

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

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

**СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ С РЕШЕНИЯМИ. ЧАСТЬ 3**

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

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

Издательство
Томского политехнического университета
Томск 2016

УДК 547(076)

ББК 24.2я73

C208

Сарычева Т. А.

C232 Сборник задач по органической химии. Часть 3. Азотсодержащие соединения/Т. А. Сарычева, Л. В. Тимощенко, В. В., Штрыкова Р.Я., Юсубова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. –102 с.

Сборник задач по органической химии с решениями «Азотсодержащие соединения» предназначен для аудиторной и самостоятельной работы студентов химических специальностей технических и государственных университетов. Представленный задачник является частью учебно-методического комплекса, разрабатываемого кафедрой биотехнологии и органической химии Томского политехнического университета. В каждом домашнем задании от 4-ти до 6-ти типовых задач. Любая задача содержит 25 вариантов, обозначенными буквами алфавита. Таким образом, студент получает индивидуальное задание. Все задачи снабжены решениями. Для каждой типовой задачи приводится подробное решение одного из вариантов, для остальных 24-х вариантов даны ответы. Для сложных задач приведены подробные решения и необходимые комментарии.

УДК 547(076)

ББК 24.2я73

Рецензенты

Доцент Томского государственного университета,

кандидат химических наук

Т.Н. Матвеева

Доцент кафедры химии Сибирского медицинского университета,

кандидат химических наук

И.А. Передерина

© ФГБОУ ВпО НИ ТПУ «Томский политехнический университет», 2016

© Сарычева Т.А., Тимощенко Л.В., Штрыкова В.В., Юсубова Р.Я., 2016

© Оформление. Издательство Томского Политехнического университета, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

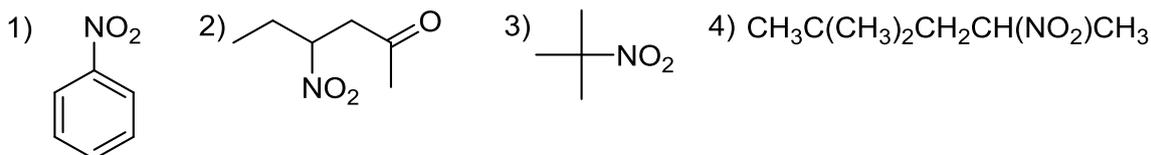
11. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ	4
<i>Номенклатура нитросоединений</i>	4
<i>Химические свойства и реакционная способность нитросоединений</i>	7
<i>Задачи на установление структуры</i>	10
<i>Ответы на раздел «Нитросоединения»</i>	13
12. АМИНОСОЕДИНЕНИЯ	26
<i>Номенклатура аминсоединений</i>	26
<i>Получение аминов</i>	27
<i>Получение аминов и их химические свойства</i>	29
<i>Задачи на установление строения</i>	33
<i>Ответы на раздел «Аминсоединения»</i>	37
13. АЗО- И ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ	50
<i>Номенклатура диазо- и азосоединений</i>	50
<i>Получение солей диазония и их химические свойства</i>	51
<i>Задачи на установление строения</i>	59
<i>Ответы на раздел «Азо- и диазосоединения»</i>	62
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	102

11. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Номенклатура нитросоединений.

11.1 Назовите соединения или составьте структурные формулы по названиям:

а) Назовите следующие соединения:

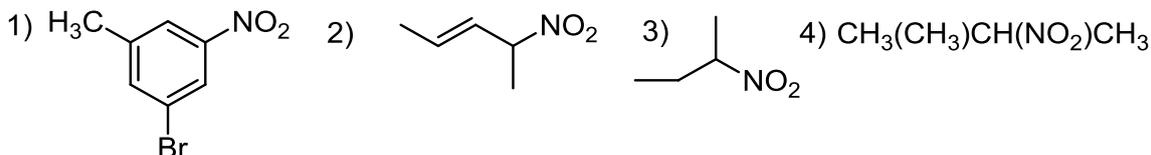


б) Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) 2-нитробутан; 3) 4,4-диметил-2-нитропентан;
2) 3,5-диметил-2-нитрогексан; 4) 4-нитро-2-пентен

в) Напишите структурные формулы нитросоединений состава $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$.

г) Назовите приведенные ниже соединения:



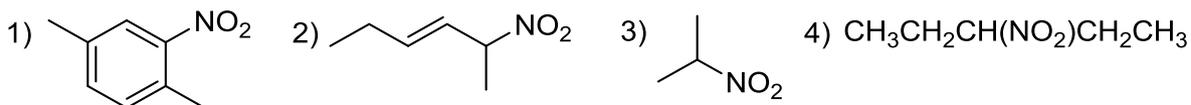
д) Какие из приведенных ниже структур соответствуют первичным, вторичным, и третичным нитросоединениям:

- 1) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$ 3) $\text{O}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$
2) $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2$ 4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

е) Напишите структурные формулы, отвечающие следующим названиям:

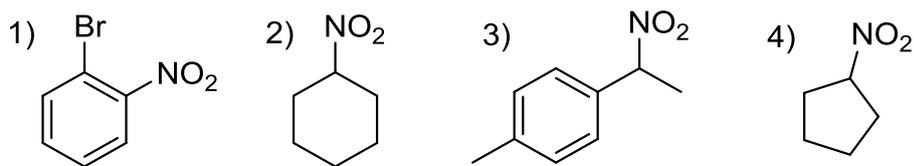
- 1) 2,4-динитрофенол; 3) 3-метил-2-нитропентан;
2) 3,5-динитробензоилхлорид; 4) о-нитробензальдегид

ж) Назовите приведенные ниже соединения:



з) Назовите все возможные изомеры нитрофенола.

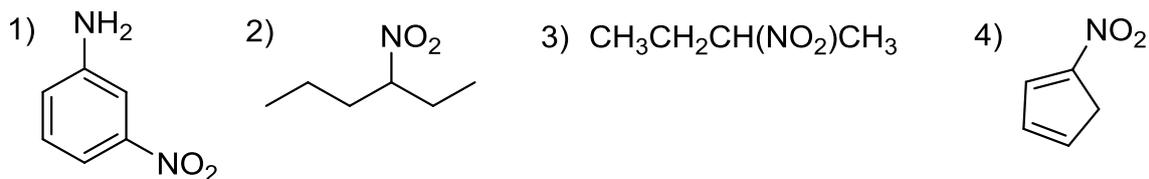
и) Назовите приведенные ниже соединения:



к) Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) 2-нитробутан; 3) нитротолуол;
2) 2-метил-3-нитрогексан; 4) фенилнитрометан

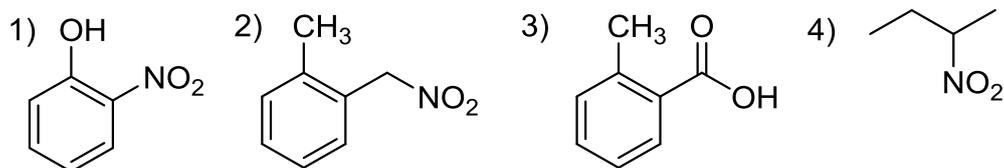
л) Назовите следующие соединения:



м) Напишите структурные формулы, отвечающие следующим названиям:

- 1) 3- нитрогексан; 3) мета-нитрофенол;
2) тетранитрометан; 4) пикриновая кислота

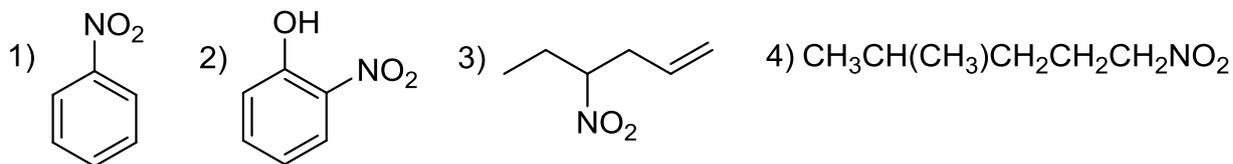
н) Назовите следующие соединения:



о) Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) 1-нитробутан; 3) 2-нитропропионовая кислота;
2) о-нитрофенол; 4) нитроэтилен.

п) Назовите следующие соединения:

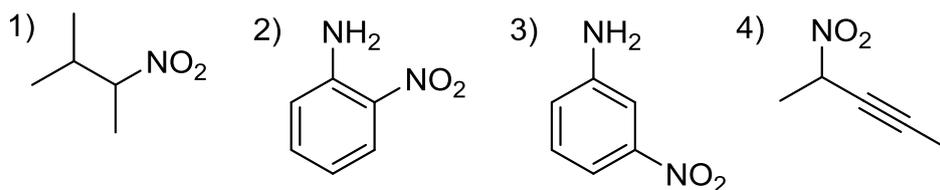


р) Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) 2,4,6-тринитротолуол; 3) тринитроглицерин;
2) фенилнитрометан; 4) 2- нитропропан.

с) Напишите структурные формулы нитросоединений состава $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$

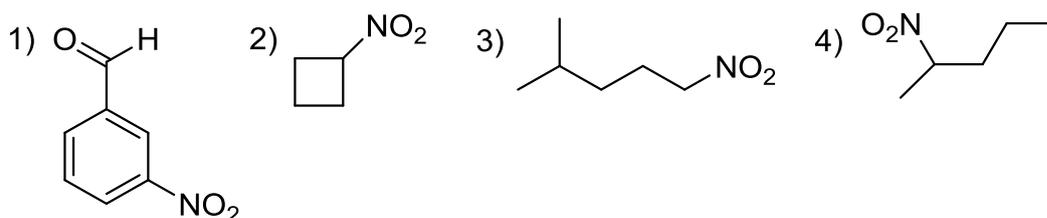
т) Назовите следующие соединения:



у) Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) 2-метил-2-нитробутан; 3) нитроциклогексан;
2) 4-бром-нитробензол; 4) 3-нитропропен.

ф) Назовите следующие соединения:

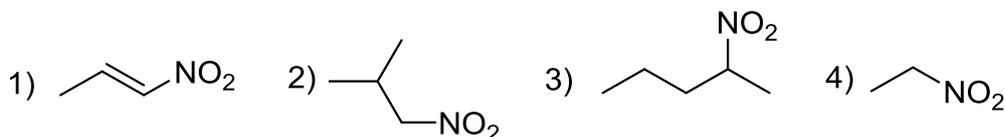


х) Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) орто-нитрофенол; 3) 4-нитробензальдегид;
2) 2-нитрофенол; 4) 2-нитробутан.

ц) Напишите структурные формулы нитросоединений состава $C_6H_{13}NO_2$

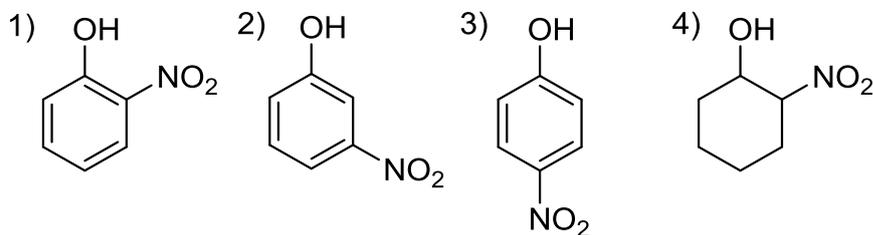
ч) Назовите следующие соединения:



ш) Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) нитроциклопентан; 3) 4-нитробензойная кислота;
2) пара-нитрофенол; 4) 2-метил-нитропропан

щ) Назовите следующие соединения:



э) Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) метилизопропилнитрометан; 3) нитрогексан;
2) 3-нитроанилин; 4) мета-нитроанилин

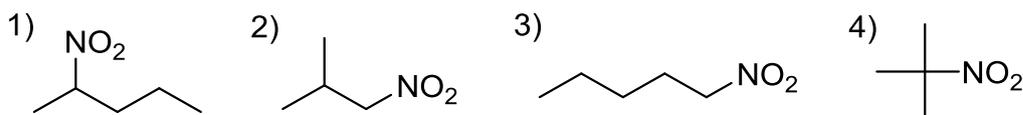
- 1) пропана; 3) 2-метилбутана;
 2) бутана; 4) циклопентана?

Напишите уравнения реакций, укажите условия, назовите полученные соединения.

з) Получите все изомерные нитротолуолы исходя из бензола.

Напишите уравнения реакций, укажите условия, назовите продукты реакций

и) Какие из приведенных соединений будут вступать в реакцию взаимодействия с водным раствором щелочи:



Напишите уравнения реакций, укажите условия, назовите продукты реакций

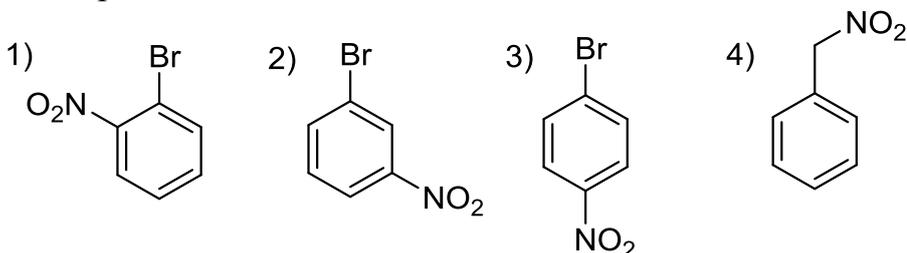
к) Напишите реакцию конденсации нитрометана с формальдегидом, а для полученного соединения реакцию этерификации с азотной кислотой.

л) Для 2-нитробутана напишите реакции со следующими веществами:

- 1) масляным альдегидом; 3) водородом;
 2) азотистой кислотой; 4) едким натром.

м) Какое соединение образуется при последовательном действии на пропилен HBr , AgNO_2 и пропаналь? Напишите реакции и дайте пояснения.

н) Какие из приведенных соединений будут вступать в реакцию взаимодействия с водным раствором щелочи (без катализатора и нагрева)? Напишите реакции и дайте пояснения.



о) Из пропилена получите 1-нитропропан и напишите уравнения реакций восстановления и дегидратации соединения, полученного конденсацией нитропропана с пропаналем. С помощью какой реакции можно отличить 1-нитропропан от 2-нитропропана

п) Из ацетиленда получите 2-нитропропан. Напишите для последнего схему реакции конденсации с масляным альдегидом и реакцию взаимодействия с NaOH. С помощью какой реакции можно отличить 2-нитробутан от 2-метил-2-нитропропана?

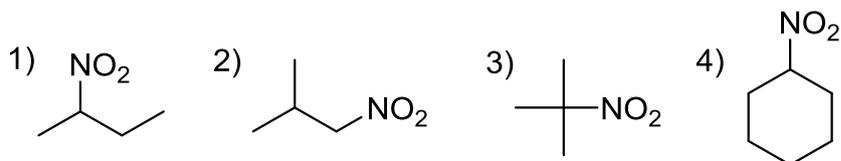
р) Расположите соединения 2,4,6-тринитро-бромбензол, п-бромнитробензол, м-бромнитробензол, бромбензол в ряд по увеличению реакционной способности хлора под действием нуклеофильных реагентов.

с) Какие из приведенных соединений будут реагировать с водным раствором щелочи?

- 1) нитроциклогексан; 3) нитробензол;
2) фенилнитрометан; 4) *n*-динитробензол.

Дайте объяснение и приведите уравнения реакций.

т) Какие из приведенных соединений будут вступать в реакцию с ацетальдегидом?



Напишите соответствующие уравнения реакций.

у) Расположите соединения: 1,3-динитро-4-хлорбензол, *o*-хлорнитробензол, *m*-хлорнитробензол и 1,3-динитро-5-хлорбензол в ряд по увеличению реакционной способности брома под действием нуклеофильных реагентов. Напишите реакцию с самым реакционноспособным соединением.

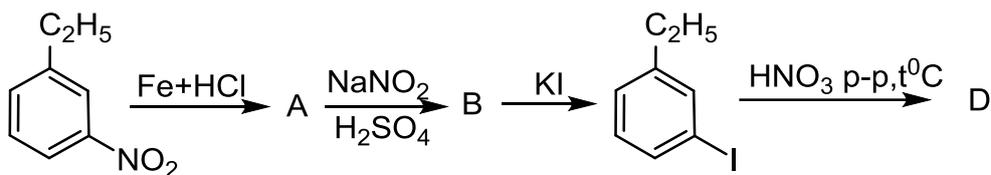
ф) Какое соединение обладает большей кислотностью: а) фенол или *n*-нитрофенол; б) *n*-нитрофенол или *m*-нитрофенол? Ответ обоснуйте.

х) Какое из двух веществ – толуол или хлорбензол – легче нитруется? Объясните почему?

ц) Расположите перечисленные ниже соединения в порядке увеличения скорости их нитрования: *N,N*-диметиланилин; *o*-нитроэтилбензол; *p*-метилбензойная кислота. Напишите соответствующие реакции.

ч) Из пропилена получите 1-нитропропан и напишите уравнения реакций восстановления и дегидратации соединения, полученного конденсацией с пропаналем.

ш) Осуществите следующие превращения и назовите продукт реакции:



щ) Какое соединение образуется при переработке 1,2-дифтор-3,5-динитробензола метилатом натрия.

э) Напишите уравнения реакций:

- 1) пропионового альдегида с нитрометаном;
- 2) бензальдегида с 2-нитропропаном;

ю) Какие вещества образуются при мононитровании:

- 1) ацетанилида; 2) анилина;
- 3) фенола; 4) хлорбензола?

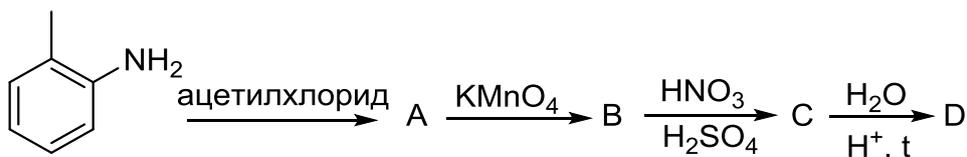
Задачи на установление структуры

11.3.

а) Определите строение соединения состава $C_7H_6O_2NCl$, который при нагревании со щелочью превращается в соединение $C_7H_7O_3N$, при окислении которого образуется соединение $C_7H_5NO_4$, проявляющее кислые свойства. При галогенировании исходного продукта получается только один изомер.

б) Напишите строение соединения состава $C_4H_9O_2N$, которое не взаимодействует с азотистой кислотой, не растворяется в щелочи, а при восстановлении образует вещество состава $C_4H_{11}N$.

в) Расшифруйте следующую схему превращения:



г) Напишите структурную формулу вещества состава $C_7H_7NO_2$, если оно не реагирует с NaOH, при восстановлении, последующем диазотировании и нагревании полученного диазосоединения с водой образуется п-метилфенол.

д) о-Нитротолуол был подвергнут восстановлению действием железа и избытка соляной кислоты. Продукт реакции обрабатывался раствором щелочи, а затем уксусным ангидридом. Напишите схему превращений, назовите конечный продукт.

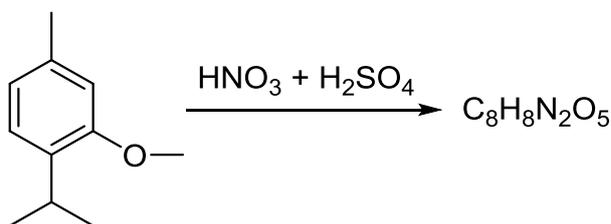
- е) Определите строение соединения, которое при добавлении азотисто-кислого серебра и последующем восстановлении приводит к образованию этиламина. Напишите схему указанных превращений.
- ж) Определите строение вещества состава $C_7H_7NO_2$, хлорирование которого избытком хлора при нагревании приводит к образованию соединения $C_7H_4NO_2Cl_3$, при гидролизе которого образуется п-нитробензойная кислота. Предложите схему синтеза исходного соединения из бензола.
- з) Вещество состава $C_7H_7NO_2$ при окислении дает соединение $C_7H_5NO_4$ кислого характера, при восстановлении, последующем диазотировании и нагревании с KCl в присутствии Cu_2Cl_2 получается о-хлортолуол. Какова структурная формула вещества $C_7H_7NO_2$?
- и) Напишите структурную формулу вещества, для которого путем анализа была установлена эмпирическая формула $C_4H_9O_2N$. Указанное вещество при восстановлении дает продукт, растворимый в соляной кислоте и способный вступать в реакцию с уксусным ангидридом с образованием N-изобутилацетамида.
- к) Какова структура соединения состава $C_7H_6N_2O_4$, которое: 1) при нитровании в присутствии серной кислоты дает один продукт; 2) при окислении образует кислоту $C_7H_4N_2O_6$, которое при нагревании с щелочью образует соединение $C_6H_4N_2O_4$. Последнее при восстановлении сульфитом натрия превращается в м-нитроанилин.
- л) Напишите формулу строения вещества молекулярной формулы $C_7H_7NO_2$, которое не взаимодействует с водным раствором щелочи, при окислении превращается в вещество $C_7H_5NO_4$, а при монохлорировании исходного соединения образуется только один трехзамещенный изомер.
- м) Какова структура соединения состава $C_8H_9NO_2$, которое получено из ароматического углеводорода в условиях нитрования по Коновалову и отвечает следующим свойствам: 1) обладает оптической активностью; 2) при взаимодействии с азотистой кислотой дает раствор сине-зеленого цвета; 3) растворяется в щелочах
- н) Какова структура соединения состава $C_4H_9NO_2$, которое при взаимодействии с ацетальдегидом образует продукт $C_6H_{13}NO_3$ при дегидратации последнего образуется 3-нитро-4-метил-2-пентен?
- о) Метилбензол был обработан смесью азотной и серной кислот, полученный продукт был подвергнут действию олова и соляной кислоты. Далее, выделенный при действии щелочи продукт, был обработан экви-

молярным количеством бензоилхлорида. Напишите схему указанных превращений. Назовите полученный в результате реакций продукт.

п) Соединение $C_7H_6N_2O_4$ при окислении дает динитробензойную кислоту, при бромировании в присутствии катализатора образует одно монобромпроизводное. Напишите возможные структурные формулы соединения $C_7H_6N_2O_4$

р) При дегидратации продукта, образованного в результате конденсации нитросоединения с карбонильным соединением, был получен 2-метил-3-нитро-3-пентен. Установите строение исходных соединений и напишите реакцию конденсации, укажите условия.

с) Установите строение продукта реакции и назовите его:



т) Какова структура соединения состава $C_4H_9NO_2$, которое обладает оптической активностью, не взаимодействует с азотистой кислотой, а при восстановлении образует вещество состава $C_4H_{11}N$?

у) Вещество, молекулярная формула которого C_7H_7Cl , было обработано смесью азотной и серной кислот, в качестве главного продукта была получена смесь двух изомерных нитросоединений, дающих при окислении о- и п-нитробензойные кислоты. Установите строение исходного соединения. Напишите схему указанных превращений. Назовите все соединений участвующие в превращениях.

ф) Вещество состава C_9H_{12} нитруется разбавленной азотной кислотой с образованием $C_9H_{11}NO_2$ и окисляется $KMnO_4$ до $C_7H_6O_2$, восстановление нитропродукта приводит к образованию соединения, которое легко растворяется в щелочах. Каково возможное строение исходного соединения?

х) Определите строение вещества состава $C_7H_6O_2NCl$ с резким раздражающим запахом, которое при кипячении с водным раствором щелочи превращается в спирт $C_7H_7O_3N$, а при окислении – в п-нитробензойную кислоту. Получите это вещество любым способом.

ц) Напишите структурные формулы изомерных соединений состава $C_8H_9NO_2$, одно из которых не вступает в реакцию с водным раствором щелочи, и при окислении образует о-нитробензойную кислоту, а другое

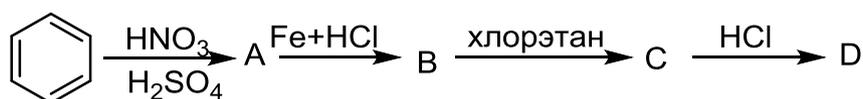
в результате взаимодействия с пропаналем превращается в соответствующий нитроспирт. Каково строение исходных изомеров? Напишите схемы указанных превращений.

ч) Какова структура соединения состава $C_6H_4N_2O_4$, которое при нагревании с аммиаком дает продукт $C_6H_6N_2O_2$, образующий при моногалогенировании только один изомер. Напишите все уравнения реакций.

ш) Вещество состава $C_8H_9NO_2$ не реагирует с водным раствором щелочи, а при бромировании в присутствии катализатора дает только одно монобромпроизводное. Какова структура исходного соединения?

щ) Вещество состава $C_7H_6ClNO_2$ не реагирует в обычных условиях ни со щелочью, ни с аммиаком, при окислении дает продукт, растворяющийся в соде. Какова структура исходного соединения.

э) Осуществите следующие превращения и назовите все полученные соединения

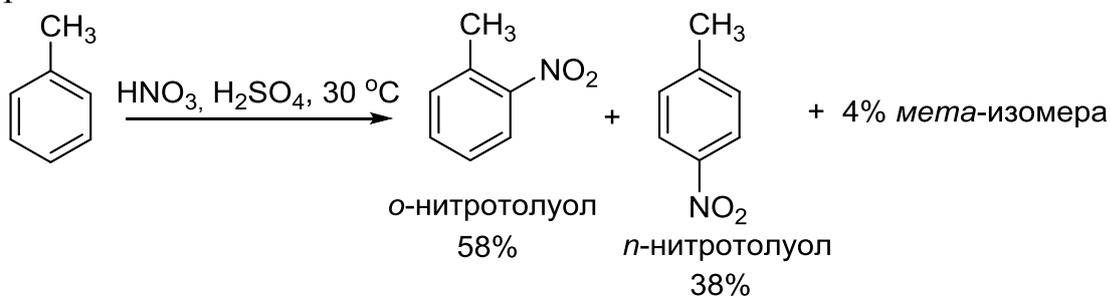


ю) Вещество состава $C_6H_4N_2O_4$ при нагревании с раствором метилата натрия дает продукт $C_7H_7O_3N$, который при моногалогенировании дает только один изомер. Определите строение исходного вещества и напишите все реакции.

Ответы на раздел «Нитросоединения»

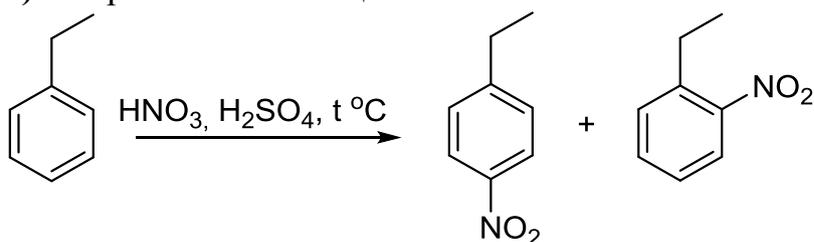
Химические свойства и реакционная способность нитросоединений.

Алкилбензолы нитруются смесью азотной и серной кислот. Вследствие электрондонорного эффекта алкильной группы алкилбензолы более реакционноспособны, чем бензол, и из трех возможных продуктов в значительных количествах образуются только два : орто- и пара- изомеры.

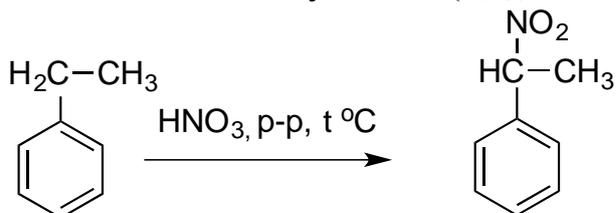


11.2.

