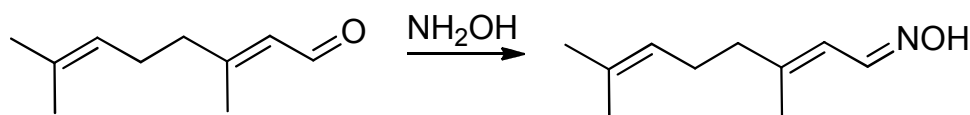
5. Задачи повышенной сложности

Задача 7.

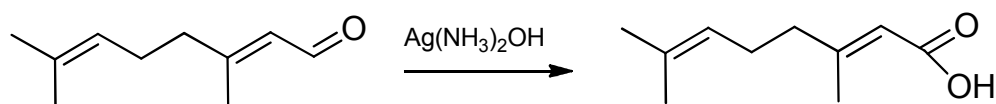




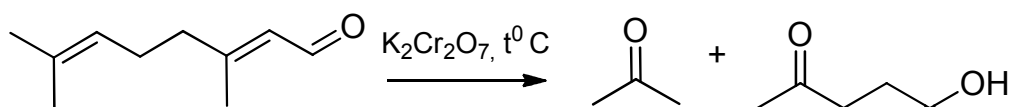
б)



(E)-3,7-диметилокта-2,6-диеналь оксим 3,7-диметилокта-2,6-диеналя

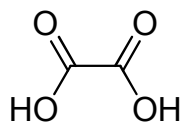


(E)-3,7-диметилокта-2,6-диеновая кислота



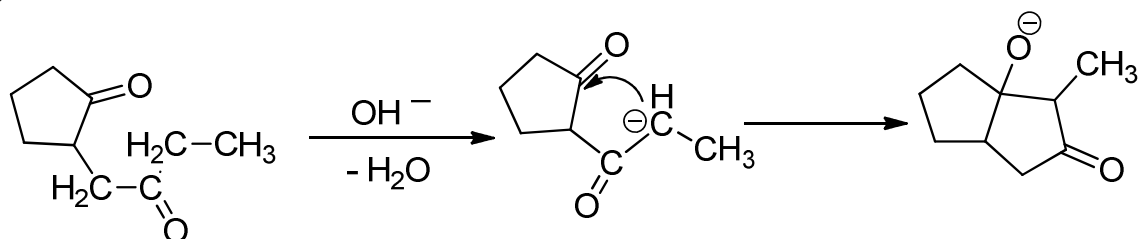
пропанон

4-оксопента-
новая кислота

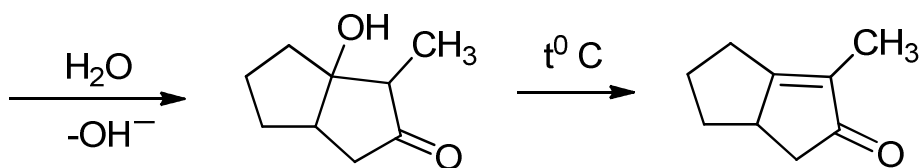


этандиовая
кислота

в)



2-(2-оксобутил)цикло-
пентанон



4,5,6,6а-тетрагидро-3-метил-
пентален-2(1H)-он

г)