а) Нитрование в кольцо:



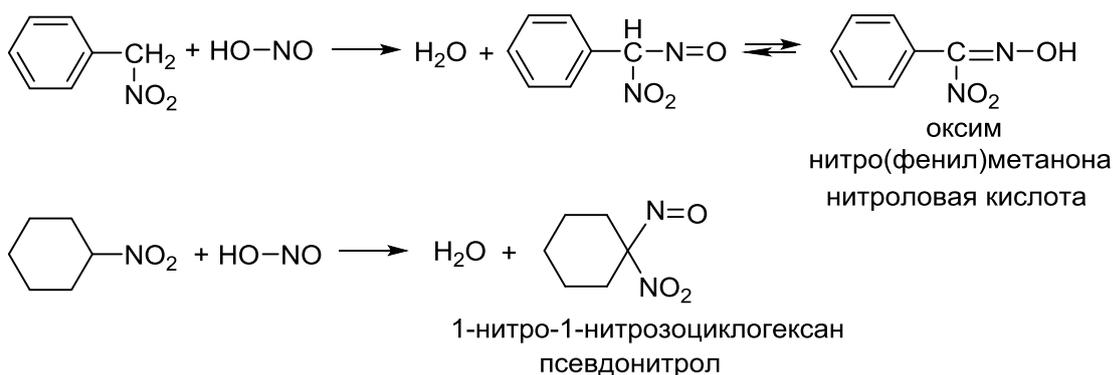
Нитрование в боковую цепь (приведите механизм радикального замещения в боковую цепь (S_R)):



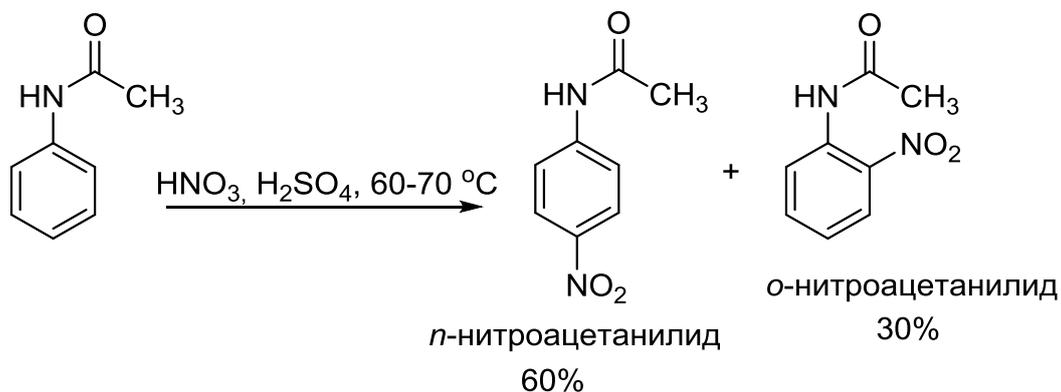
б) Активность атома водорода расположенного у атома углерода, непосредственно связанного с нитрогруппой (СН-кислотность) позволяет первичным и вторичным нитросоединениям вступать в реакции с азотистой кислотой. Таким образом, первичные и вторичные нитросоединения, реагируя с азотистой кислотой, приводят к образованию нитроловых кислот и псевдонитролов соответственно.

Щелочные соли нитроловых кислот в растворе имеют красный цвет. Псевдонитролы в растворах окрашены в синий или зеленовато-синий цвет.

Из соединений представленного ряда в реакцию с азотистой кислотой будут вступать нитрофенилметан (первичное нитросоединение) и нитроциклогексан (вторичное нитросоединение)

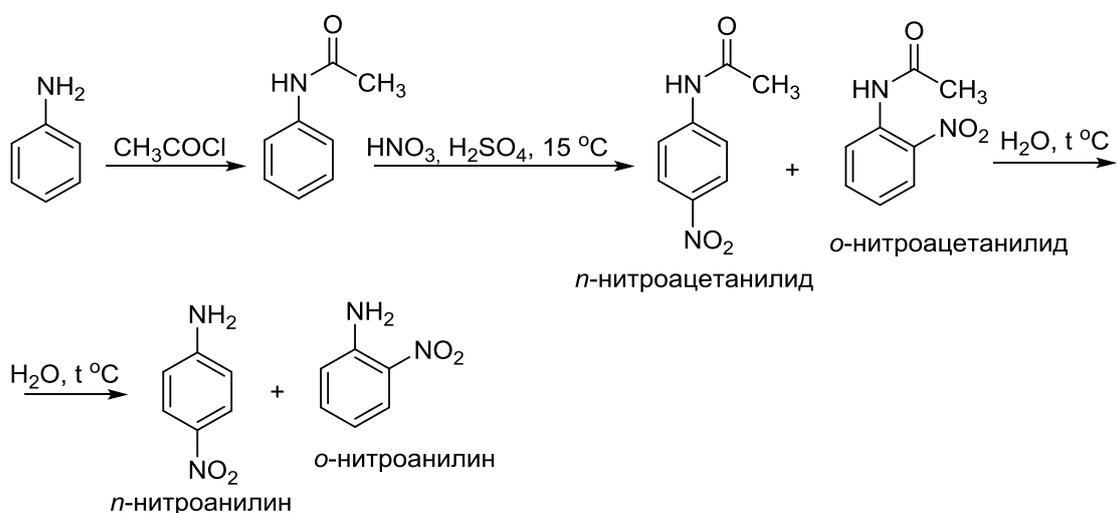


В)
1)

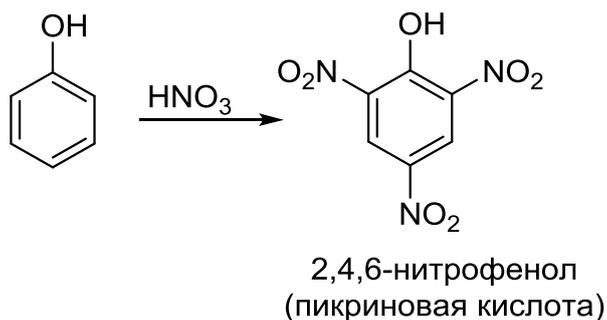


2) Азотная кислота является не только нитрующим агентом, но также окислителем, поэтому при нитровании свободного амина происходит образование большого количества смолообразных продуктов окисления. Полученная реакционная масса содержит 2/3 мета- и 1/3 пара-замещенных продуктов окисления.

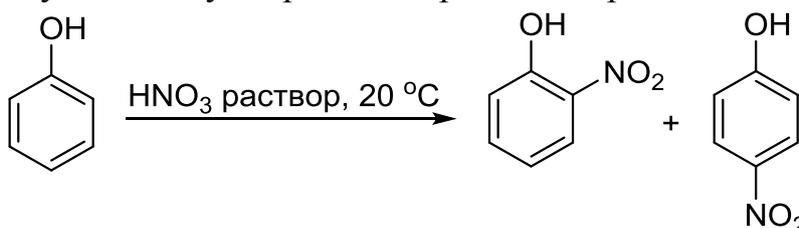
Ацелирование (защита аминогруппы) снижает реакционную способность кольца, и нитрование протекает строго в соответствии с *орто*-, *пара*-ориентацией



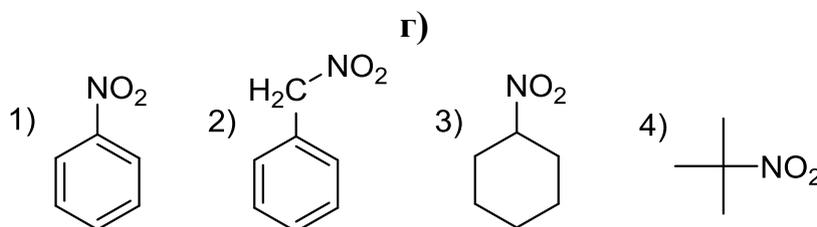
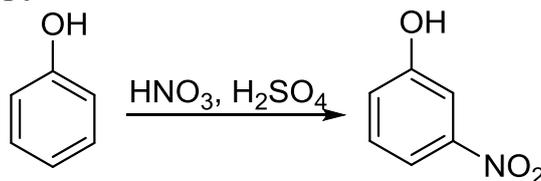
3) Фенол, при действии концентрированной HNO_3 , превращается в 2,4,6-тринитрофенол (пикриновую кислоту), нитрование сопровождается заметным окислением.



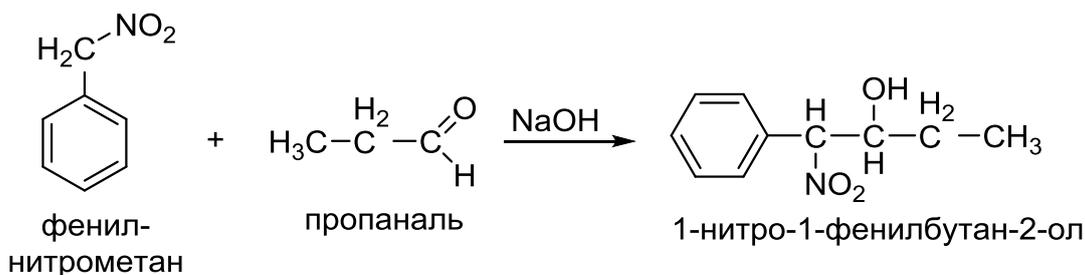
Для получения мононитрофенолов необходимо использовать разбавленную азотную кислоту и проводить реакцию при низкой температуре.



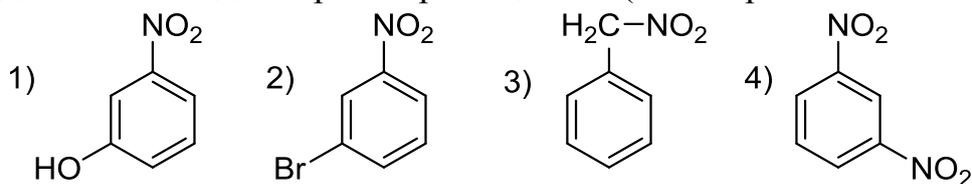
4) Нитрогруппа, входящая в состав нитробензола является ориентантом 2 рода, т.е. ориентирует в мета-положение:



Первичные и вторичные нитросоединения конденсируются в присутствии щелочей с альдегидами, образуя нитроспирты (нуклеофильное присоединение по карбонильной группе). Таким образом, единственным соединением, которое может участвовать в конденсации с пропаналь является фенил-нитрометан.

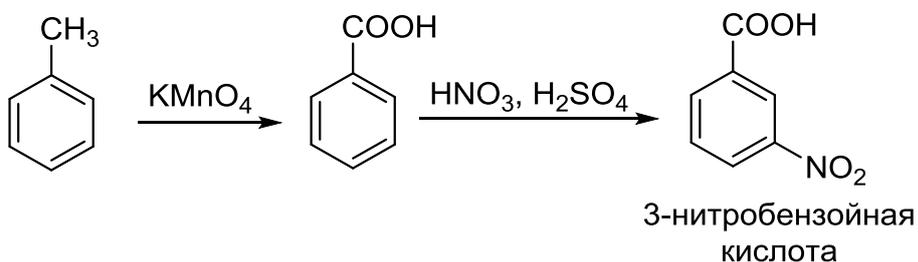
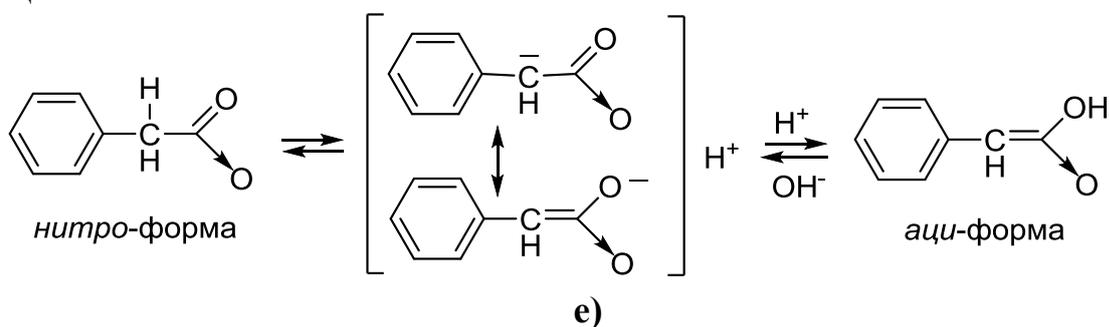


д) Какие из приведенных соединений будут вступать в реакцию взаимодействия с водным раствором щелочи (без нагрева и катализатора)?

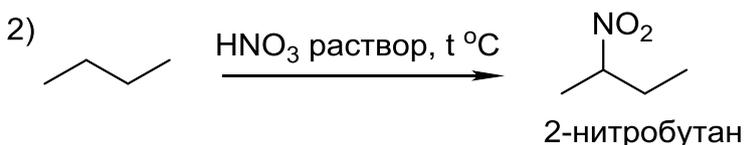
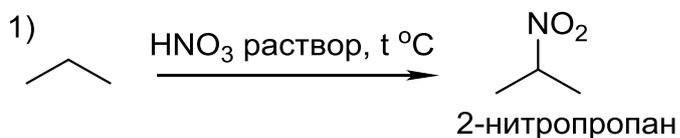


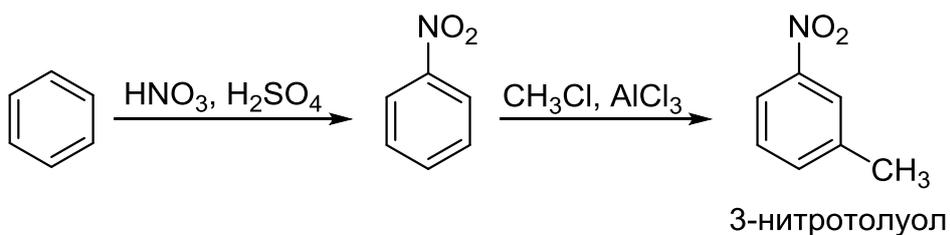
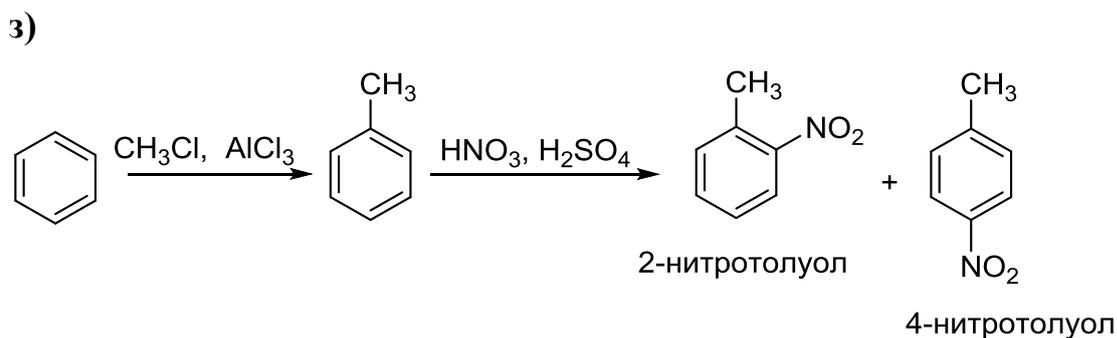
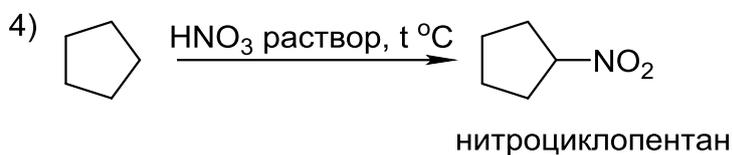
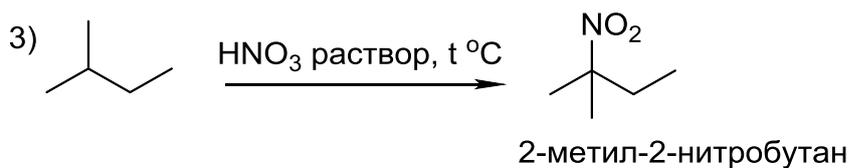
Первичные и вторичные нитросоединения растворимы в щелочах с образованием солей, т.е. проявляют свойства сопряженных СН- кислот. В щелочной среде нитросоединения перегруппировываются в соли аци-нитроформы.

Из предложенного ряда нитробензил будет вступать в реакцию с щелочами:



ж) Нитрование по Коновалову проводят разбавленной азотной кислотой при нагревании. Температура, при которой проходит реакция зависит от длины цепи.

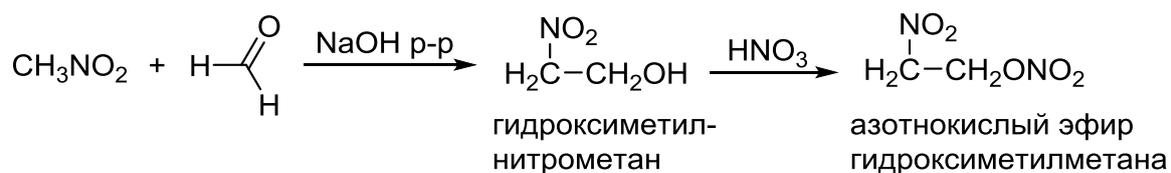




и) В реакцию с водным раствором щелочи будут вступать первичные и вторичные нитросоединения – 2-нитропентан; 2-метилпропан; 1-нитропентан (См. объяснение в решении задания Д.)

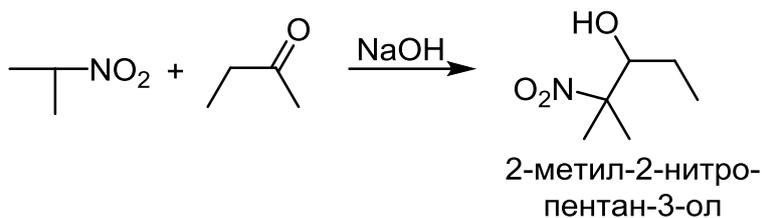
Уравнения реакции написать самостоятельно.

к)



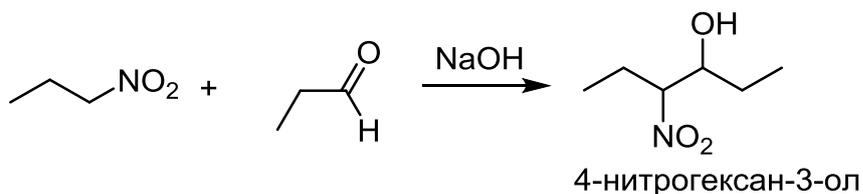
л) 2-Нитробутан является вторичным нитросоединением, поэтому оно будет реагировать со всеми перечисленными в условии задачи реагентами. Уравнения реакции напишите самостоятельно.

м)

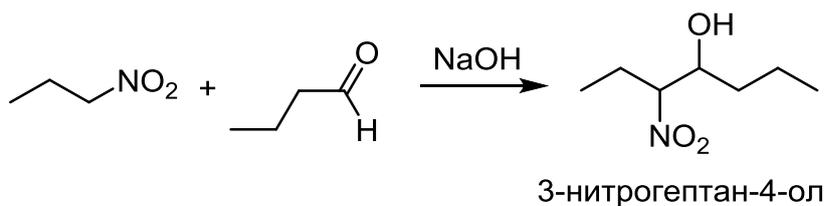


н) Соединение 4) – фенилнитрометан будет растворяться в щелочи (см. объяснение к заданию Д.). Напишите уравнение реакции.

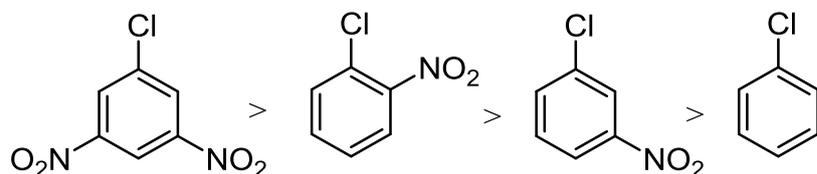
о)



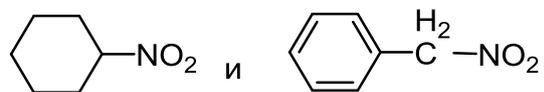
п)



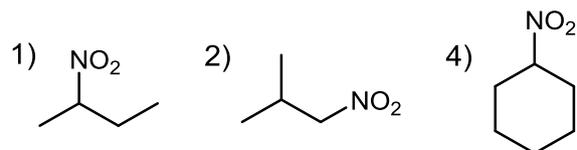
р)



с) В реакцию с щелочью будут вступать соединения: нитроциклогексан и фенилнитрометан

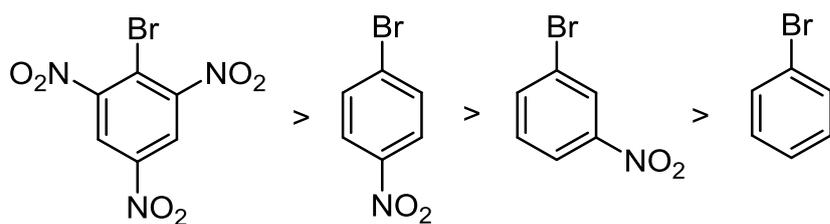


т) В реакцию с ацетальдегидом будут вступать следующие соединения



Напишите реакции взаимодействия самостоятельно.

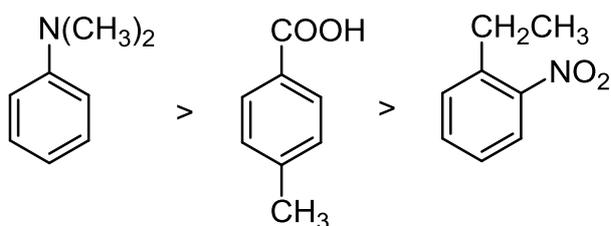
у)



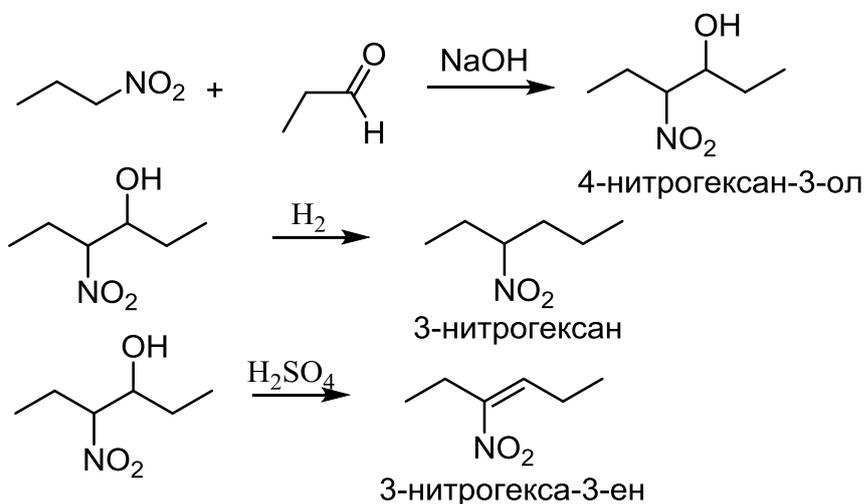
ф) Среди предложенных пар соединений *n*-нитрофенол проявляет большую кислотность. Объяснение данному факту предложите самостоятельно. Предложите соответствующую реакцию подтверждающую проявление кислотности *n*-нитрофенола.

х) Хлорбензол будет подвергаться нитрованию легче, чем толуол. Дайте объяснение свойству хлорбензола самостоятельно. Предложите соответствующую реакцию.

ц)



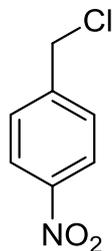
ч)



Задачи на установление структуры.

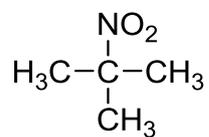
11.3.

а)



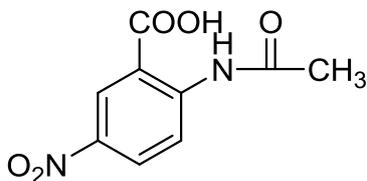
1-(хлорметил)-4-нитробензол

б)



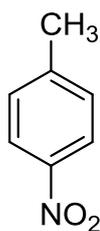
2-нитро-2-метилпропан

в)



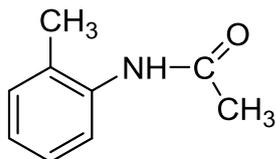
2-ацетамид-5-нитробензойная кислота

г)



1-метил-4-нитробензол

д)



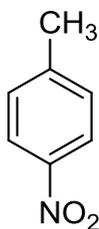
N-(о-толил)ацетамид

е)



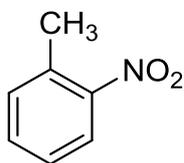
Бромистый этил

ж)



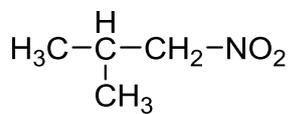
1-метил-4-нитробензол

з)



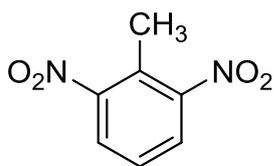
о-нитротолуол

и)



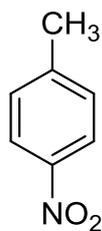
2-метил-нитропропан

к)



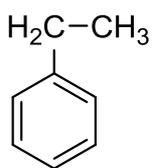
2,6-динитротолуол

л)



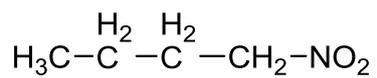
о-нитротолуол

м)



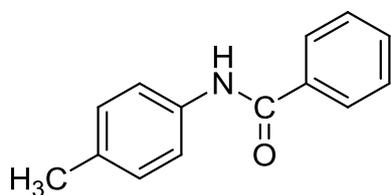
этилбензол

н)



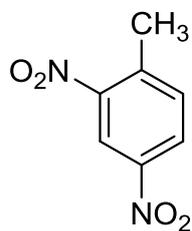
n-Нитробутан

о)



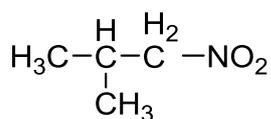
N-(*p*-толил)бензамид

п)

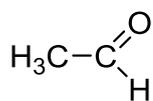


2,4-динитротолуол

р)

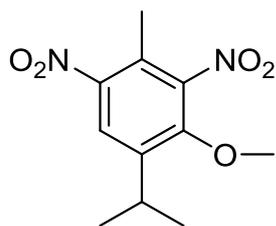


2-метил-1-нитропропан



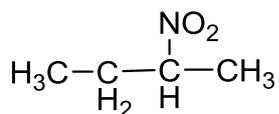
уксусный альдегид

с)



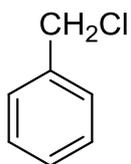
1-изопропил-2-метокси-4-метил-
-3,5-динитробензол

т)



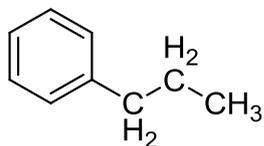
2-нитробутан

у)



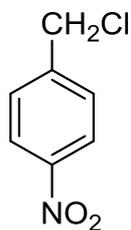
бензилхлорид

ф)



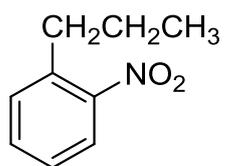
пропилбензол

х)

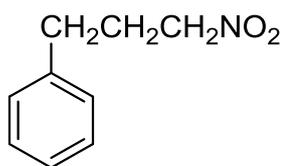


4-нитро-бензилхлорид

ц)

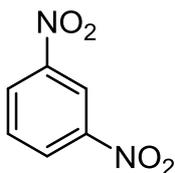


1-нитро-2-пропилбензол

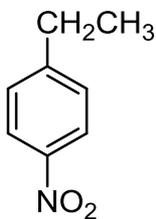


1-нитро-3-фенилпропан

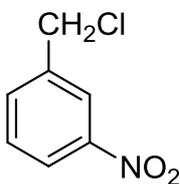
ч)



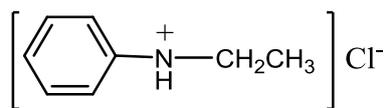
ш)



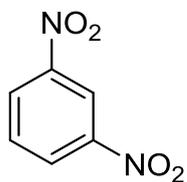
щ)



э)



ю)



1,3-динитробензол

12. АМИНОСОЕДИНЕНИЯ

Номенклатура аминосоединений

12.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) 4-метиланилин, этиламмонийгидросульфат
- б) диметилфениламин; 3-циклогексилбутан-1-амин
- в) *N,N*-диметиланилин; 4-аминобутановая кислота
- г) 2,3-диметиланилин; тетраметиламмониййодид
- д) фениламмонийбромид; циклогексиламин
- е) 2-пентанамин; анилинийформиат
- ж) диэтиламмонийгидросульфат, *n*-толуидин
- з) *n*-толиламмонийхлорид; гидроксид тетраэтиламмония
- и) метанамин, сульфаниловая кислота
- к) *втор*-бутиламин; 2-*N,N*-диметиламинобензойная кислота
- л) бензилпропиламин, *m*-анизидин
- м) пропиламмонийгидросульфат; 4-нитроанилин
- н) хлористый бензиламмоний; *N*-метил-*N*-изопропиланилин
- о) бромид триметиламмония; 2-аминоэтанол
- п) 4-метилпентан-1-амин; бензидин
- р) анилин; гексан-1,6-диамин
- с) *n*-метоксианилин; тетраметиламмоний хлорид
- т) *n*-анизидин; нитрат триметиламмония
- у) *N*-метилпропиламин; 1-нафтиламин
- ф) бромид *o*-броманилина; триметиламин
- х) *o*-этоксанилин; диметилэтил-*трет*-бутиламмонийхлорид
- ц) 4,4'-динитродифениламин; хлорид диметиламмония
- ч) сульфат пропиламмония; этилендиамин
- ш) *n*-нитрозоанилин; бутиламмонийбромид
- щ) 2,4,6-триброманилин; гидроксид тетраметиламмония

- э) 2-метиламиноэтанол; анилинийхлорид
- ю) *m*-метоксианилин; 2-метилпентан-1,5-диамин

Получение аминов

12.2. Исходя из перечисленных ниже органических соединений, синтезируйте первичные амины: а) с тем же числом атомов углерода в молекуле; б) с уменьшенным на один числом атомов углерода в молекуле; в) с увеличенным на один числом атомов углерода в молекуле:

- а) аллилбромид
- б) бутиловый спирт
- в) винилбензол
- г) толуол
- д) этилен
- е) пропин
- ж) аллиловый спирт
- з) бензилхлорид
- и) *n*-нитробензойная кислота
- к) изоамиловый спирт
- л) бромциклогексилметан
- м) пропаналь
- н) 1-иодбутан
- о) 1-пентен
- п) изобутиловый спирт
- р) этилбензол
- с) *n*-метоксибензилбромид
- т) *m*-нитроэтилбензол
- у) 2-метилпропан
- ф) бензиловый спирт
- х) *o*-бромэтилбензол

- ц) 3-метил-1-бутен
- ч) пропановая кислота
- ш) 2-хлорпентан
- щ) ацетилен
- э) 2-бутанол
- ю) *n*-хлорфенилуксусная кислота

12.3. Одним из классических синтезов препаративной органической химии является получение чистых первичных аминов из фталимида (синтез Габриэля , 1887 г.). Какие особенности электронного строения фталимида обеспечивают возможность осуществления этого синтеза?

Синтезируйте по Габриэлю следующие амины:

- а) циклогексиламин
- б) изопропиламин
- в) пентиламин
- г) бензиламин
- д) этанамин
- е) метанамин
- ж) 2-бутанамин
- з) циклопентиламин
- и) 1-пропанамин
- к) аллиламин
- л) изобутиламин
- м) пропиламин
- н) бутиламин
- о) изопентиламин
- п) 3-пентанамин
- р) гексиламин
- с) 4-метилциклогексиламин
- т) этиламин
- у) *втор*-бутиламин

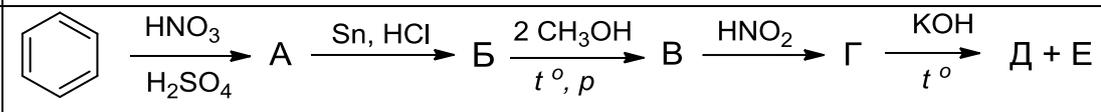
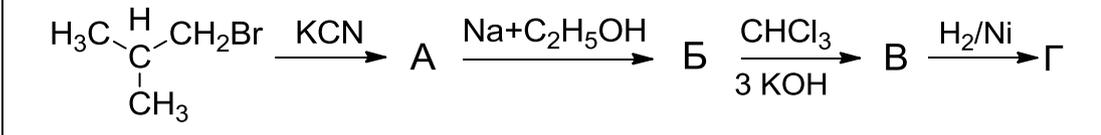
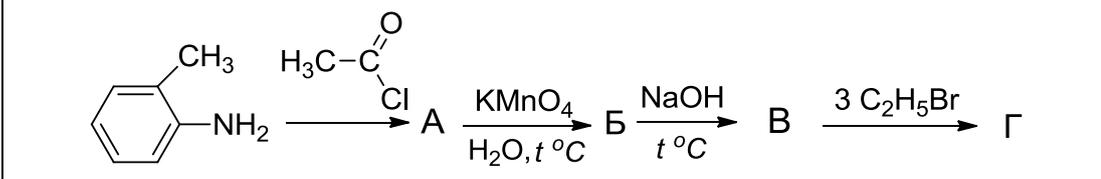
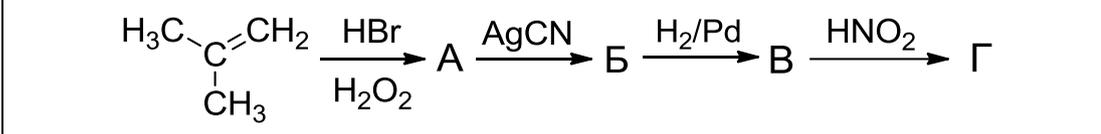
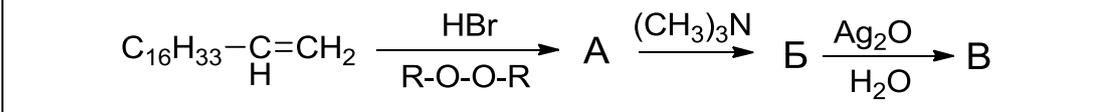
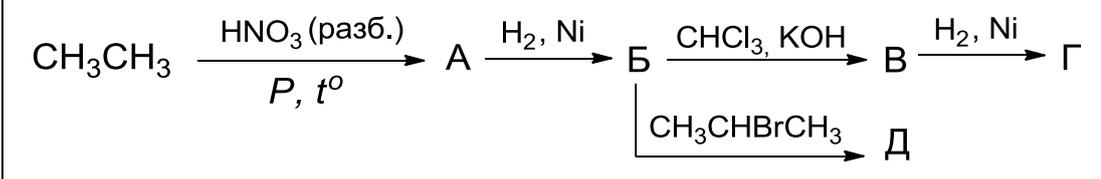
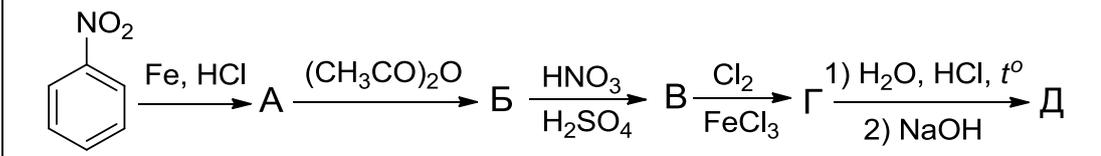
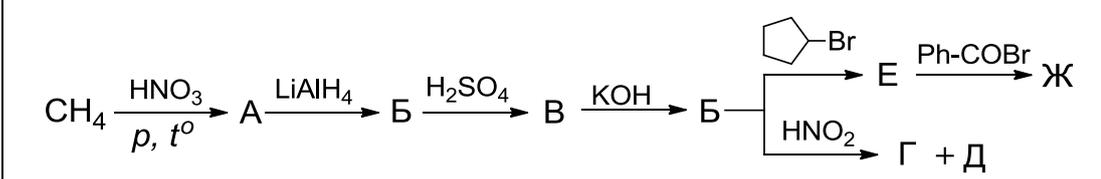
- ф) бензиламин
- х) 2-пропанамин
- ц) метиламин
- ч) 2-фенил-1-этанамин
- ш) циклобутиламин
- щ) циклопропиламин
- э) 2-пентанамин
- ю) изогексиламин

Получение аминов и их химические свойства

12.4. Осуществите синтезы следующих соединений с использованием аминов и их химических превращений:

а)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{KMnO}_4} \text{A} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{Б} \xrightarrow{t^\circ} \text{В} \xrightarrow{\text{NaOBr}} \text{Г} \xrightarrow[t^\circ]{2 \text{CH}_3\text{OH}} \text{Д}$
б)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \text{A} \xrightarrow[-\text{NH}_4\text{Cl}]{2\text{NH}_3} \text{Б} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{Br}} \text{В} \xrightarrow{\text{HNO}_2} \text{Г}$
в)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{HBr}} \text{A} \begin{cases} \xrightarrow{\text{NaCN}} \text{Б} \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Ni}} \text{Г} \\ \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{В} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{Cl}} \text{Д} \xrightarrow{\text{HNO}_2} \text{Е} \end{cases}$
г)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br} \xrightarrow{\text{KCN}} \text{A} \xrightarrow{2 \text{H}_2(\text{Pt})} \text{Б} \xrightarrow[\text{NaOH}]{\text{CHCl}_3} \text{В} \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Ni}} \text{Г}$
д)	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[\text{FeCl}_3]{\text{Cl}_2} \text{A} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2(\text{Pd})]{\text{NaOH}, t^\circ} \text{В} \xrightarrow{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}} \text{Г} \xrightarrow{\text{H}_2(\text{Pd})} \text{Д}$ <p style="text-align: center;">п-изомер</p>

e)	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{Br} \xrightarrow{\text{KCN}} \text{A} \xrightarrow{4\text{H}} \text{Б} \xrightarrow[\text{NaOH}]{\text{CHCl}_3} \text{В} \xrightarrow{4\text{H}} \text{Г}$ $\text{Б} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}} \text{D}$
ж)	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3} \text{A} \xrightarrow[\text{нагревание}]{(\text{NH}_4)_2\text{S}} \text{Б} \xrightarrow{2 \text{CH}_3\text{Cl}} \text{В} \xrightarrow{\text{HNO}_2} \text{Г}$
з)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{CH}_3\text{Cl}} \text{A} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{B} \xrightarrow{2 \text{NH}_3} \text{C} \xrightarrow[-2 \text{H}_2\text{O}]{t^\circ} \text{D} \xrightarrow{2 \text{NaOBr}} \text{E}$
и)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{HNO}_2} \text{A} \xrightarrow[t^\circ]{\text{H}^+} \text{Б} \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{В} \xrightarrow{2 \text{KCN}} \text{Г} \xrightarrow{\text{H}_2 (\text{Ni})} \text{Д}$
к)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{KMnO}_4} \text{A} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{Б} \xrightarrow{t^\circ} \text{В} \xrightarrow{\text{NaOBr}} \text{Г} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{Cl}} \text{Д}$ $\text{Б} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{E}$
л)	$\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu} \text{A} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{Б} \xrightarrow{\text{HNO}_2} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{C}_6\text{H}_6} \text{Г} \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \text{Д} \xrightarrow[\text{Na}]{\text{A}} \text{E}$
м)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{HBr}, \text{H}_2\text{O}_2} \text{A} \xrightarrow{\text{KCN}} \text{Б} \xrightarrow{2 \text{H}_2, \text{Pd}} \text{С} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{Cl}} \text{D}$
н)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}} \text{A} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}} \text{Б} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}} \text{В} \xrightarrow[\text{HOH}]{\text{Ag}_2\text{O}} \text{Г}$
о)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{\text{NH}_3, t^\circ} \text{A} \xrightarrow{\text{NaOBr}} \text{Б} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{Cl}} \text{В}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \xrightarrow{\text{PCl}_3} \text{Г} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2} \text{Д} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{E}$
п)	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}} \text{A} \xrightarrow{\text{Na}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{Б} \xrightarrow{\text{HNO}_2} \text{В}$

p)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{A} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{t^\circ\text{C}} \text{Б} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{\text{P}_2\text{O}_5, t^\circ\text{C}} \text{В} \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Ni}} \text{Г} \xrightarrow{2\text{CH}_3\text{Br}} \text{Д}$
c)	 $\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3} \text{A} \xrightarrow{\text{Sn, HCl}} \text{Б} \xrightarrow[t^\circ, p]{2\text{CH}_3\text{OH}} \text{В} \xrightarrow{\text{HNO}_2} \text{Г} \xrightarrow[t^\circ]{\text{KOH}} \text{Д} + \text{Е}$
т)	 $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow{\text{KCN}} \text{A} \xrightarrow{\text{Na}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{Б} \xrightarrow[3\text{KOH}]{\text{CHCl}_3} \text{В} \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Ni}} \text{Г}$
y)	 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}} \text{A} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}, t^\circ\text{C}]{\text{KMnO}_4} \text{Б} \xrightarrow[t^\circ\text{C}]{\text{NaOH}} \text{В} \xrightarrow{3\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} \text{Г}$
ф)	 $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{HBr}} \text{A} \xrightarrow{\text{AgCN}} \text{Б} \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Pd}} \text{В} \xrightarrow{\text{HNO}_2} \text{Г}$
x)	 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{R-O-O-R}]{\text{HBr}} \text{A} \xrightarrow{(\text{CH}_3)_3\text{N}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Ag}_2\text{O}} \text{В}$
и)	 $\text{CH}_3\text{CH}_3 \xrightarrow[P, t^\circ]{\text{HNO}_3 \text{ (разб.)}} \text{A} \xrightarrow{\text{H}_2, \text{Ni}} \text{Б} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3]{\text{CHCl}_3, \text{KOH}} \text{В} \xrightarrow{\text{H}_2, \text{Ni}} \text{Г}$
ч)	 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{Fe, HCl}} \text{A} \xrightarrow{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3} \text{В} \xrightarrow[\text{FeCl}_3]{\text{Cl}_2} \text{Г} \xrightarrow[2) \text{NaOH}]{1) \text{H}_2\text{O, HCl, } t^\circ} \text{Д}$
ш)	 $\text{CH}_4 \xrightarrow[p, t^\circ]{\text{HNO}_3} \text{A} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{Б} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{В} \xrightarrow{\text{KOH}} \text{Б} \begin{cases} \xrightarrow{\text{Cyclopentane-Br}} \text{Е} \xrightarrow{\text{Ph-COBr}} \text{Ж} \\ \xrightarrow{\text{HNO}_2} \text{Г} + \text{Д} \end{cases}$
щ)	 $\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3} \text{A} \xrightarrow[\text{нагревание}]{\text{SnCl}_2, \text{HCl}} \text{Б} \begin{cases} \xrightarrow[t^\circ, p]{2\text{CH}_3\text{OH}} \text{В} \xrightarrow{\text{HNO}_2} \text{Г} \\ \xrightarrow{3\text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}} \text{Д} \end{cases}$

э)	
ю)	

12.5. Сравните по основности приведенные ниже соединения. Расположите соединения в порядке увеличения основных свойств и объясните ваш выбор. Для самого сильного основания приведите реакцию с серной или соляной кислотой, назовите продукты реакции.

- а) анилин, метиламин, диметиламин
- б) этиламин, диэтиламин, триэтиламин (газовая фаза)
- в) фениламин, дифениламин, циклогексиламин
- г) анилин, ацетаниlid, бутиламин
- д) этилфениламин, дифениламин, бензоламин
- е) пропиламин, триметиламин, метилэтиламин (газовая фаза)
- ж) *n*-нитроанилин, *n*-метиланилин, анилин
- з) этаноламин, этиламин, диэтиламин
- и) ацетаниlid, *o*-хлоранилин, 2,4-динитроанилин
- к) *N*-метиланилин, *N,N*-диметиланилин, 2,4-диметиланилин
- л) бутиламин, 2-пропиланилин, аммиак
- м) амид уксусной кислоты, изопропиламин, метилпропиламин
- н) фениламин, дифениламин, трифенниламин
- о) *n*-толуидин, бензиламин, метилфениламин
- п) метилциклопентиламин, циклогексиламин, *n*-этиланилин
- р) анилин, циклогексиламин, *n*-нитроанилин
- с) *n*-метоксианилин, *n*-нитроанилин, анилин
- т) 2-хлор-1-этанамиn, 2-фтор-1-этанамиn, этанамиn
- у) аммиак, 2-бутанамиn, фениламин

- ф) пропиламин, 2-хлорпропиламин, 3-хлорпропиламин
- х) бензиламин, дифениламин, аммиак
- ц) анилин, 2,4-динитроанилин, 4-нитроанилин
- ч) аллиламин, аммиак, анилин
- ш) 4-метиланилин, 4-метилциклогексиламин, метифениламин
- щ) диизопропиламин, изопропилфениламин, изопропиламин
- э) метилциклогексиламин, 4-метиланилин, 4-метилциклогексиламин
- ю) пропиламин, амид пропановой кислоты, пропилфениламин

Задачи на установление строения

12.6.

- а) Вещество состава $C_8H_{11}N$ при взаимодействии с азотистой кислотой образует кислородсодержащее вещество $C_8H_{10}O$ и углеводород C_8H_8 , легко обесцвечивающий растворы брома и перманганата калия. При окислении всех этих веществ получается бензойная кислота. Определите структурную формулу $C_8H_{11}N$, учитывая, что оно не содержит асимметрического атома углерода. Напишите уравнения всех перечисленных реакций и назовите образующиеся продукты.
- б) Соединение **A** имеет формулу C_6H_7N и легко растворяется в разбавленной соляной кислоте. При охлаждении этого кислого раствора и добавлении в него сначала раствора нитрита натрия, а затем щелочного раствора β -нафтола образуется вещество красного цвета. При обработке соединения **A** бромной водой выпадает в осадок вещество **B** белого цвета, содержащее 72,9% брома. Назовите вещества **A** и **B** и напишите уравнения всех реакций.
- в) Установите строение вещества состава $C_5H_{13}N$, которое при действии азотистой кислоты превращается в соединение $C_5H_{12}O$. Последнее при окислении дает триметилуксусную кислоту. Напишите уравнения всех реакций. Исходное соединение получите из неопентана.
- г) При действии азотистой кислоты на амин состава $C_6H_{15}N$ выделяется азот и образуются спирт и алкен. Озонолиз алкена приводит к образованию уксусного альдегида и бутанона. Установите структуры амина, спирта и алкена. Приведите уравнения всех реакций.
- д) Вещество состава $C_8H_{11}N$ взаимодействует с серной кислотой с образованием двух разных солей. При обработке $C_8H_{11}N$ азотистой кислотой

оно превращается в соединение $C_8H_{10}O$, а в результате окисления дает терефталевую (*n*-бензолдикарбоновую) кислоту. Назовите исходное вещество и приведите уравнения всех реакций.

е) Установите строение соединения состава $C_9H_6Cl_3NO$, если оно не реагирует с кислотами, а при нагревании с водным раствором щёлочи образует смесь ацетата натрия и *n*-аминобензоата натрия. Установите строение исходного соединения и напишите уравнения перечисленных реакций.

ж) Соединение молекулярной формулы $C_8H_{11}N$, взаимодействуя с азотистой кислотой образует кислородсодержащее производное $C_8H_{10}O$, которое при окислении дает бензолдикарбоновую кислоту, имид которой используют для синтеза аминов по Габриэлю. Приведите уравнения всех реакций и получите бутиламин по Габриэлю.

з) Определите структурную формулу соединения $C_8H_8N_2O_3$, которое не дает солей с кислотами, а при восстановлении и последующем ацетилировании образует диацетильное производное *n*-фенилендиамина. Приведите уравнение происходящих реакций и объясните, почему исходное соединение не образует солей.

и) Вещество состава $C_4H_{11}N$ дает положительную изонитрильную реакцию, с HCl образует твердое вещество, растворимое в воде; реагирует с ацетилхлоридом с образованием соединения не реагирующего с HCl . Исходное соединение $C_4H_{11}N$ взаимодействует с азотистой кислотой с образованием кислородсодержащего вещества, окисляющегося до 2-метилпропановой кислоты. Определите структуру вещества и приведите уравнения реакций.

к) Какое строение имеет соединение состава $C_9H_{10}NOBr$, если оно не образует солей с кислотами, а в результате щелочного гидролиза образует смесь *n*-броманилина и пропаноата натрия. Приведите уравнения всех реакций и синтезируйте исходное соединение из бензола.

л) Диметиламиногруппа ориентирует в *орто*- и *пара*-положения. Однако при нитровании диметиланилина в концентрированной серной кислоте образуется много *мета*-нитродиметиланилина. Дайте объяснение этому явлению. Составьте уравнения реакций.

м) Амин **А** не даёт положительной изонитрильной реакции, при обработке нитритом натрия в кислой среде превращается в соединение **Б**, окрашенное в бледно-жёлтый цвет. Нагревание **Б** в эфире в присутствии HCl приводит к образованию хлорида 3,5-диметил-4-нитрозо-N-

метиланилиния. Какую структуру имеют вещества **А** и **Б**? Напишите уравнения соответствующих реакций.

н) Три изомерных амина (**А**, **Б** и **В**) имеют состав $C_4H_{11}N$. **А** и **Б** с азотистой кислотой образуют изомерные соединения **Г** и **Д** состава $C_4H_{10}O$. **Г** – окисляется до изомасляной кислоты; **Д** – до кетона. **В** – с HNO_2 не реагирует. Напишите схемы превращений и назовите амины **А**, **Б** и **В**.

о) При действии азотистой кислоты на амин состава $C_6H_{15}N$ выделился азот и образовался спирт $C_6H_{14}O$ и алкен C_6H_{12} , который после озонлиза и озонидного расщепления превратился в ацетон. Установите структуру исходного соединения и напишите уравнения происходящих реакций.

п) Из амида алифатической карбоновой кислоты состава $C_7H_{15}NO$ расщеплением по Гофману был получен амин $C_6H_{15}N$, который после обработки его азотистой кислотой дал два изомерных спирта состава $C_6H_{14}O$ и два алкена C_6H_{12} . Один из алкенов при озонлизе дал смесь формальдегида и метилизопропилкетона; второй – ацетон. Установите структуры амида, амина, спиртов и алкенов. Напишите все реакции.

р) Какое строение имеет амин, если при действии на него азотистой кислоты образуются изомерные спирты состава C_3H_8O , пропен и циклопропан. Приведите реакции и объясните образование перечисленных соединений.

с) Соединение молекулярной формулы $C_8H_{11}N$, взаимодействуя с азотистой кислотой образует кислородсодержащее производное $C_8H_{10}O$, которое при окислении превращается в бензолдикарбоновую кислоту с согласованной ориентацией заместителей. Определите строение всех веществ и напишите реакции.

т) Определите строение соединения состава $C_{10}H_{15}N$, образующего с азотистой кислотой соединение $C_{10}H_{14}N_2O$, которое при взаимодействии с едким кали выделяет диэтиламин. Приведите уравнения всех реакций.

у) Установите строение соединения $C_4H_{11}N$, которое: а) реагирует с азотистой кислотой с образованием продукта $C_4H_{10}N_2O$; б) при взаимодействии с избытком метилбромида, а затем с влажным оксидом серебра дает соединение, которое при нагревании превращается в триметиламин, пропилен и воду. Напишите все реакции.

ф) Определите строение соединения состава $C_4H_{11}N$, взаимодействующего с бромоводородом, но не вступающего в реакции с азотистой кислотой и ацетилхлоридом. Приведите синтез исходного соединения.

х) Два изомерных вещества состава $C_8H_{11}N$ имеют следующие свойства. Первое – дает изонитрильную реакцию, с альдегидами образует азометины, образует соли с кислотами, ацилируется, при бромировании образует трибромпроизводное. Второе – не дает изонитрильной реакции, не ацилируется и не образует азометинов, но дает соли с кислотами. Определите структурные формулы изомеров и приведите реакции.

ц) Какова структурная формула соединения состава C_3H_9N , если оно:
а) при растворении в воде дает раствор, окрашивающий бумагу в синий цвет; б) при взаимодействии с нитритом натрия в кислой среде образует вещество, окисляющееся в ацетон.

ч) При взаимодействии *n*-бутиламина с нитритом натрия и соляной кислотой выделяется азот и образуется следующая смесь продуктов: бутан-1-ол (25%), бутан-2-ол (13%), 1-хлорбутан (5%), 2-хлорбутан (3%) и смесь изомерных бутенов. Образование какого промежуточного соединения, общего для всех этих продуктов, наиболее вероятно? Напишите реакции, объясняющие образование этих продуктов.

ш) Предскажите, какие органические соединения будут образовываться при взаимодействии азотистой кислоты с изобутиламином. Приведите реакции и пояснения.

щ) Соединение состава C_4H_9NO не дает солей с минеральными кислотами, а при восстановлении $LiAlH_4$ превращается в вещество, образующее соли с кислотами. При кипячении соединения C_4H_9NO в растворе щелочи образуется ацетат натрия и вещество, реагирующее с азотистой кислотой с образованием токсичного продукта состава $C_2H_6N_2O$ желтого цвета.

э) Вещество А состава C_7H_9N легко растворяется в разбавленной соляной кислоте. Если обработать этот раствор нитритом натрия, а затем щелочным раствором β -нафтола, образуется вещество красного цвета. Вещество А реагирует с бромной водой, образуя осадок твердого вещества Б. Вещество Б содержит 70% брома. Определите строение веществ А и Б и напишите уравнения перечисленных реакций.

ю) Установите строение вещества состава $C_5H_{13}N$, которое при действии азотистой кислоты превращается в соединение $C_5H_{12}O$. Последнее при окислении дает триметилуксусную кислоту. Напишите уравнения всех реакций и получите исходное соединение двумя способами.

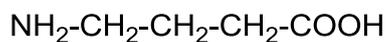
Ответы на раздел «Аминосоединения»

Номенклатура аминосоединений

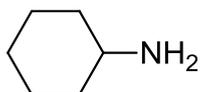
12.1.

Примеры построения формул по названиям:

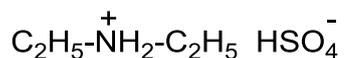
4-Аминобутановая кислота



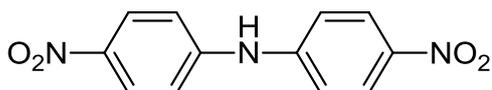
Циклогексиламин



Диэтиламмонийгидросульфат



4,4'-Динитродифениламин



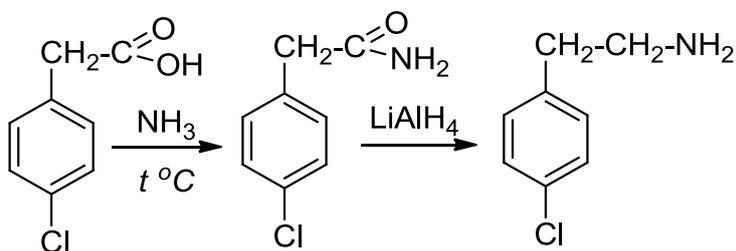
Получение аминов

12.2.

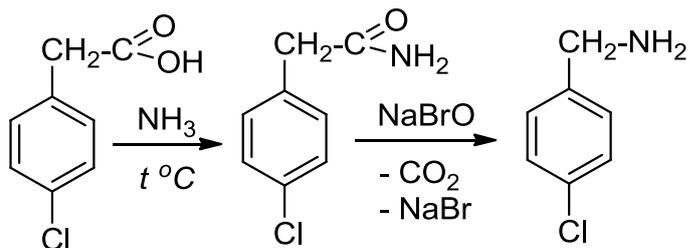
Пример решения задачи из:

1) *n*-Хлорфенилуксусной кислоты

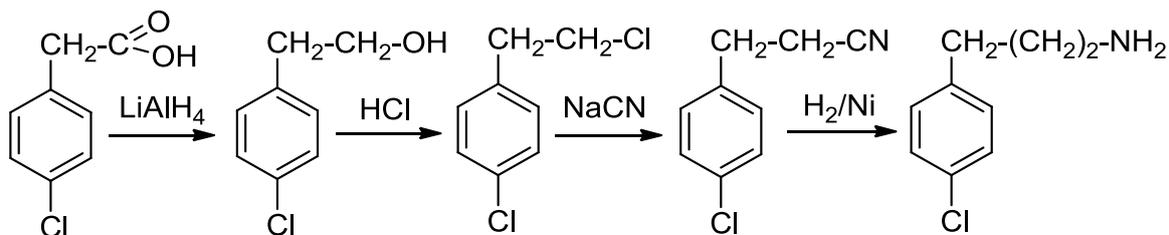
а) с тем же числом атомов углерода в молекуле:



б) с уменьшенным на один числом атомов углерода в молекуле:

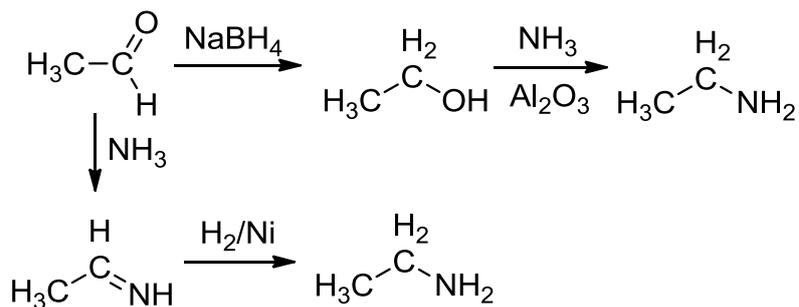


в) с увеличенным на один числом атомов углерода в молекуле:

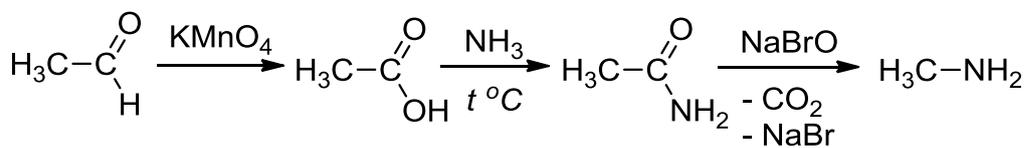


2) Из уксусного альдегида

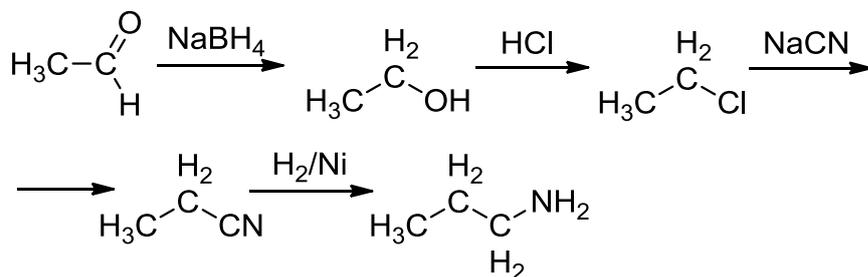
а) с тем же числом атомов углерода в молекуле:



б) с уменьшенным на один числом атомов углерода в молекуле:



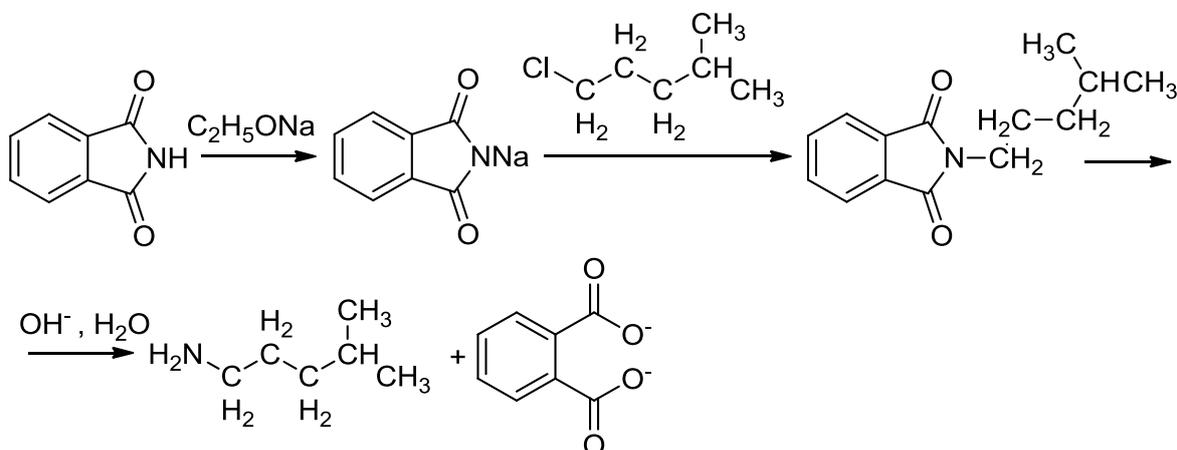
в) с увеличенным на один числом атомов углерода в молекуле:



12.3.

Использование реакции Габриэля позволяет получать чистые первичные амины без примеси вторичных или третичных. Синтез заключается в алкилировании фталимида щелочного металла алкилгалогенидами с последующим расщеплением образующегося N-замещенного фталимида. В реакции используется амид фталевой кислоты, который вследствие своих особенностей строения (*при решении задания необходимо объяснить каких именно*) проявляет свойства кислоты и поэтому реагирует с сильными основаниями, образуя соответствующую соль, которая далее участвует в реакции с алкилгалогенидом.

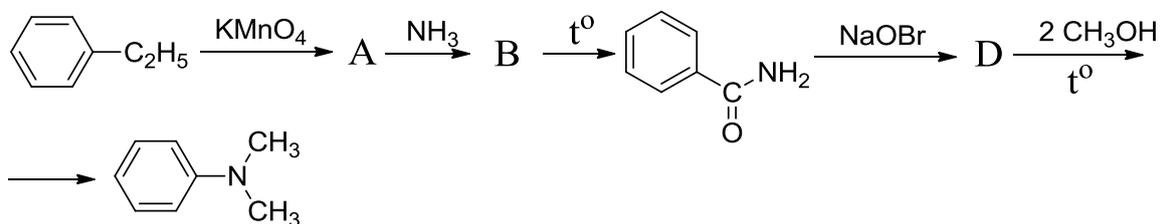
Пример синтеза изгексиламина:



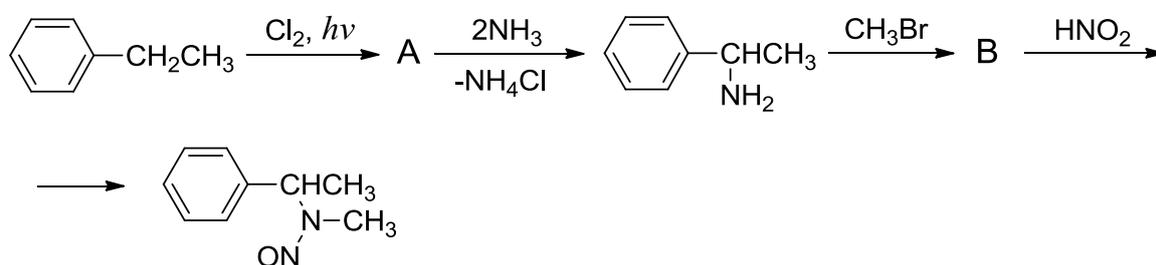
Получение аминов и их химические свойства

12.4.

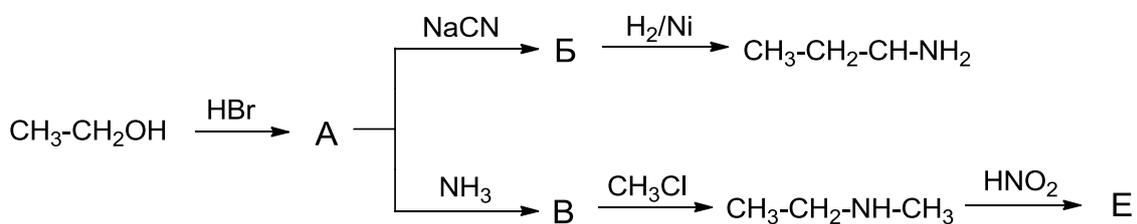
а)



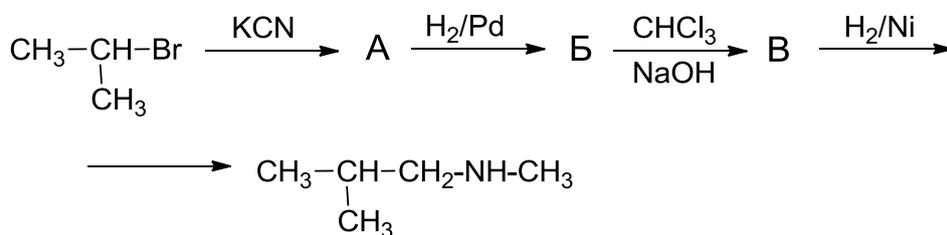
б)



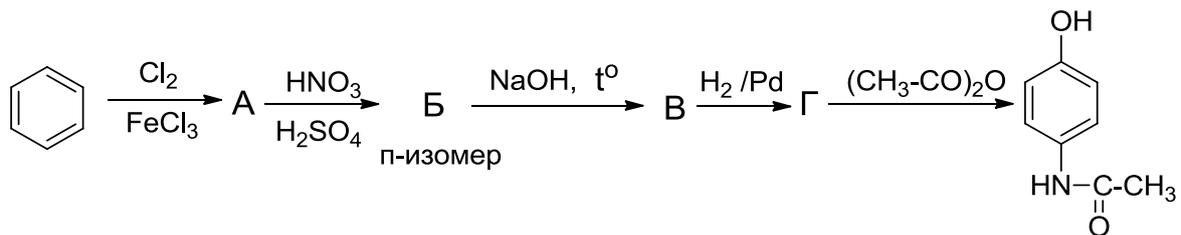
в)



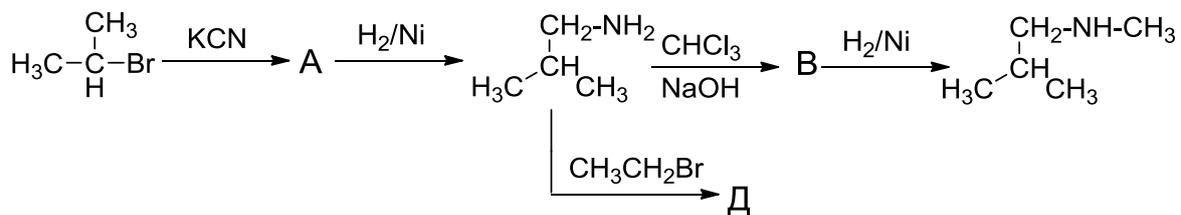
г)



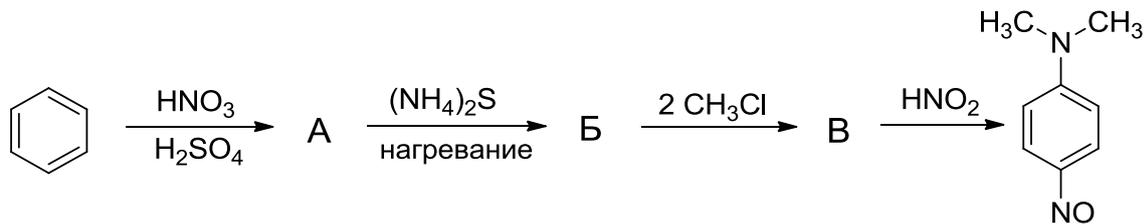
д)



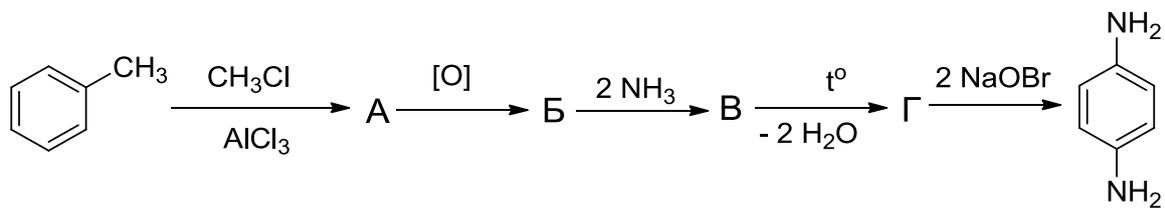
е)



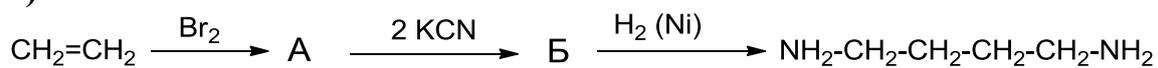
ж)



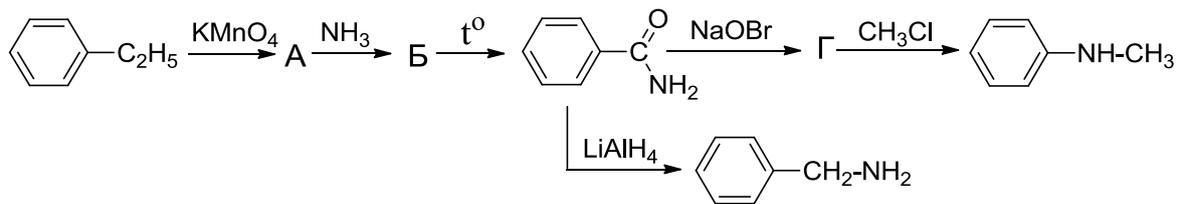
з)



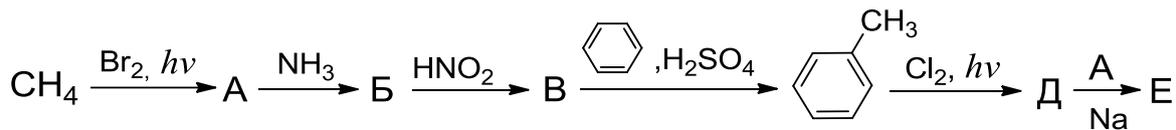
и)



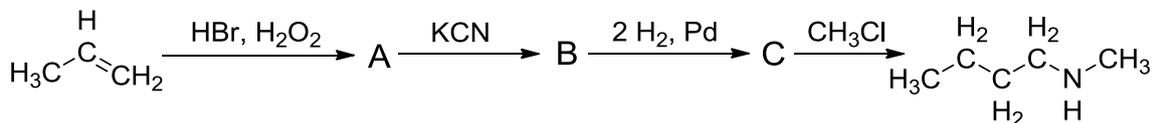
к)



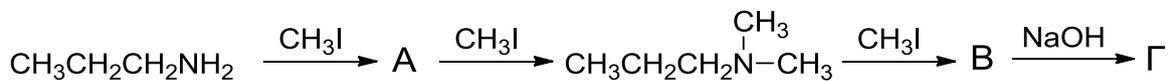
л)



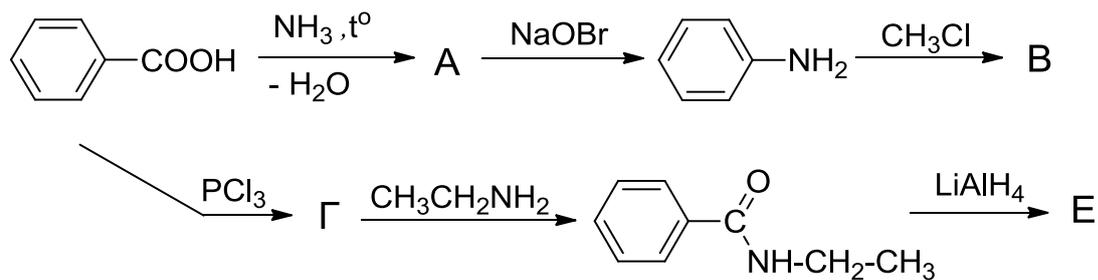
м)



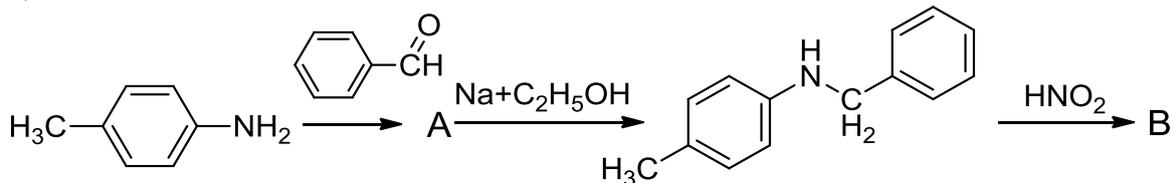
н)



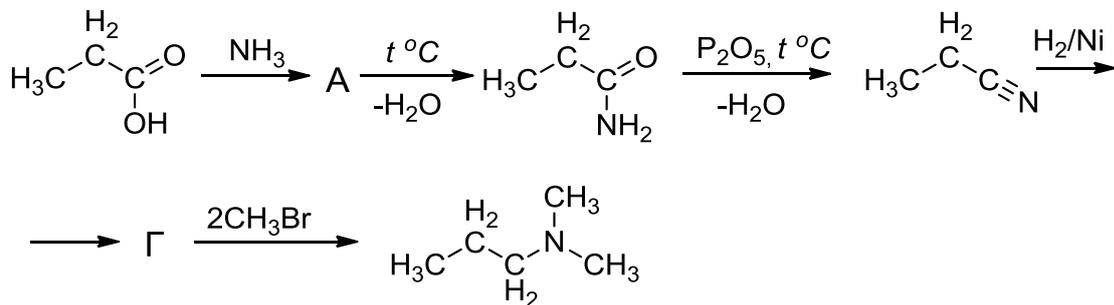
о)



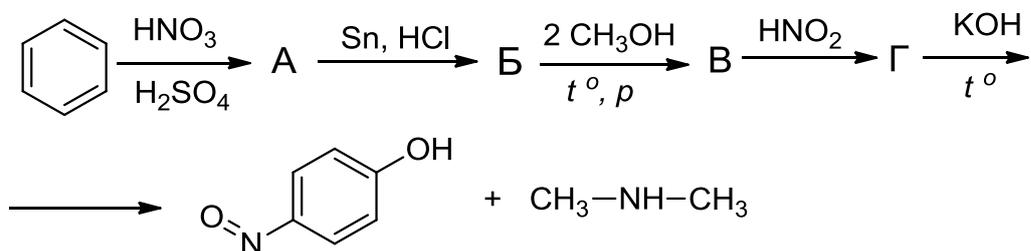
п)



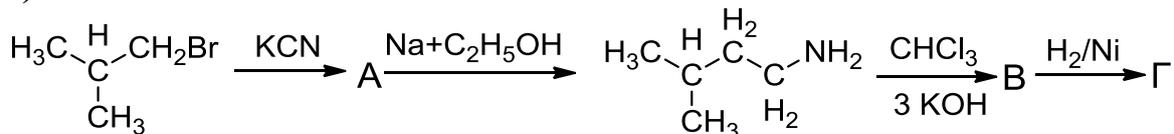
p)



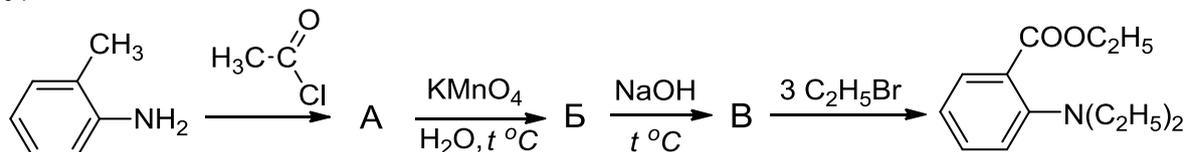
c)



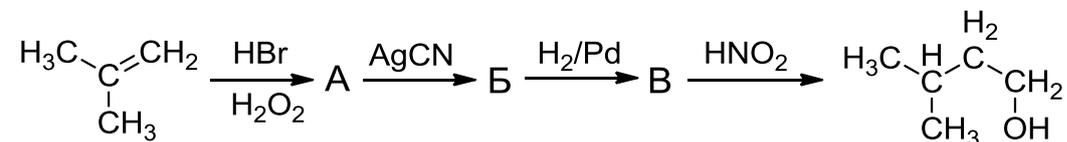
т)



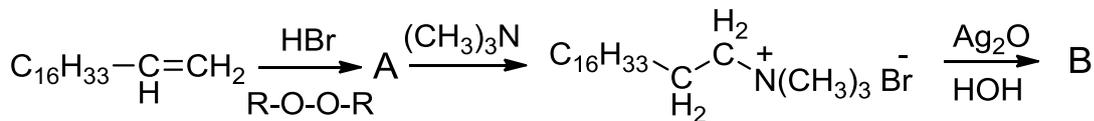
y)



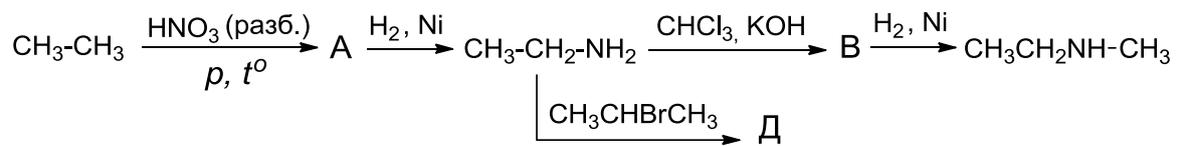
ф)



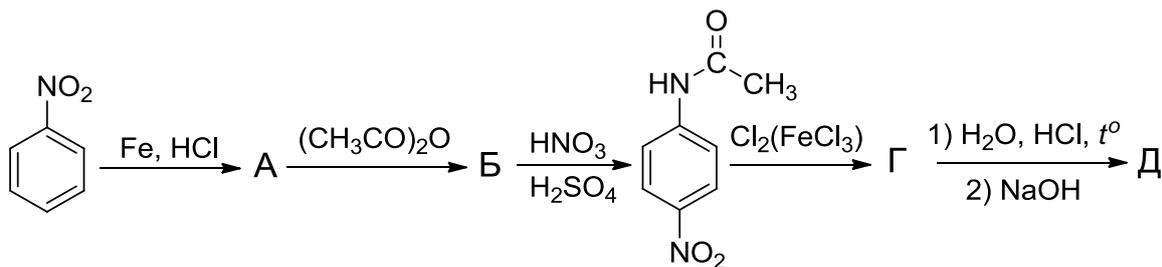
x)



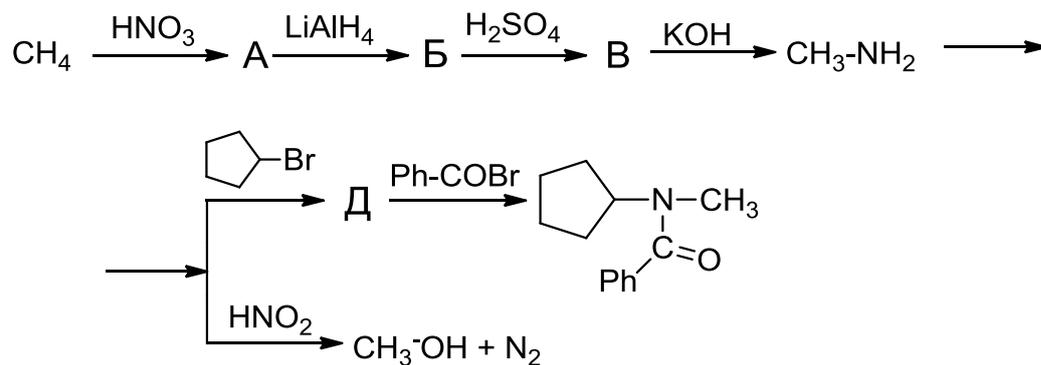
II)



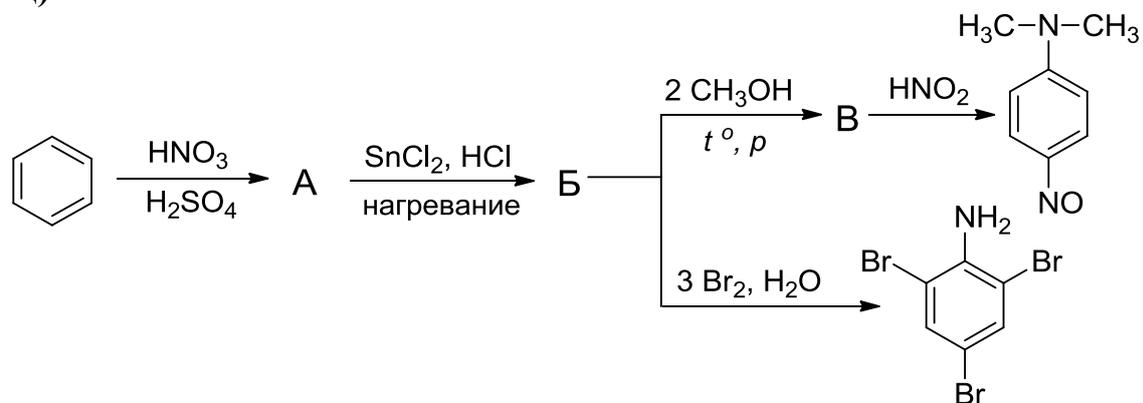
III)



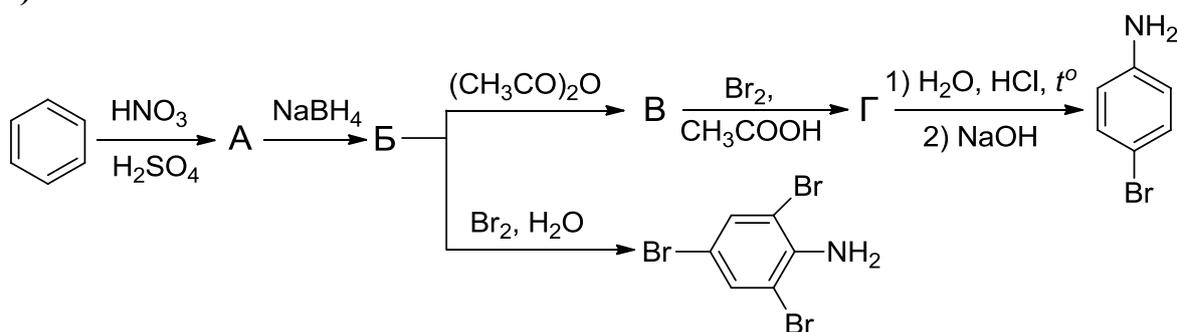
III)



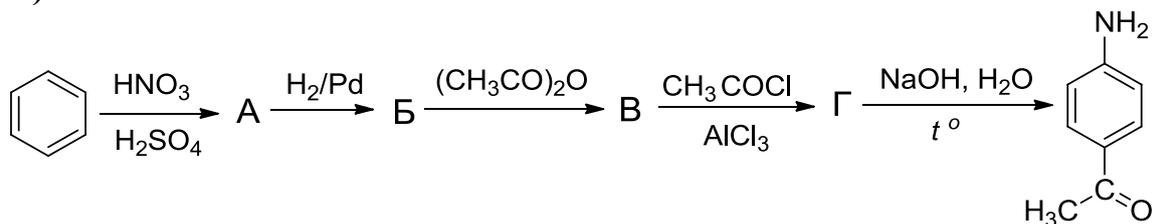
III)



э)



ю)



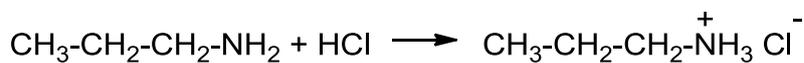
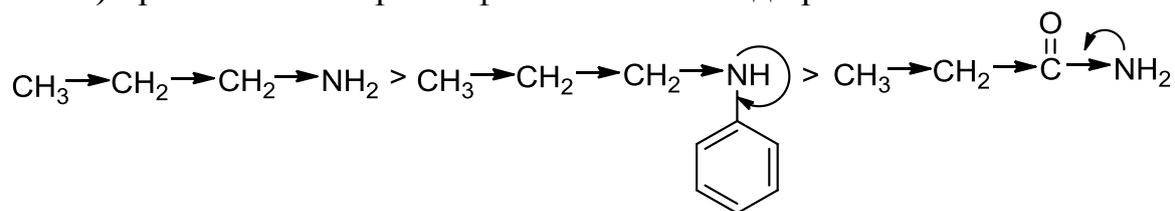
12.5.

Для ответа на все поставленные в задании вопросы необходимо принять во внимание основные положения теории Бренстеда и применить их к конкретным веществам.

По теории Бренстеда основания – вещества, способные присоединить протон, т.е. быть акцепторами протона. Основные свойства проявляются в присутствии кислоты.

Введение электронодонорных заместителей увеличивает, а введение электроакцепторных наоборот понижает основность. Так, электронодонорные заместители увеличивают основность алифатических и ароматических аминов, увеличивая склонность электронной пары азота к атаке протона. Электроакцепторные заместители напротив снижают электронную плотность неподеленной пары электронов азота и делают ее менее восприимчивой для атаки протоном.

ю) пропиламин > пропилфениламин > амид пропановой кислоты



- а) диметиламин > метиламин > анилин
- б) триэтиламин > диэтиламин > этиламин
- в) циклогексиламин > фениламин > дифениламин
- г) бутиламин > анилин > ацетанилид
- д) этилфениламин > бензоламин > дифениламин
- е) триметиламин > метилэтиламин > пропиламин
- ж) *n*-метиланилин > анилин > *n*-нитроанилин
- з) диэтиламин > этиламин > этаноламин
- и) *o*-хлоранилин > 2,4-динитроанилин > ацетанилид
- к) *N,N*-диметиланилин > *N*-метиланилин > 2,4-диметиланилин
- л) бутиламин > аммиак > 2-пропиланилин
- м) метилпропиламин > изопропиламин > амид уксусной кислоты
- н) фениламин > дифениламин > трифениламин
- о) бензиламин > метилфениламин > *n*-толуидин
- п) метилциклопентиламин > циклогексиламин > *n*-этиланилин
- р) циклогексиламин > анилин > *n*-нитроанилин
- с) *n*-метоксианилин > анилин > *n*-нитроанилин
- т) этанамин > 2-хлор-1-этанамин > 2-фтор-1-этанамин
- у) 2-бутанамин > аммиак > фениламин
- ф) пропиламин > 3-хлорпропиламин > 2-хлорпропиламин
- х) бензиламин > аммиак > дифениламин
- ц) анилин > 4-нитроанилин > 2,4-динитроанилин
- ч) аллиламин > аммиак > анилин
- ш) 4-метилциклогексиламин > метифениламин > 4-метиланилин

щ) диизопропиламин > изопропиламин > изопропилфениламин

э) метилциклогексиламин > 4-метилциклогексиламин > 4-метиланилин

Задачи на установление строения

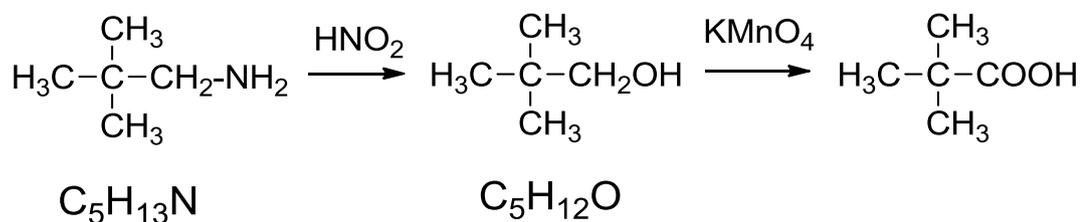
12.6.

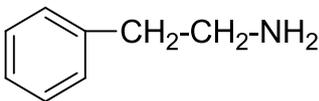
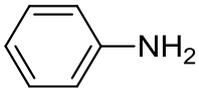
Для выполнения данного задания необходимо обратить внимание на реакцию взаимодействия азотистой кислоты с алифатическими и ароматическими аминами, правила ориентации заместителей в ароматическом кольце, на качественные реакции аминов.

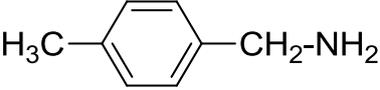
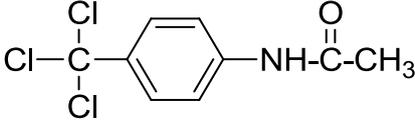
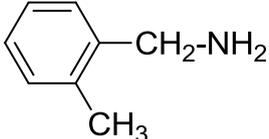
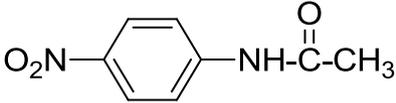
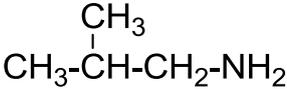
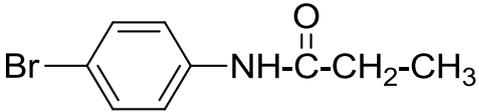
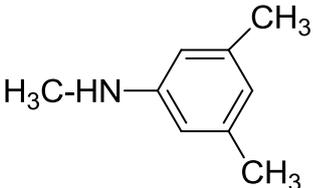
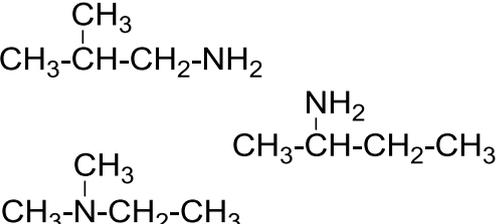
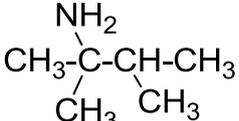
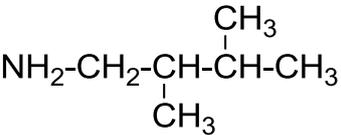
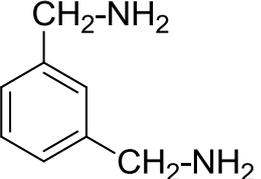
Пример решения.

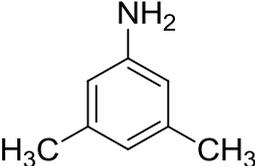
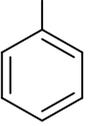
Установите строение вещества состава $C_5H_{13}N$, которое при действии азотистой кислоты превращается в соединение $C_5H_{12}O$. Последнее при окислении дает триметилуксусную кислоту.

Решение данной задачи необходимо начать с написания структурной формулы триметилуксусной кислоты. Затем вспомнить, что карбоновые кислоты можно получить окислением спиртов, одним из способов получения которых, в свою очередь, является реакция диазотирования первичных алифатических аминов. Таким образом, сопоставив все факты, окончательно представляем решение задачи:



а) 	б) 
в) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	г) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$

<p>д)</p> 	<p>е)</p> 
<p>ж)</p> 	<p>з)</p> 
<p>и)</p> 	<p>к)</p> 
<p>л)</p> <p>Обратите внимание на то, как меняется ориентация диметиламиногруппы после взаимодействия с концентрированной H₂SO₄.</p>	<p>м)</p> 
<p>н)</p> 	<p>о)</p> 
<p>п)</p> 	<p>р) Обратите внимание на механизм реакции диазотирования первичных алифатических аминов</p> <p>CH₃-CH₂-CH₂-NH₂</p>
<p>с)</p> 	<p>т) Диметилфениламин.</p> <p><i>n</i>-Нитрозодиалкиланилины легко расщепляются щелочами на нитрозофенол и вторичный амин (смотри учебник [1]).</p>

<p>у)</p> $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH-C}_2\text{H}_5$	<p>ф)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-N-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$
<p>х)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;"> $\text{H}_3\text{C-N-CH}_3$  </div> </div>	<p>ц)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
<p>ч) Обратите внимание на механизм реакции diazotирования первичных алифатических аминов</p>	<p>ш) Обратите внимание на механизм реакции diazotирования первичных алифатических аминов</p>
<p>щ)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-N-C-CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	<p>э)</p> 
<p>ю) Неопентиламин</p>	

13. АЗО- И ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Номенклатура диазо- и азосоединений

13.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) азобензол
- б) фенилгидразин
- в) гидразобензол
- г) диазоаминобензол
- д) бензолдиазонийбромид
- е) диазопентан
- ж) бензолдиазонийгидросульфат
- з) *n*-толуолдиазонийхлорид
- и) диазометан
- к) диазопропанон
- л) бензолдиазогидрат
- м) пропилдиазонийгидросульфат
- н) хлористый бензиламмоний
- о) хлористый бензолдиазоний
- п) борфторид *o*-хлорбензолдиазония
- р) гидроксид *m*-нитробензолдиазония
- с) *n*-метоксибензолдиазоний иодид
- т) *n*-толуолдиазонийхлорид
- у) *n*-сульфобензолдиазонийгидросульфат
- ф) бромистый *o*-бромбензолдиазоний
- х) *o*-метоксибензолдиазонийхлорид
- ц) 3-карбокси-4-гидроксиазобензол
- ч) 4-диметиламино-4'-хлоразобензол
- ш) *m*-нитробензолдиазонийбромид
- щ) 2,4,6-тринитробензолдиазонийхлорид

- э) иодистый *n*-карбоксобензолдиазоний
- ю) *n*-сульфобензолдиазонийхлорид

Получение солей диазония и их химические свойства

13.2. Напишите реакцию diazotирования для следующих аминов в присутствии HCl. Укажите условия реакции, способ контроля за ее проведением и окончанием. Приведите механизм реакции.

- а) анилин
- б) *n*-метиланилин
- в) *n*-аминофенол
- г) *n*-нитроанилин
- д)) *n*-аминобензолсульфокислота
- е) *n*-метоксианилин
- ж) *n*-толуидин
- з) антраниловая кислота
- и) *n*-хлоранилин
- к) α -нафтиламин
- л) *n*-диметиламиноанилин
- м) сульфаниловая кислота
- н) 2,4-динитроанилин
- о) *n*-броманилин
- п) *n*-иоданилин
- р) 4,4'-диаминодифенил
- с) *n*-метоксианилин
- т) *m*-нитроанилин
- у) *n*-фенилендиамин
- ф) 2,4,6-тринитроанилин
- х) *o*-броманилин
- ц) 2,4,6-триброманилин
- ч) 1-амино-4-нафталинсульфокислота

ш) *m*-этоксанилин

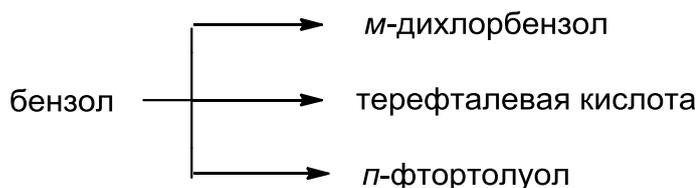
щ) β-нафтиламин

э) *o*-толуидин

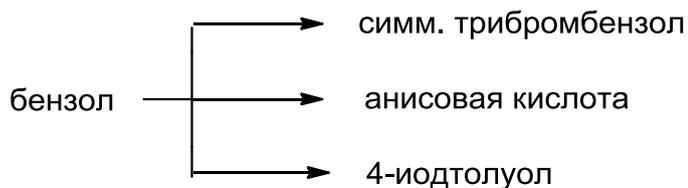
ю) *n*-хлоранилин

13.3. Осуществите синтезы следующих соединений с использованием солей диазония и их химических превращений:

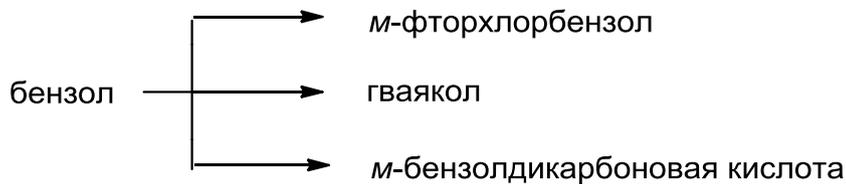
а)



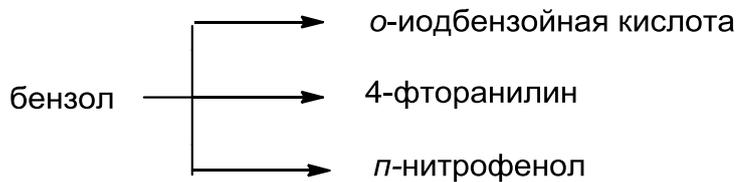
б)



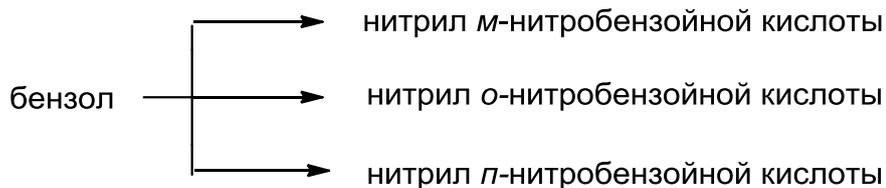
в)



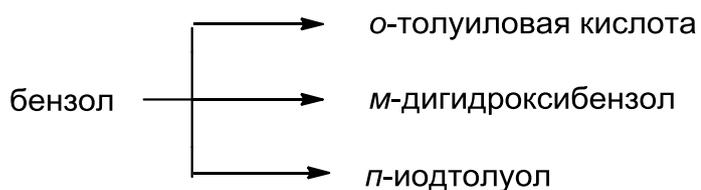
г)



д)



е)



ж)



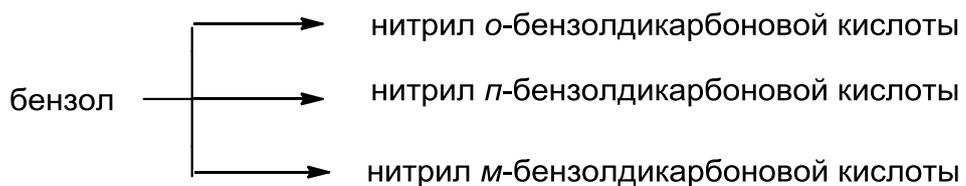
з)



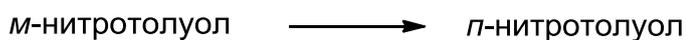
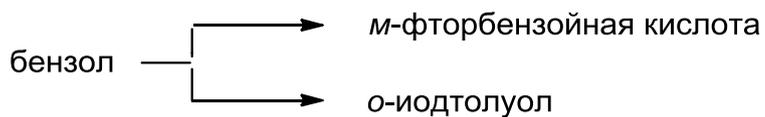
и)



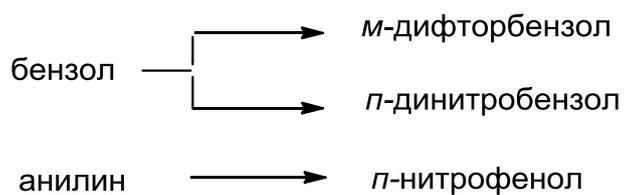
к)



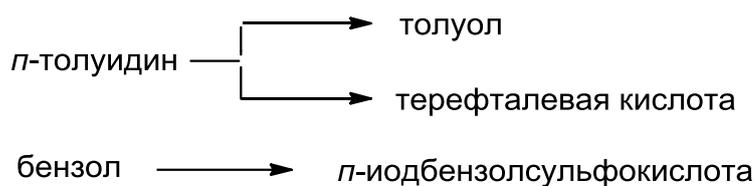
л)



м)



н)



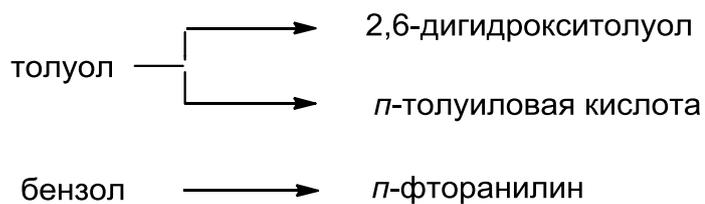
о)



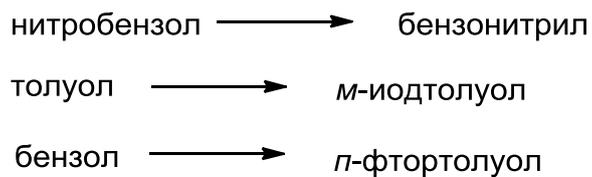
п)



р)



с)



г)

нитробензол \longrightarrow *m*-гидроксибензойная кислота

p-нитроанилин \longrightarrow *p*-фторфенол

бензол \longrightarrow 3,5-дибромфенол

у)

нитробензол \longrightarrow бензойная кислота

анилин \longrightarrow *p*-нитрофенол

бензол \longrightarrow *m*-гидроксибензойная кислота

ф)

3-амино-5-нитротолуол \longrightarrow *m*-нитробензойная кислота

бензол \longrightarrow *p*-динитробензол

толуол \longrightarrow *p*-фторбензойная кислота

х)

p-метоксибензол \longrightarrow *p*-метоксибензойная кислота

бензол \longrightarrow *m*-бромфенол

толуол \longrightarrow 4-иод-2-нитро-метилбензол

ц)

p-нитроанилин \longrightarrow 1,2,4-трибромбензол

бензол \longrightarrow *m*-дибромбензол

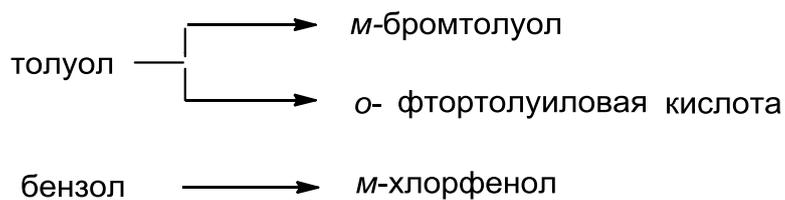
p-хлоранилин \longrightarrow 2-амино-4-хлорфенол

ч)

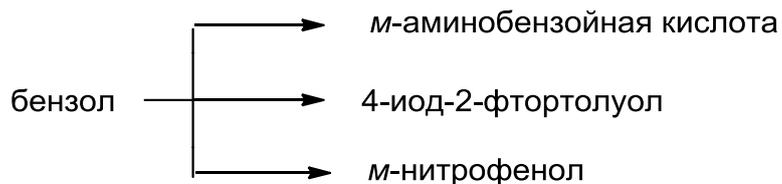
толуол $\left\{ \begin{array}{l} \longrightarrow 2,4\text{-дибромтолуол} \\ \longrightarrow \textit{p}\text{-гидроксибензойная кислота} \end{array} \right.$

нитробензол \longrightarrow бензол

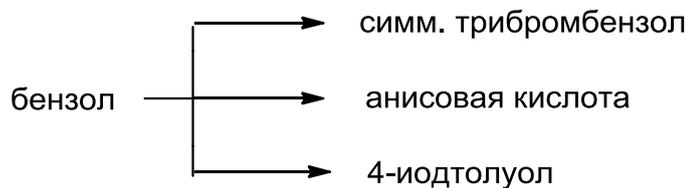
ш)



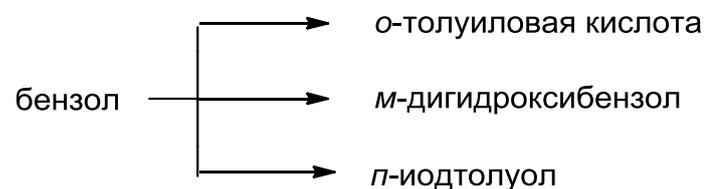
щ)



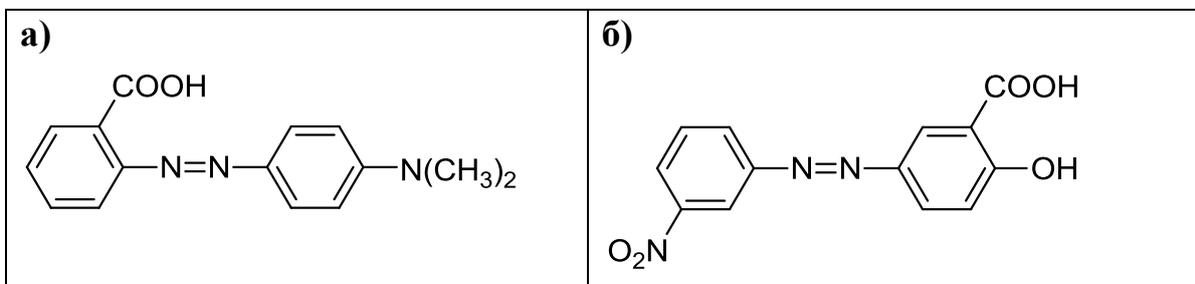
э)

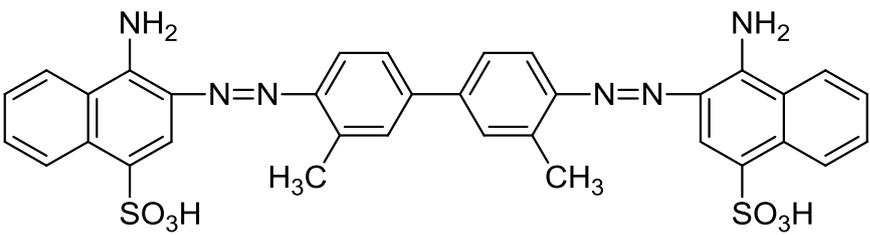
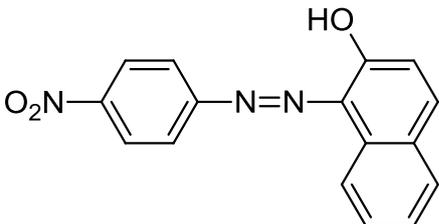
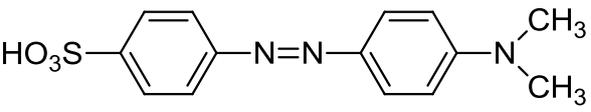
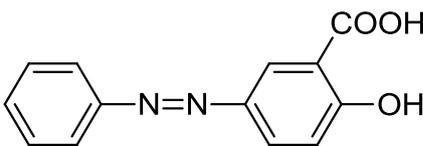
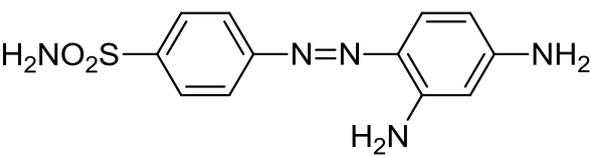
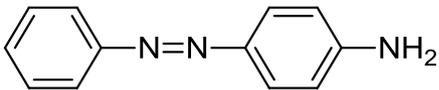
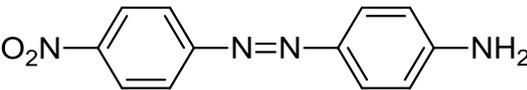
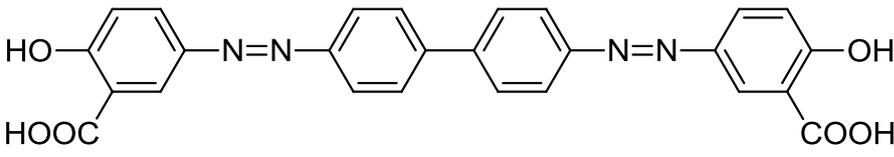
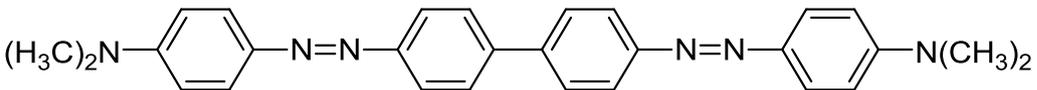
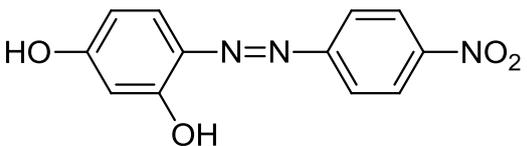
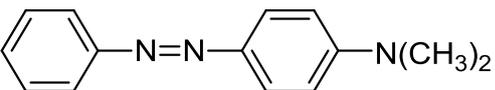


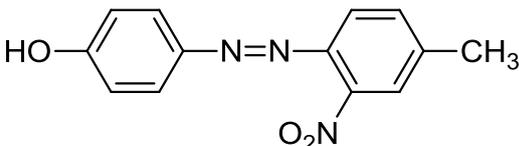
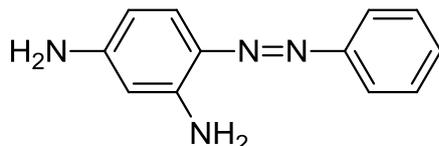
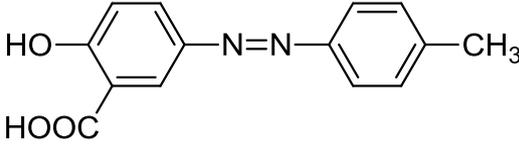
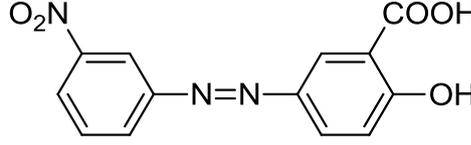
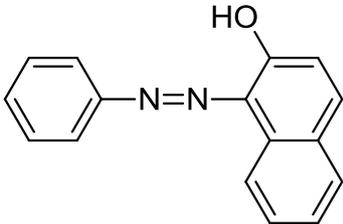
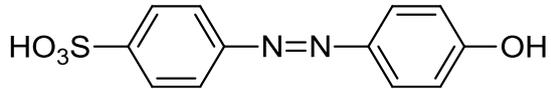
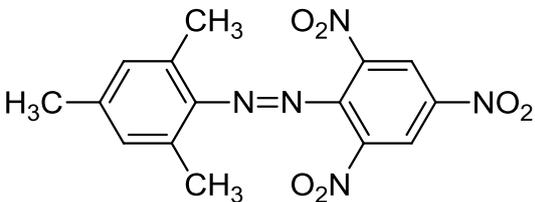
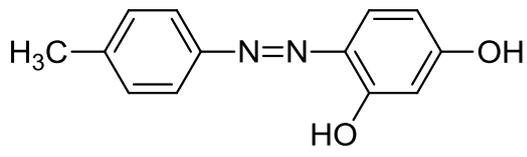
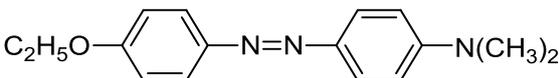
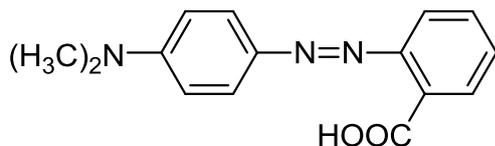
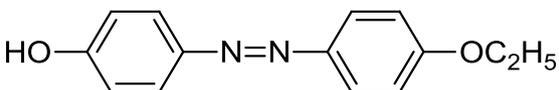
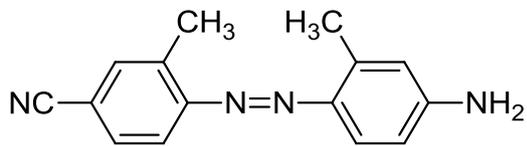
ю)

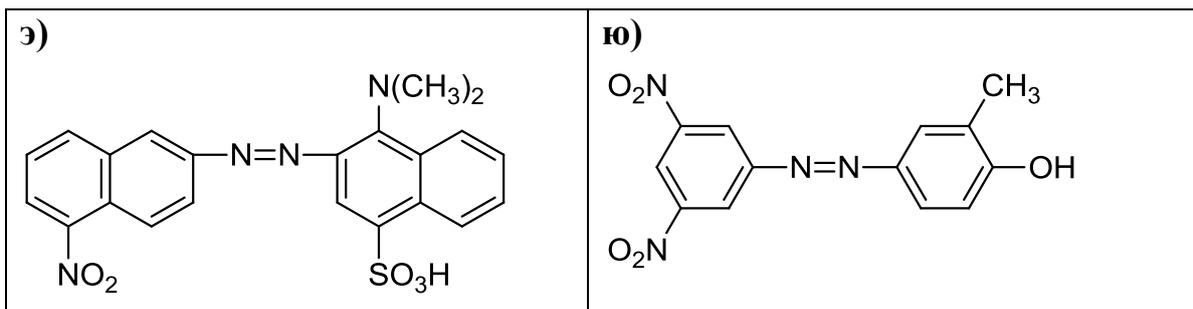


13.4. Получите следующие азокрасители реакцией азосочетания. Укажите диазо- и азосоставляющие, приведите механизм реакции. Назовите полученные соединения по номенклатуре ИЮПАК.



<p>В)</p> 	
<p>Г)</p> 	<p>Д)</p> 
<p>е)</p> 	<p>ж)</p> 
<p>з)</p> 	<p>и)</p> 
<p>к)</p> 	
<p>л)</p> 	
<p>м)</p> 	<p>н)</p> 

<p>o)</p> 	<p>п)</p> 
<p>p)</p> 	<p>c)</p> 
<p>т)</p> 	<p>y)</p> 
<p>ф)</p> 	<p>x)</p> 
<p>и)</p> 	<p>ч)</p> 
<p>ш)</p> 	<p>ш)</p> 



Задачи на установление строения

13.5.

- а) Вещество состава C_7H_9N при диазотировании, последующем нагревании в присутствии $CuCN$ и гидролизе дает карбоновую кислоту, при мононитровании которой образуется только один изомер. Установите строение исходного соединения и напишите все реакции.
- б) Установите строение соединения $C_7H_{10}N_2$, которое при действии азотистой кислоты и последующем нагревании с $CuBr$ дает *n*-бромбензиловый спирт. Напишите все реакции.
- в) Вещество состава $C_{12}H_9BrN_2O$ обладает ярко-желтым цветом, растворяется в щелочах, а при восстановлении ($Sn + HCl$) превращается в *n*-броманилин и *n*-аминофенол. Какое строение имеет исходное соединение? Приведите схему его синтеза из бензола.
- г) Определите строение соединения $C_6H_5Br_2NO_3S$, которое после диазотирования и нагревания со спиртом (в присутствии ацетата натрия) образует соединение $C_6H_4Br_2O_3S$. Последнее при обработке перегретым водяным паром в присутствии серной кислоты превращается в *m*-дибромбензол. Исходное вещество может быть получено из сульфаниловой кислоты с хорошим выходом.
- д) Установите строение азокрасителя $C_{12}H_9BrN_3O_6S$, который при восстановлении образует сульфаниловую кислоту и вещество $C_6H_6N_2O_3$. Последнее после диазотирования и нагревания диазониевой соли с этиловым спиртом в слабощелочной среде превращается в *m*-нитрофенол. Приведите схемы реакций. Получите азокраситель из соответствующих диазо- и азосоставляющих.
- е) Обработка азосоединения хлоридом олова (II) приводит к смеси 3-бром-4-аминотолуола и 4-амино-2-метилфенола. Какова структура исходного азосоединения? Получите его, исходя из ароматических углеводородов.

ж) Установите строение соединения состава $C_7H_8N_2O_2$, если оно реагирует со щелочами, давая соли, и диазотируется. Диазосоединение в условиях реакции Зандмейера превращается в соединение состава $C_7H_6ClNO_2$, которое при окислении образует 3-нитро-4-хлорбензойную кислоту.

з) Азосоединение светло-желтого цвета состава $C_{14}H_{14}N_2$ при действии олова в среде соляной кислоты образует *n*-толудин в качестве единственного продукта реакции. Установите структуру азосоединения. Можно ли это азосоединение получить реакцией азосочетания? Предложите его синтез.

и) Вещество состава C_7H_7Br подвергли окислению, затем нитрованию, далее – восстановлению и диазотированию. После обработки полученной соли диазония бромистым калием в присутствии $CuBr$ была получена 3,4-дибромбензойная кислота в качестве единственного продукта реакции. Определите строение исходного вещества и напишите все реакции.

к) Соединение состава $C_8H_{11}N$ при диазотировании и дальнейшем проведении реакции Шимана превращается в соединение состава C_8H_9F , которое при окислении дало соединение, растворимое в соде с выделением углекислого газа. При реакции последнего соединения с этанолом в кислой среде был получен этиловый эфир *n*-фторбензойной кислоты. Определите строение вещества $C_8H_{11}N$ и напишите все реакции.

л) Вещество состава $C_7H_7NO_2$ при действии диазотирующей смеси превращается в соединение $C_7H_5ClN_2O_2$, которое после нагревания с иодистым калием бурно выделяет азот и превращается в соединение $C_7H_5IO_2$, при нитровании которого в ядро получается один изомер. Определите структуру исходного вещества и напишите все реакции.

м) Вещество имеет состав C_7H_9N и следующие свойства: а) оно растворимо в кислотах с образованием солей; б) при действии нитрита натрия в кислой среде дает соль диазония; в) если полученную соль диазония обработать цианидом калия в присутствии $CuCN$, полученное вещество подвергнуть гидролизу, а затем окислить, то получится ароматическая двухосновная кислота, легко образующая ангидрид при нагревании. Определите структуру соединения C_7H_9N и напишите все реакции.

н) Ароматическое соединение, содержащее нитро- и аминогруппы, было продиазотировано и обработано азотисто-кислым калием в присутствии азотисто-кислой меди (I). После этого, получилось соединение, имеющее совпадающую ориентацию заместителей и низкую реакцион-

ную способность в реакциях электрофильного замещения. Определите структурную формулу вещества и напишите все реакции.

о) Определите строение соединения $C_{13}H_{13}N$ желтого цвета, нерастворимого в воде, но дающее соли с кислотами. При его восстановлении ($Sn + HCl$) образуются два продукта состава C_7H_9N и $C_6H_8N_2$. Вещество $C_6H_8N_2$ при окислении хромовой смесью дает *n*-бензохинон, а вещество C_7H_9N при диазотировании и последующем нагревании с водой образует *o*-крезол.

п) Азосоединение с молекулярной формулой $C_{12}H_3N_3O_3$ при восстановлении с помощью цинка в соляной кислоте дало *n*-фенилендиамин и *n*-аминофенол. Какую структуру имело исходное соединение? Как его получить, исходя из бензола?

р) Вещество **A** было получено прямым нитрованием толуола. После его окисления, восстановления, диазотирования и обработки соли диазония иодидом калия была получена одна из иодбензойных кислот. Определите структурную формулу вещества **A**, если известно, что полученная иодбензойная кислота при электрофильном замещении дает смесь двух изомеров.

с) Установите структурную формулу вещества состава $C_7H_7NO_2$, если оно не реагирует с $NaOH$, при восстановлении, последующем диазотировании и нагревании полученного диазосоединения с этиловым спиртом образуется *m*-толилэтиловый эфир.

т) При действии азотистой кислоты на амин состава $C_6H_{15}N$ выделился азот и образовался спирт $C_6H_{14}O$ и алкен C_6H_{12} , который после реакции озонлиза дал уксусный альдегид и метилэтилкетон. Установите структуру исходного соединения.

у) Вещество состава $C_{12}H_9BrN_2O$ обладает ярко-желтым цветом, растворяется в щелочах, а при восстановлении превращается в *n*-броманилин и *n*-аминофенол. Какое строение имеет исходное соединение? Приведите схему его синтеза из бензола.

ф) Установите строение соединения состава $C_7H_8N_2O_2$, если оно реагирует со щелочами, давая соли, и диазотируется. Диазосоединение в условиях реакции Зандмейера превращается в соединение состава $C_7H_6ClNO_2$, которое при окислении образует 3-нитро-4-хлорбензойную кислоту.

х) Установите строение соединения $C_7H_{10}N_2$, которое при действии азотистой кислоты и последующем нагревании с $CuCl$ дает *o*-хлорбензиловый спирт. Напишите все реакции.

ц) Вещество состава C_7H_7Br подвергли окислению, затем нитрованию, далее – восстановлению и диазотированию. После обработки полученной соли диазония бромистым калием в присутствии $CuBr$ была получена 3,4-дибромбензойная кислота в качестве единственного продукта реакции. Определите строение исходного вещества и напишите все реакции.

ч) Установите строение соединения $C_7H_{10}N_2$, которое при действии азотистой кислоты и последующем нагревании с $CuBr$ дает *n*-бромбензиловый спирт. Напишите все реакции.

ш) Если диазотировать анилин при недостаточном количестве минеральной кислоты, то вместо прозрачного раствора соли диазония образуется ярко-желтый осадок. Каково строение этого соединения? Напишите схему его образования.

щ) Вещество А было получено прямым нитрованием толуола. После его окисления, восстановления, диазотирования и обработки соли диазония иодидом калия была получена одна из иодбензойных кислот. Определите структурную формулу вещества А, если известно, что полученная иодбензойная кислота при электрофильном замещении дает один изомер.

э) Обработка азосоединения хлоридом олова (II) приводит к смеси 3-бром-4-аминотолуола и 4-амино-2-метилфенола. Какова структура исходного азосоединения? Получите его, исходя из ароматических углеводородов.

ю) Установите строение азокрасителя формулы $C_{12}H_9BrN_3O_6S$, который при восстановлении образует сульфаниловую кислоту и вещество состава $C_6H_6N_2O_3$. Последнее после диазотирования и нагревания диазониевой соли с этиловым спиртом в слабощелочной среде превращается в *m*-нитрофенол. Приведите схемы реакций. Получите азокраситель из соответствующих диазо- и азосоставляющих.

Ответы на раздел «Азо- и диазосоединения»

Номенклатура

Среди большого числа различных органических азотсодержащих соединений выделяют два класса соединений: **диазо-** и **азосоединения**. И те и другие содержат двухвалентную группу из двух атомов азота – $N=N-$, называемую **азогруппой**.

Диазосоединения – общее название органических веществ, содержащих группировку из двух атомов азота, связанную с одним атомом углерода. Выделяют две группы диазосоединений: ароматические диазосоединения и диазоалканы.

Ароматические диазосоединения – класс органических соединений общей формулы ArN_2^+X^- , содержащие группировку из двух атомов азота ($-\text{N}_2$ или $-\text{N}_2^-$), связанную только с одним углеводородным радикалом. Ароматические диазосоединения существуют в виде катионов и нейтральных молекул.

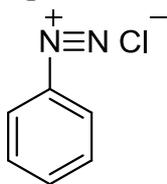
Фрагмент **X** может быть анионом сильной кислоты (Cl^- , Br^- , HSO_4^- , BF_4^- , PF_6^-) или ковалентно связанной группой ($-\text{OH}$, $-\text{O}^-$, $-\text{CN}$, CH_3COO^- , I).

Если **X** – анион сильной кислоты, то соединения называются **солями арилдиазония**:

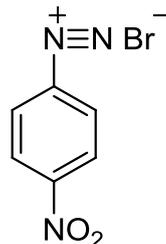


соль диазония

Например:



Бензолдиазонийхлорид
(Хлористый бензолдиазоний)



p-нитробензолдиазонийбромид
(бромистый *p*-нитробензолдиазоний)

Если $\text{X} = \text{OH}$, то такие соединения называют **арилдиазогидратами**.

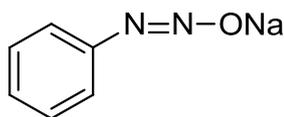
Например:



Арилдиазогидрат

Если $\text{X} = \text{O}^-$ или OMe (Me – одновалентный металл), то – **арилдиазотатами**.

Например:

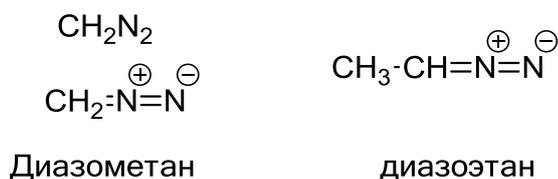


Бензолдиазотат натрия

Для алифатических диазосоединений общая формула может быть представлена как $\text{RR}'\text{CN}_2$. Диазоалканы существуют в форме электро-

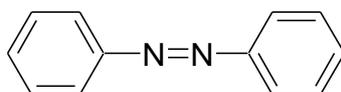
нейтральных молекул. Простейшим представителем алифатических ди-азосоединений является диазометан.

Например:

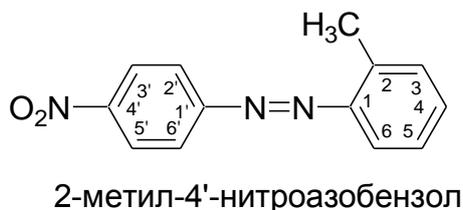
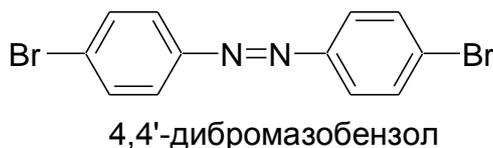


Азосоединения – это вещества, в молекулах которых содержится группа -N=N- (азогруппа), связанная с двумя углеводородными радикалами, чаще всего эти радикалы являются ароматическими.

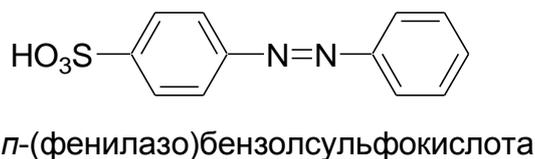
Простейшим азосоединением является азобензол:



Другие азосоединения называют как производные азобензола. Положение заместителей в кольцах обычно обозначают цифрами, причем для обозначения положений в разных кольцах используются цифры со штрихом, например:



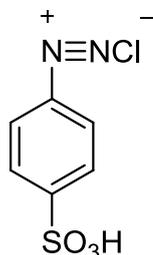
Более сложные азосоединения называют, рассматривая арилазо-группу Ar-N=N- как заместитель, например:



13.1.

ю) *p*-сульфобензолдiazонийхлорид

Структурная формула данного соединения:

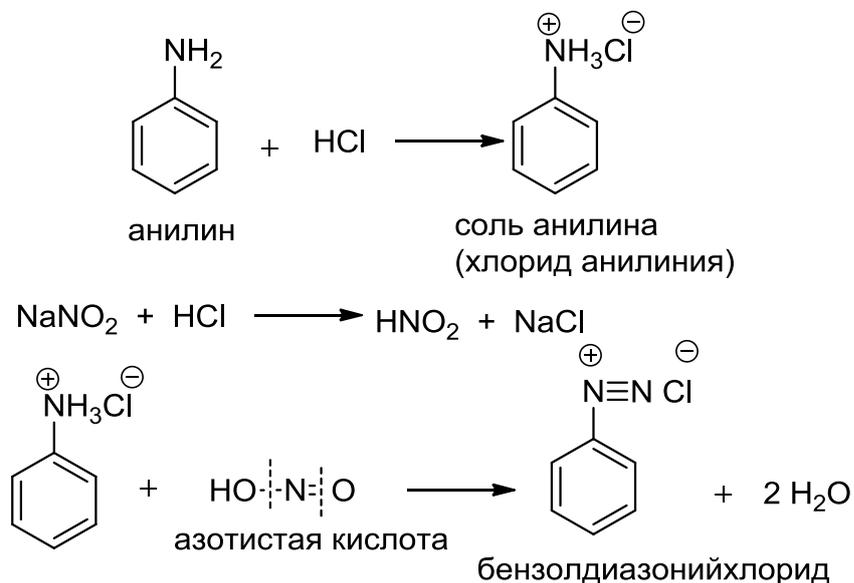


Получение солей диазония и их химические свойства

Соли диазония получают **реакцией диазотирования** первичных ароматических аминов, т. е. при действии на них азотистой кислоты. Так как азотистая кислота – неустойчивое соединение, то ее генерируют в присутствии амина взаимодействием нитрита натрия с минеральной кислотой, обычно соляной или серной. Нитрит натрия разлагается кислотой, и выделяющаяся азотистая кислота HNO_2 сразу же взаимодействует с солью амина, например:

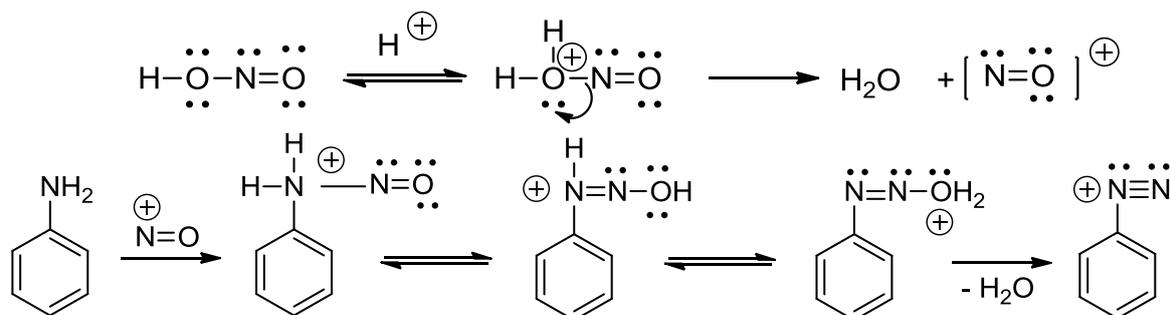
13.2.

а)



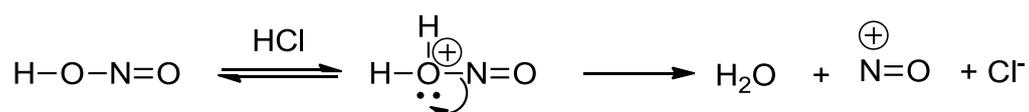
Механизм реакции диазотирования

Диазотирующим агентом данной реакции является смесь соляной (или серной) кислоты и нитрита натрия, взаимодействие которых приводит к образованию реакционноспособного катиона NO^+ , участвующего во многих рассматриваемых реакциях:

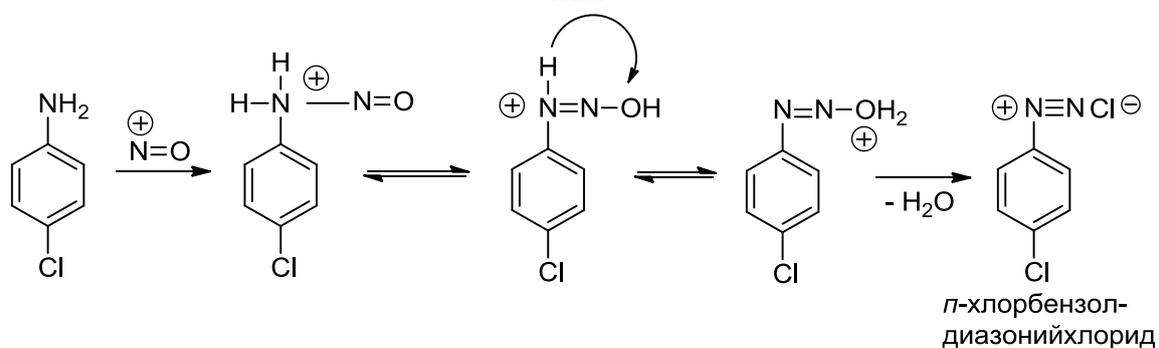


ю) механизм диазотирования *p*-хлоранилина

1) образование катиона нитрозония:



2) образование соли диазония:

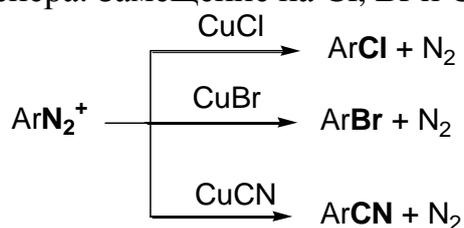


Для того, чтобы провести реакцию с использованием солей диазония, необходимо во-первых, ввести нитрогруппу в ароматический углеводород, во-вторых, ее восстановить в аминогруппу, и, в-третьих, провести реакцию диазотирования.

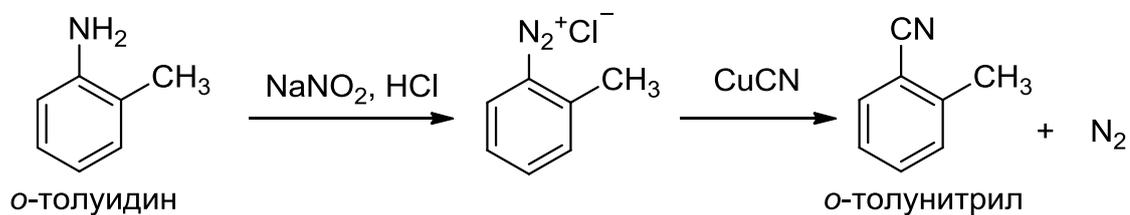
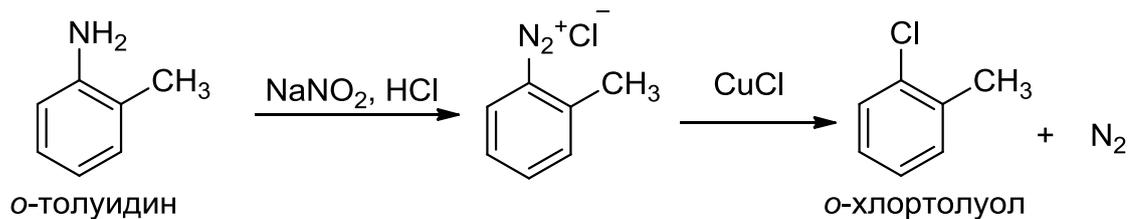
Далее полученную соль диазония необходимо ввести в реакцию замещения.

Реакции, протекающие с выделением азота (реакции замещения)

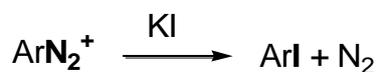
1. Реакция Зандмейера. Замещение на Cl, Br и CN:



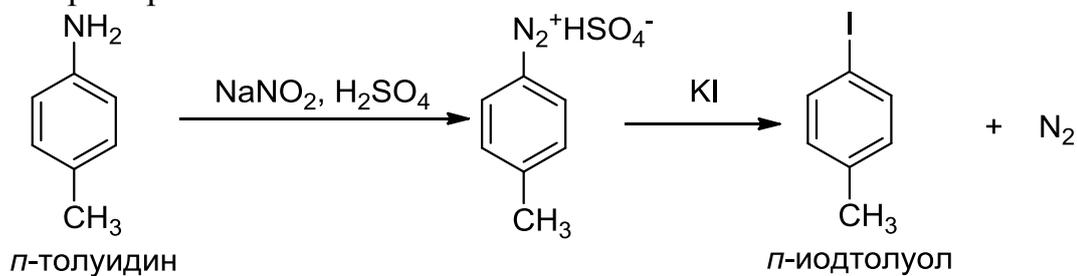
Например:



2. Замещение на I:



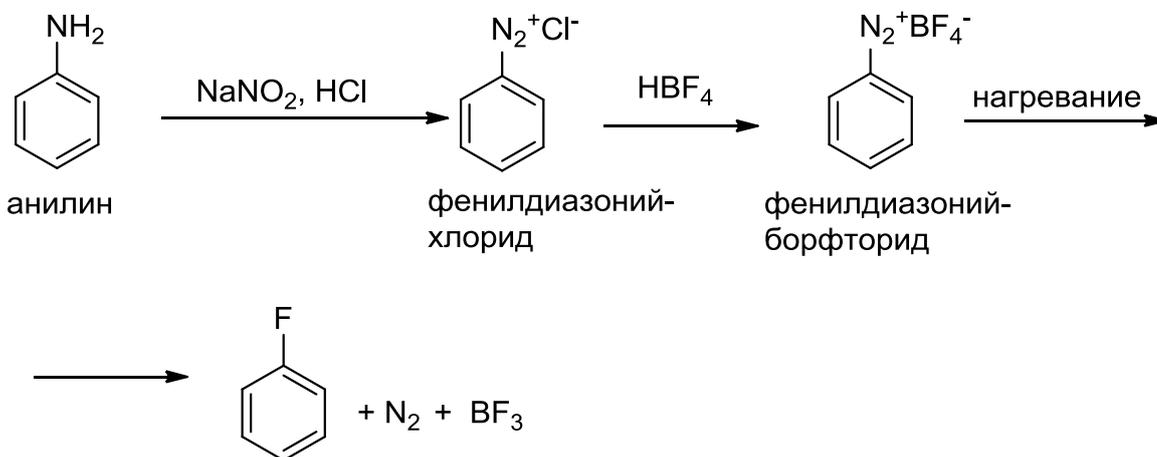
Например:



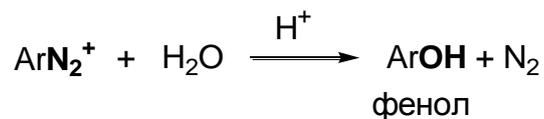
3. Замещение на F:



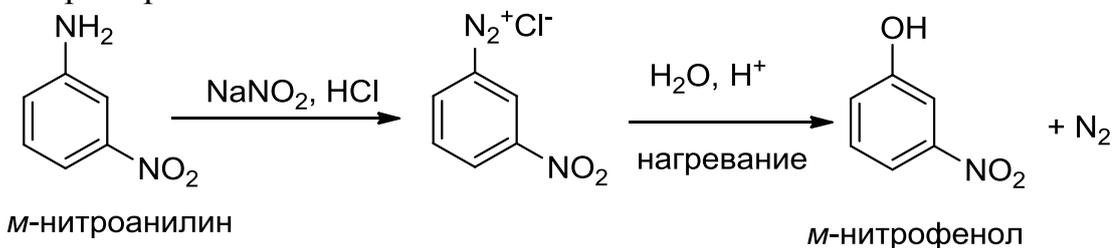
Например:



4. Замещение на OH:



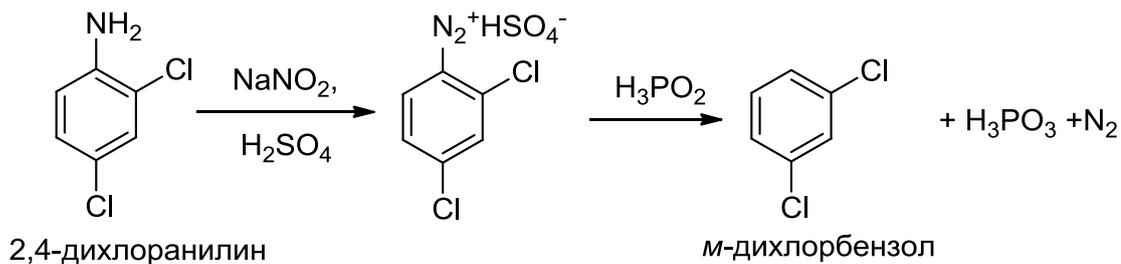
Например:



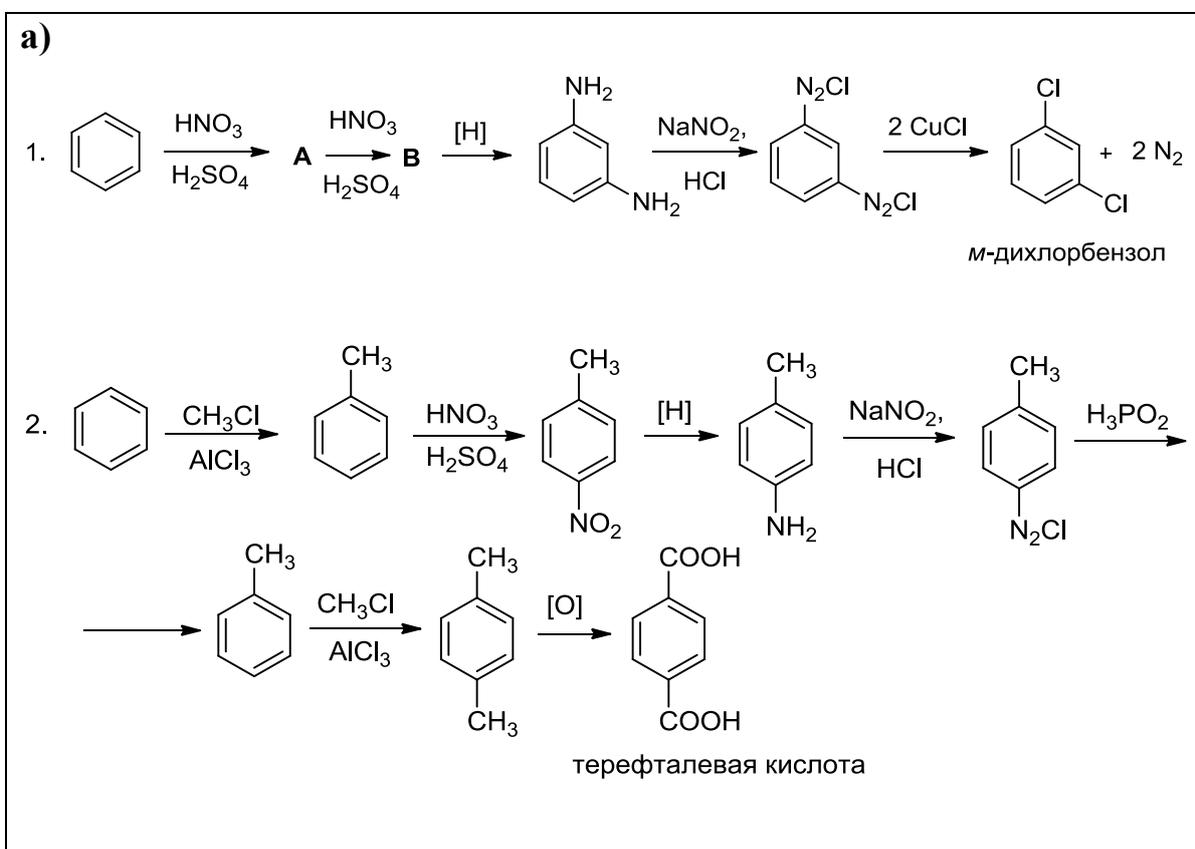
5. Замещение на H:

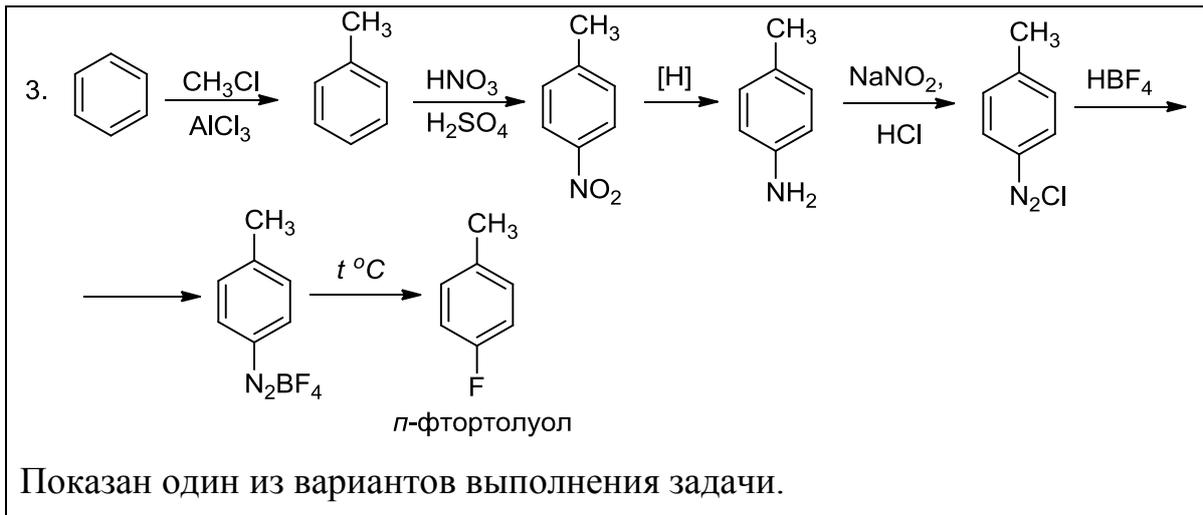


Например:

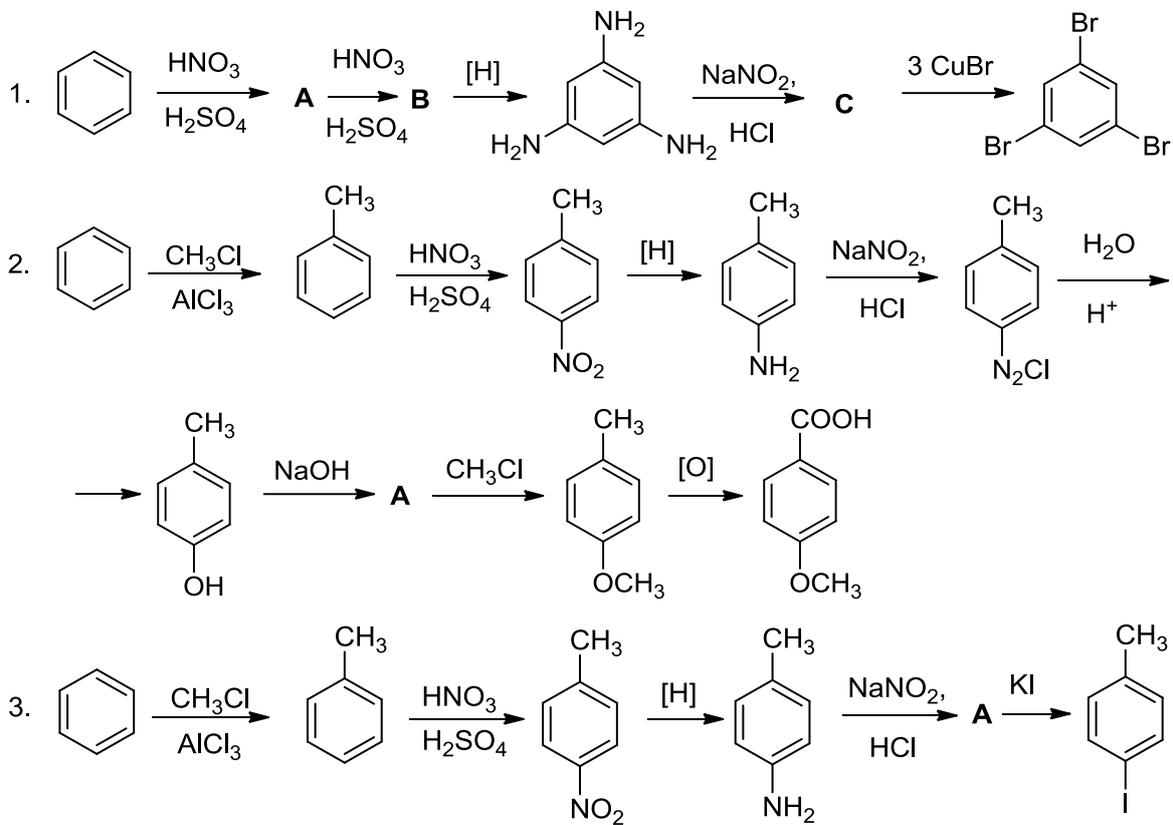


13.3. При выполнении задания необходимо знать влияние заместителя в ароматическом кольце на введение следующего заместителя (заместители 1-го и 2-го рода). Помните, что **диазогруппа является *ме-та*-ориентантом**.



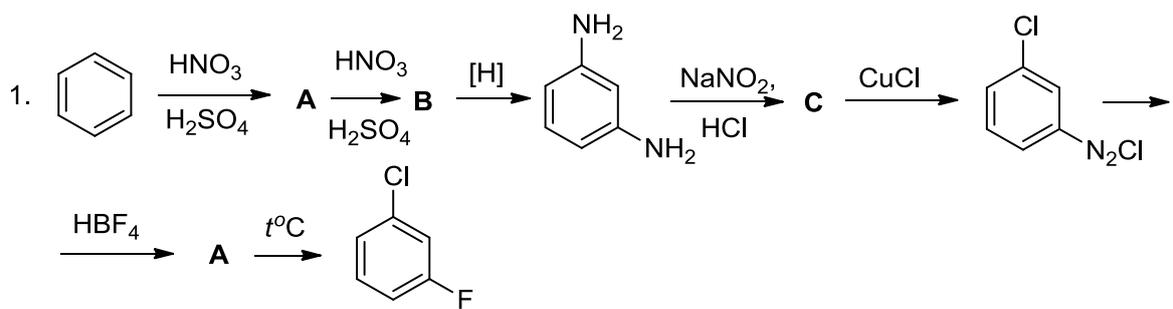


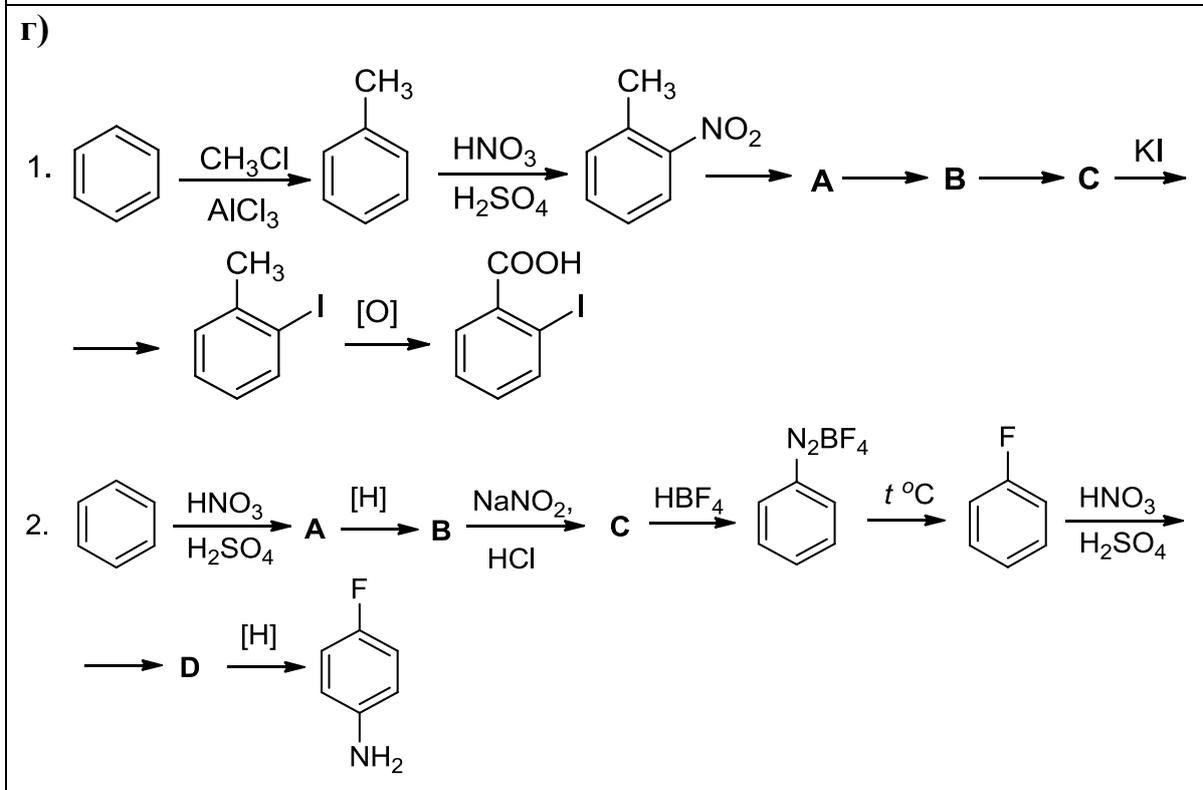
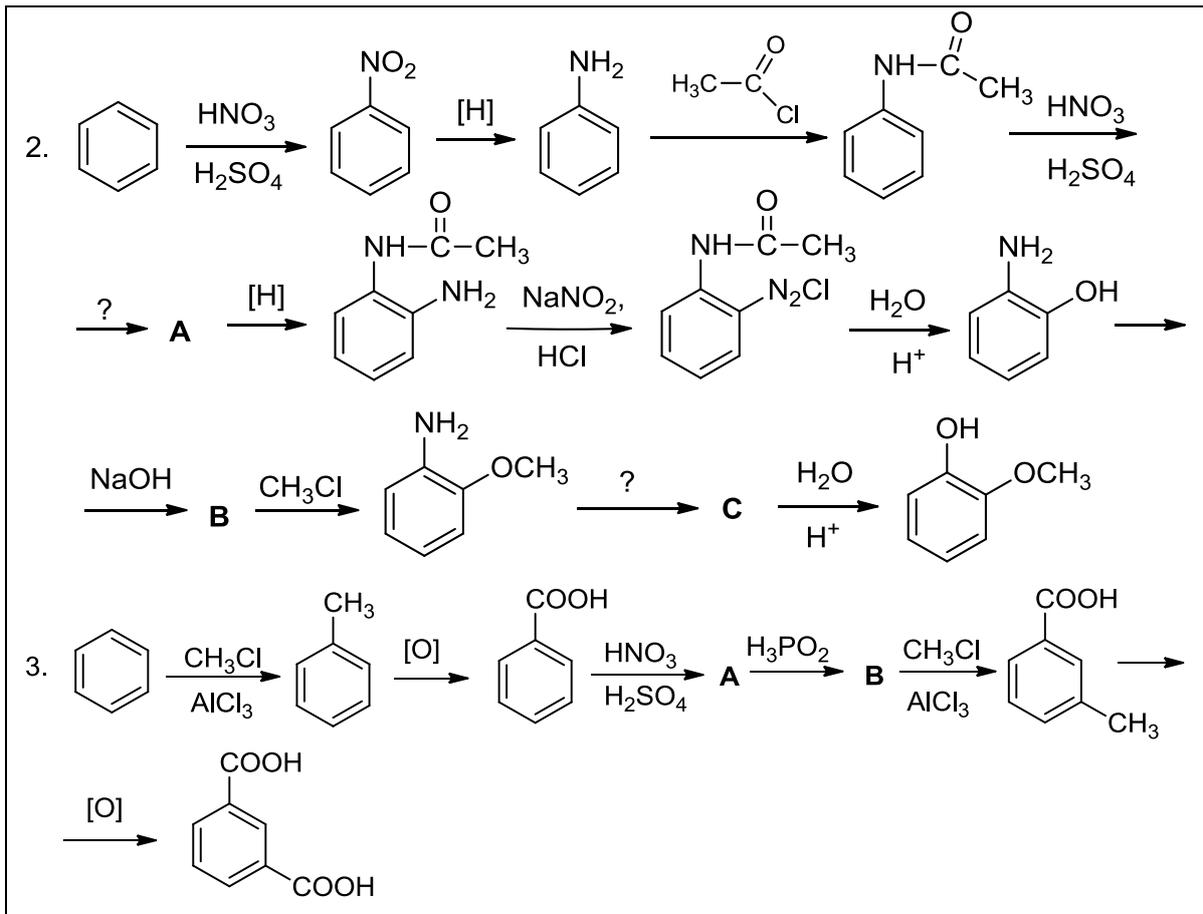
б)

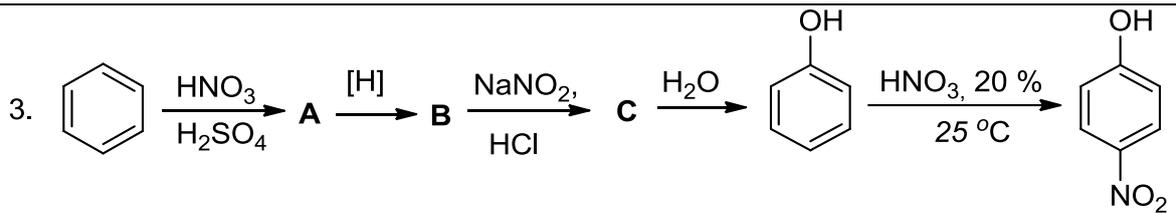


Показан один из вариантов выполнения задачи.

в)

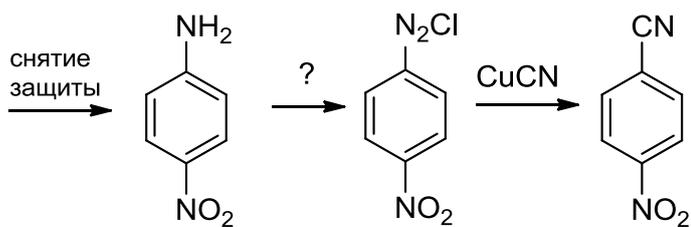
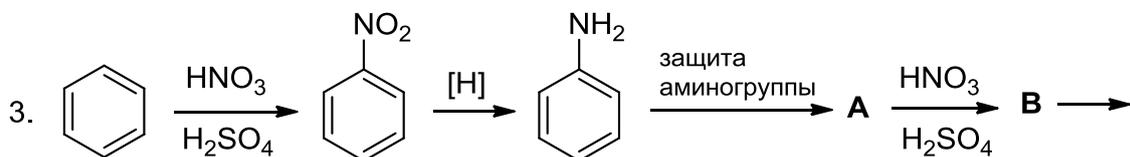
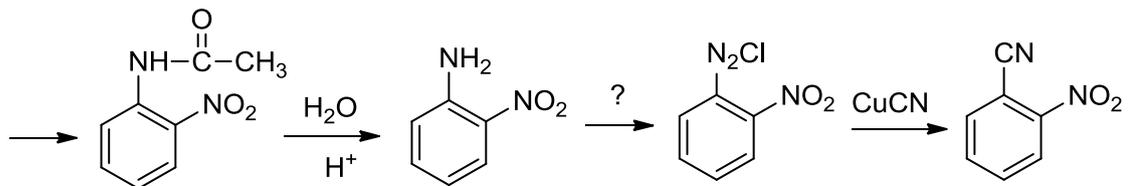
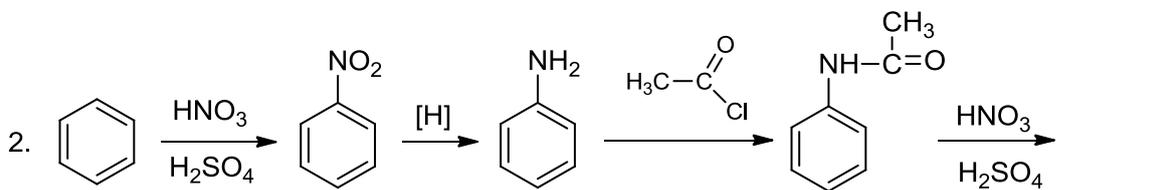
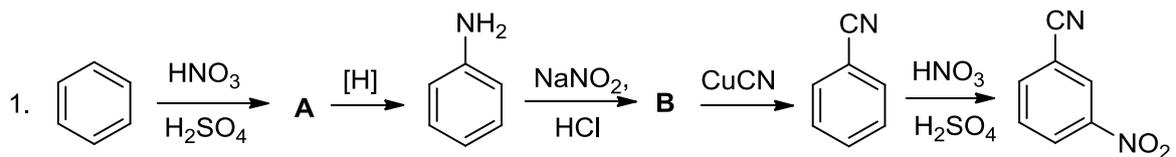






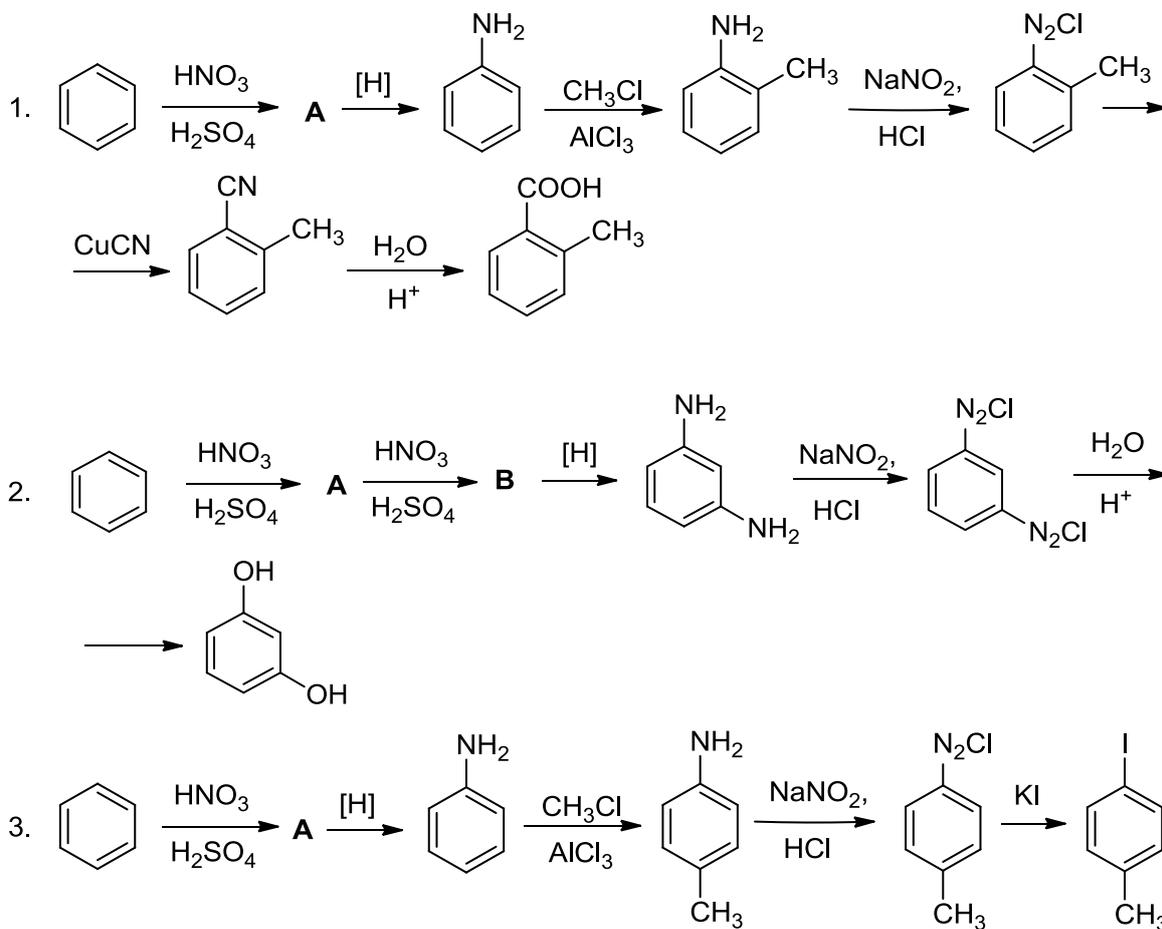
Показан один из вариантов выполнения задачи.

д)



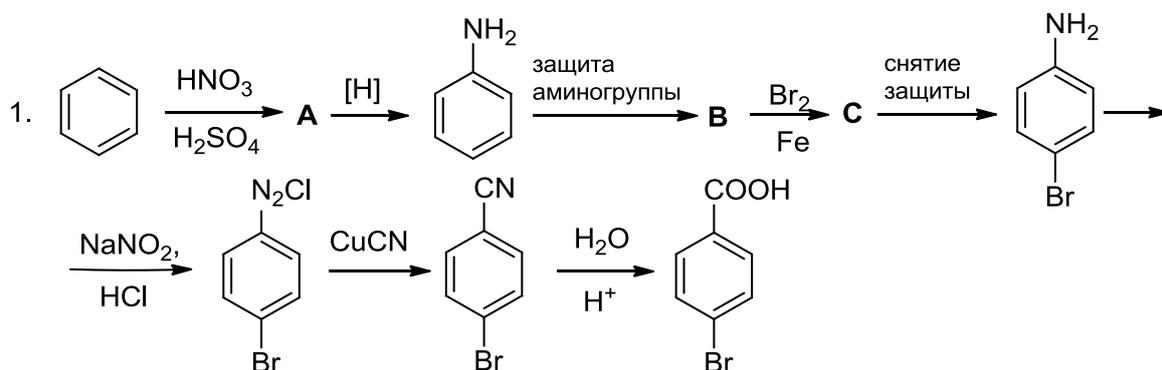
Показан один из вариантов выполнения задачи.

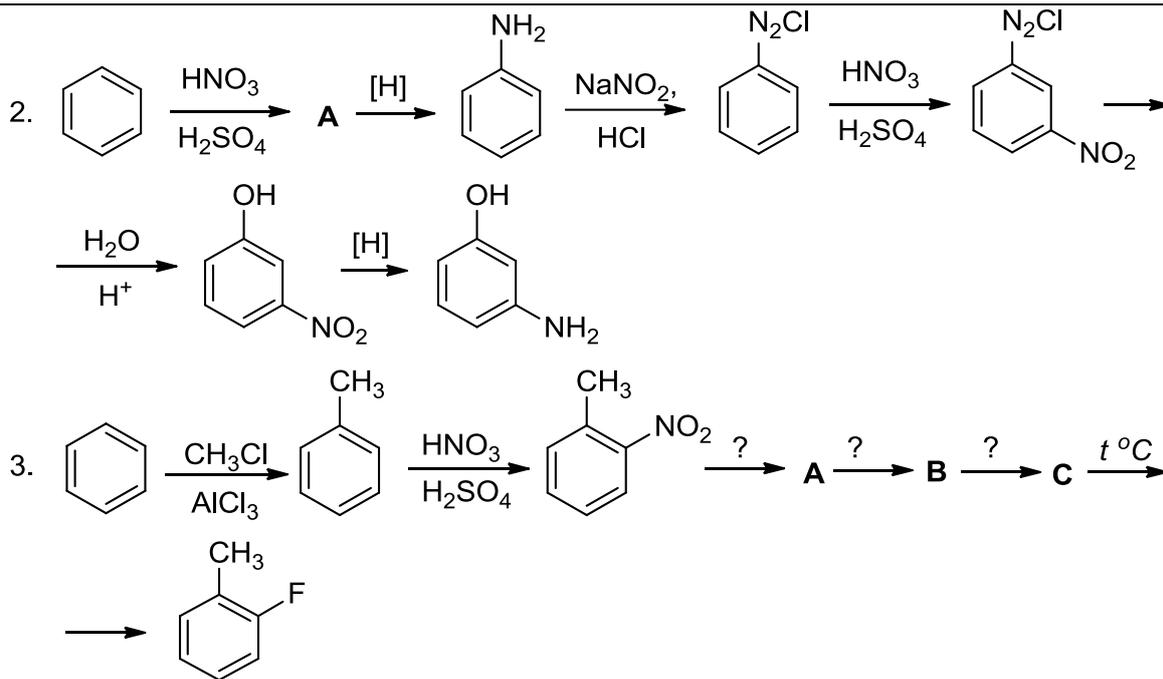
e)



Показан один из вариантов выполнения задачи.

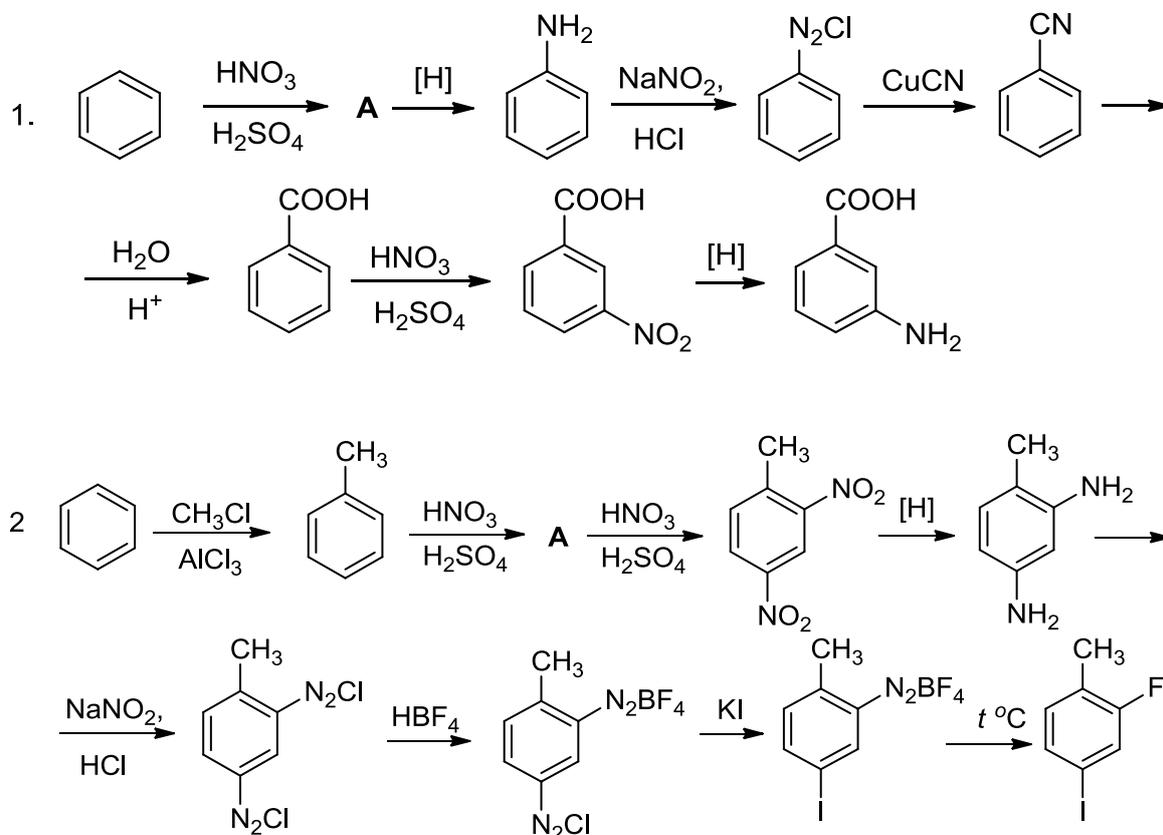
ж)

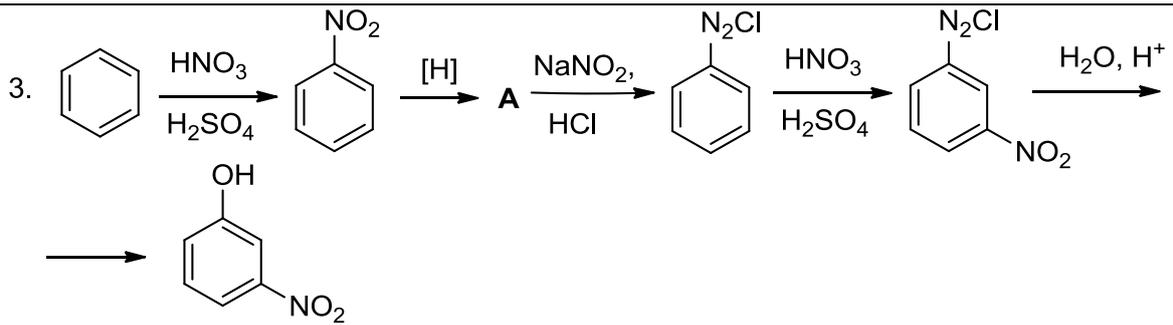




Показан один из вариантов выполнения задачи.

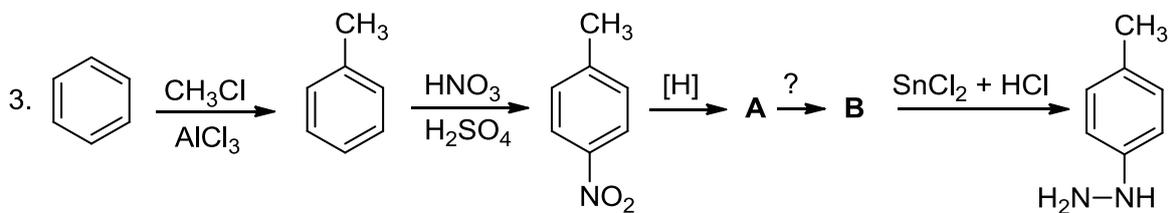
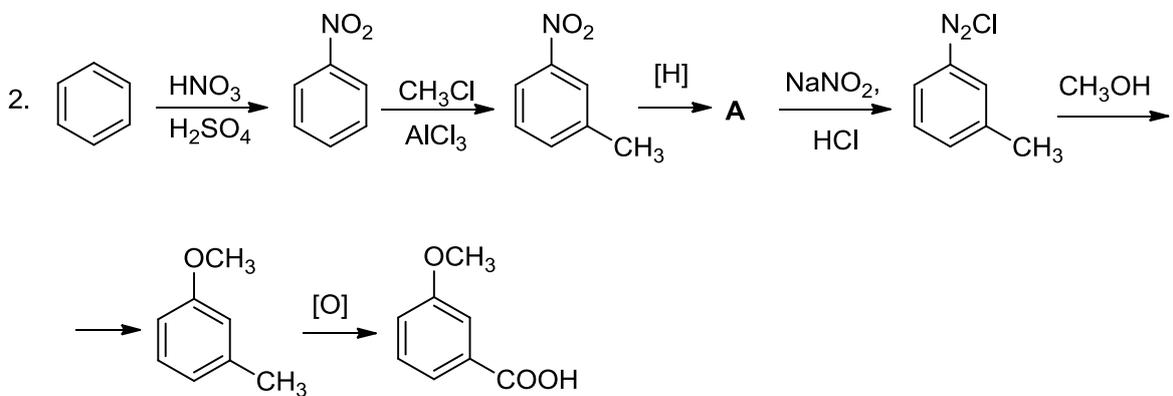
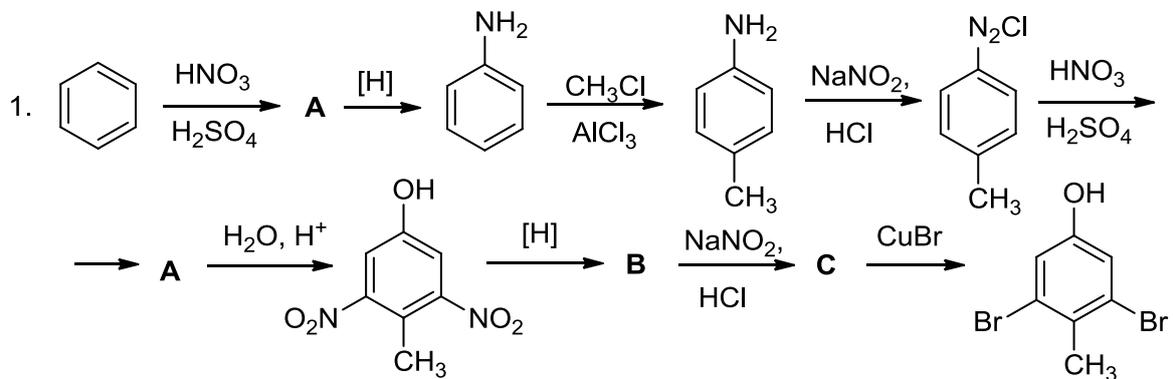
3)





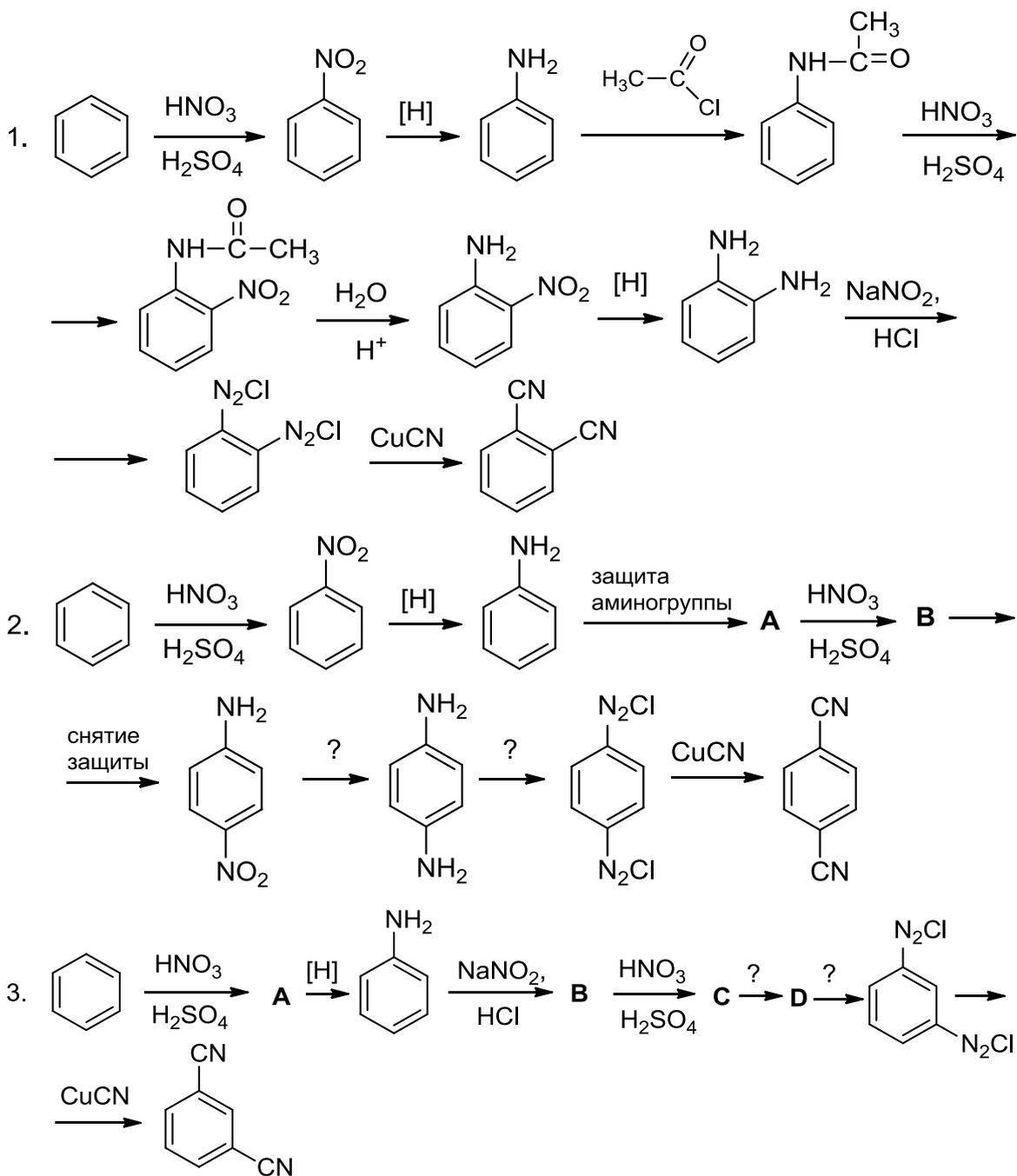
Показан один из вариантов выполнения задачи.

и)



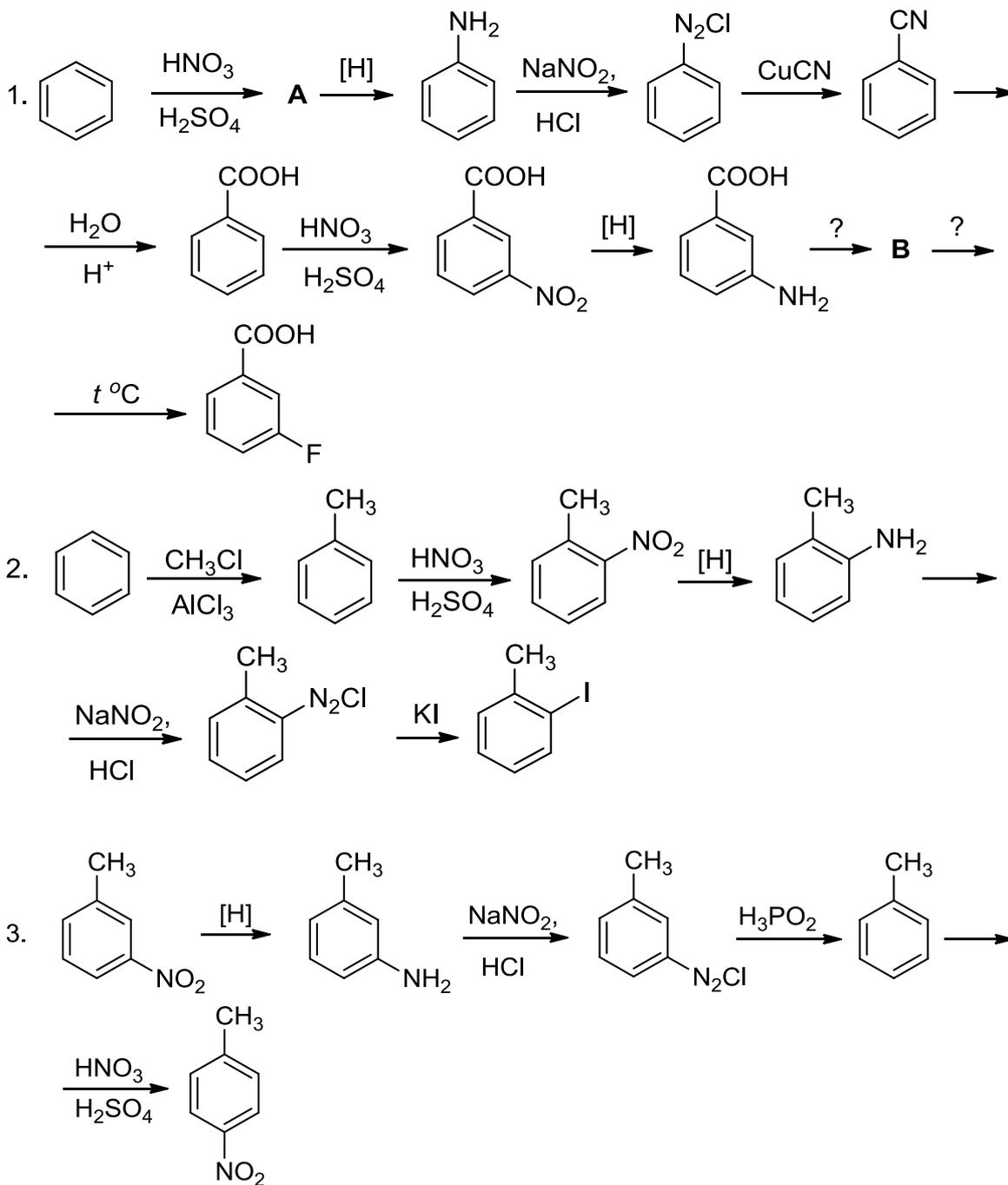
Показан один из вариантов выполнения задачи.

к)



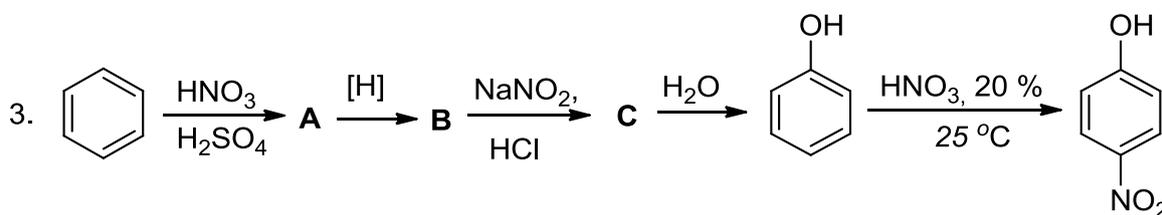
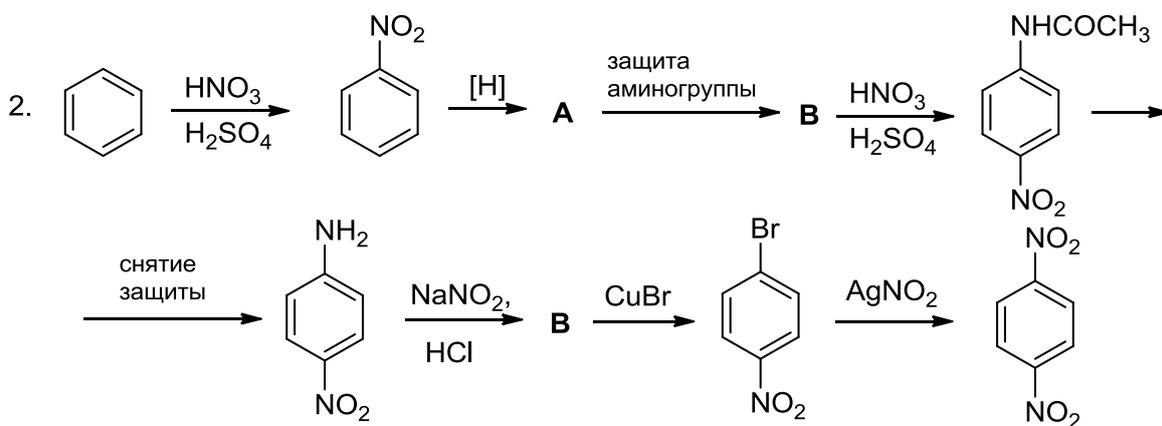
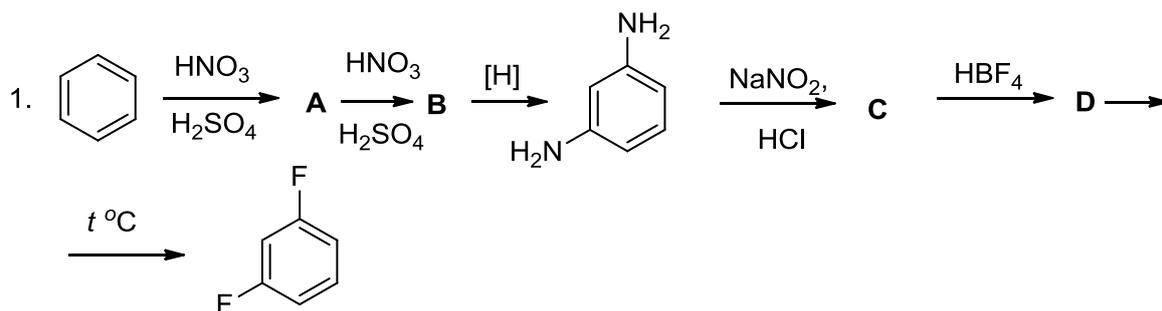
Показан один из вариантов выполнения задачи.

л)



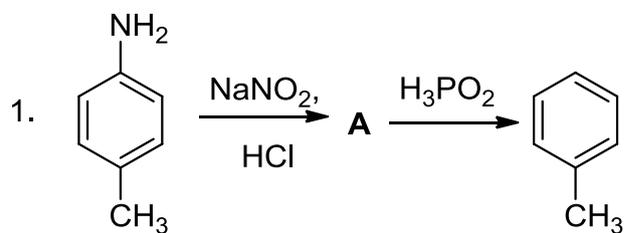
Показан один из вариантов выполнения задачи.

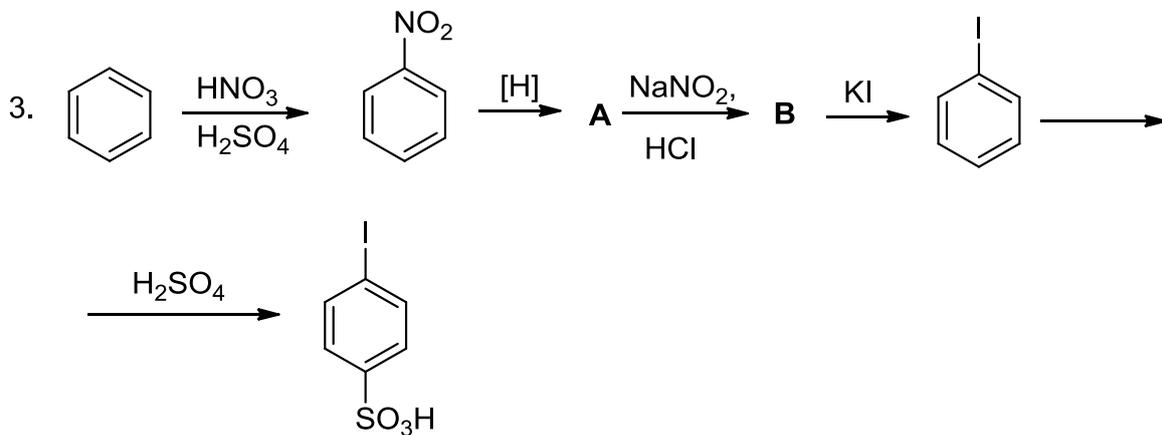
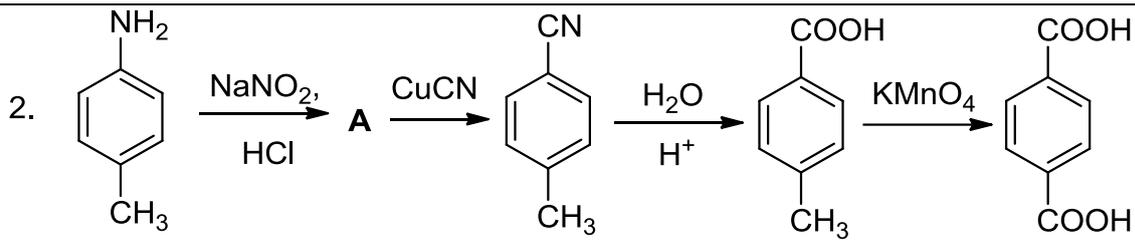
М)



Показан один из вариантов выполнения задачи.

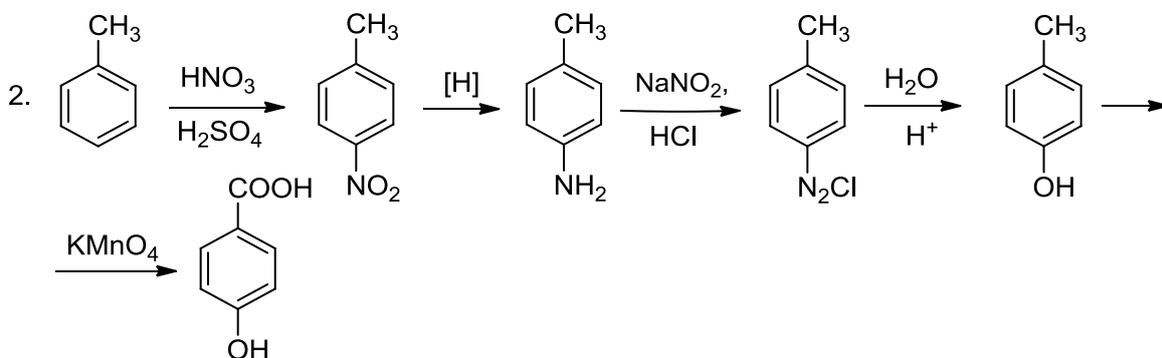
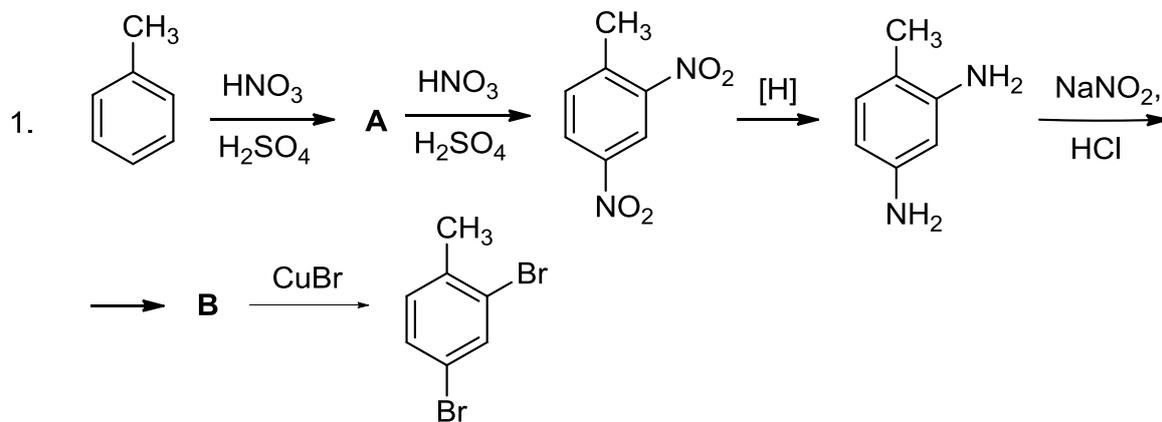
Н)

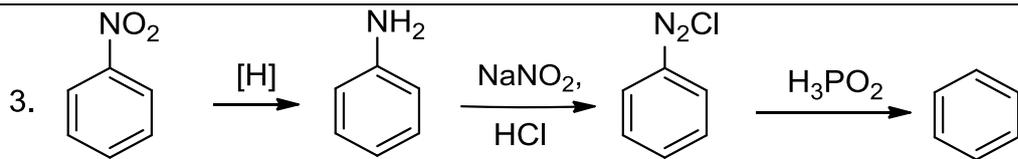




Показан один из вариантов выполнения задачи.

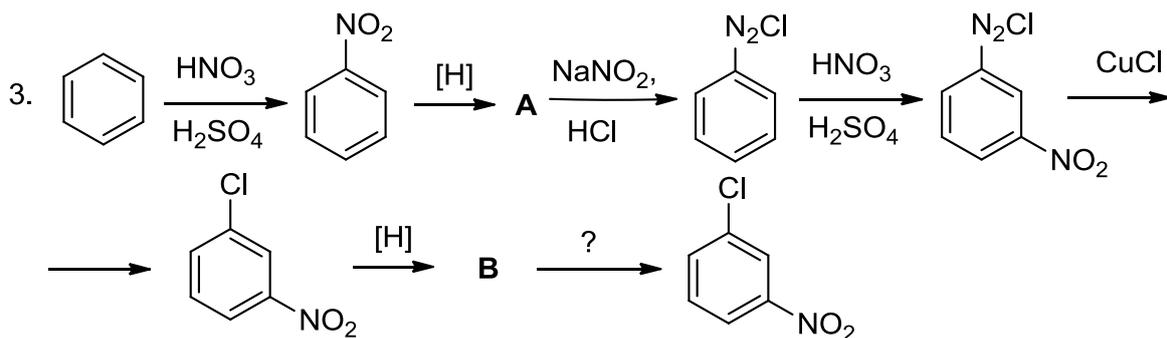
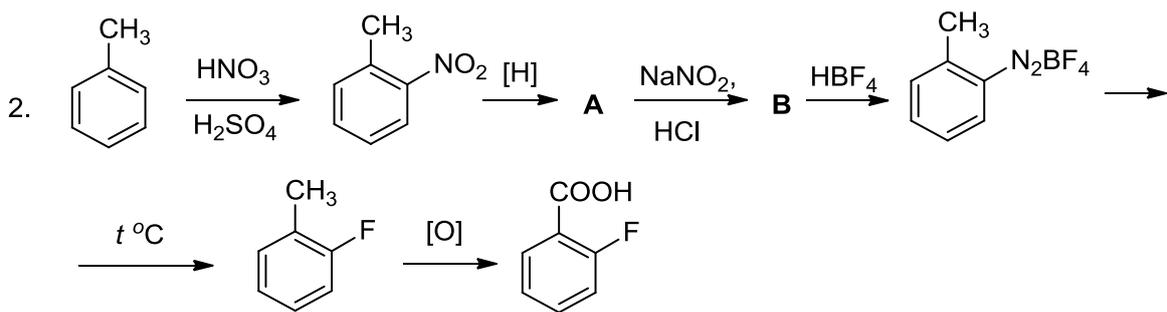
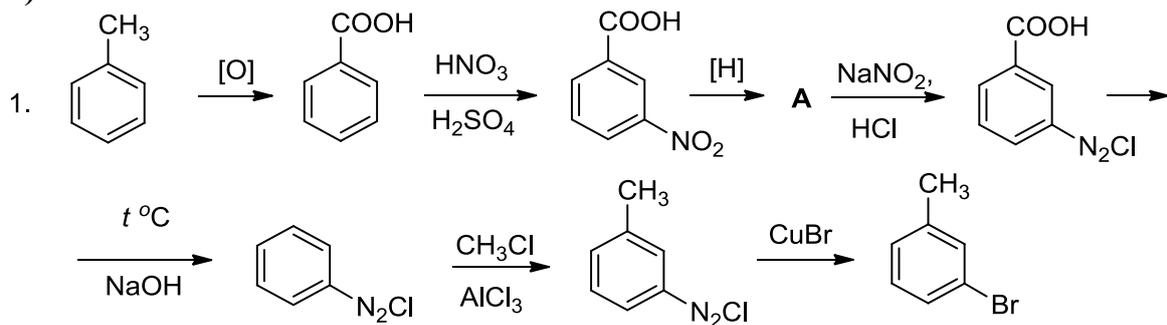
о)





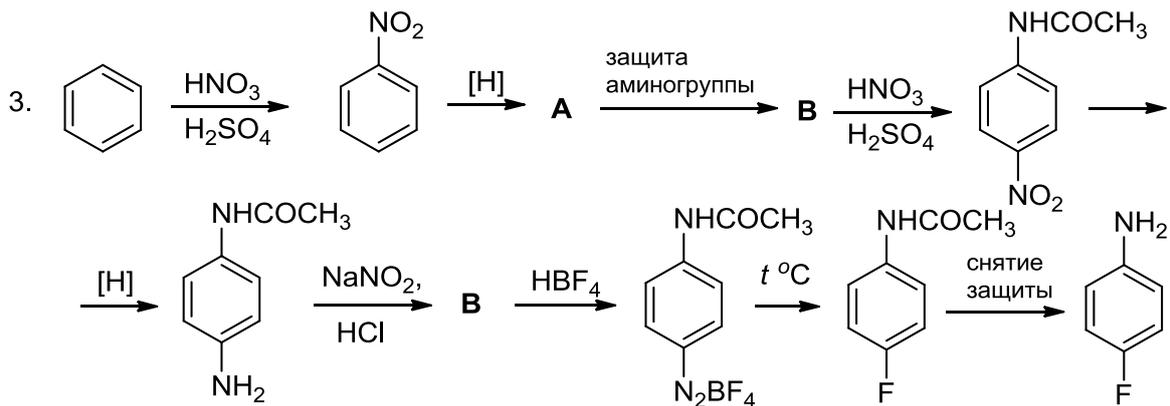
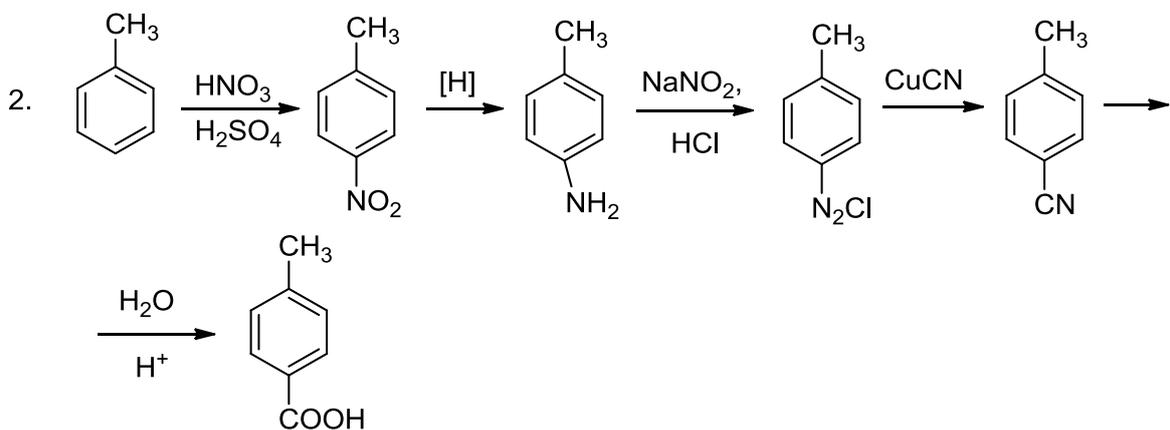
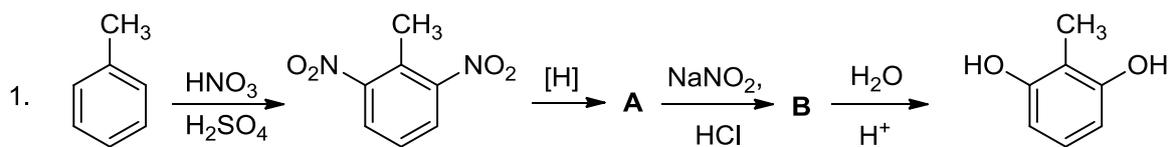
Показан один из вариантов выполнения задачи.

п)



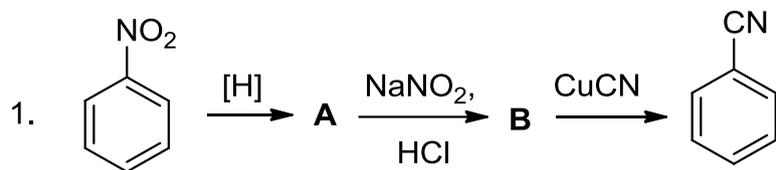
Показан один из вариантов выполнения задачи.

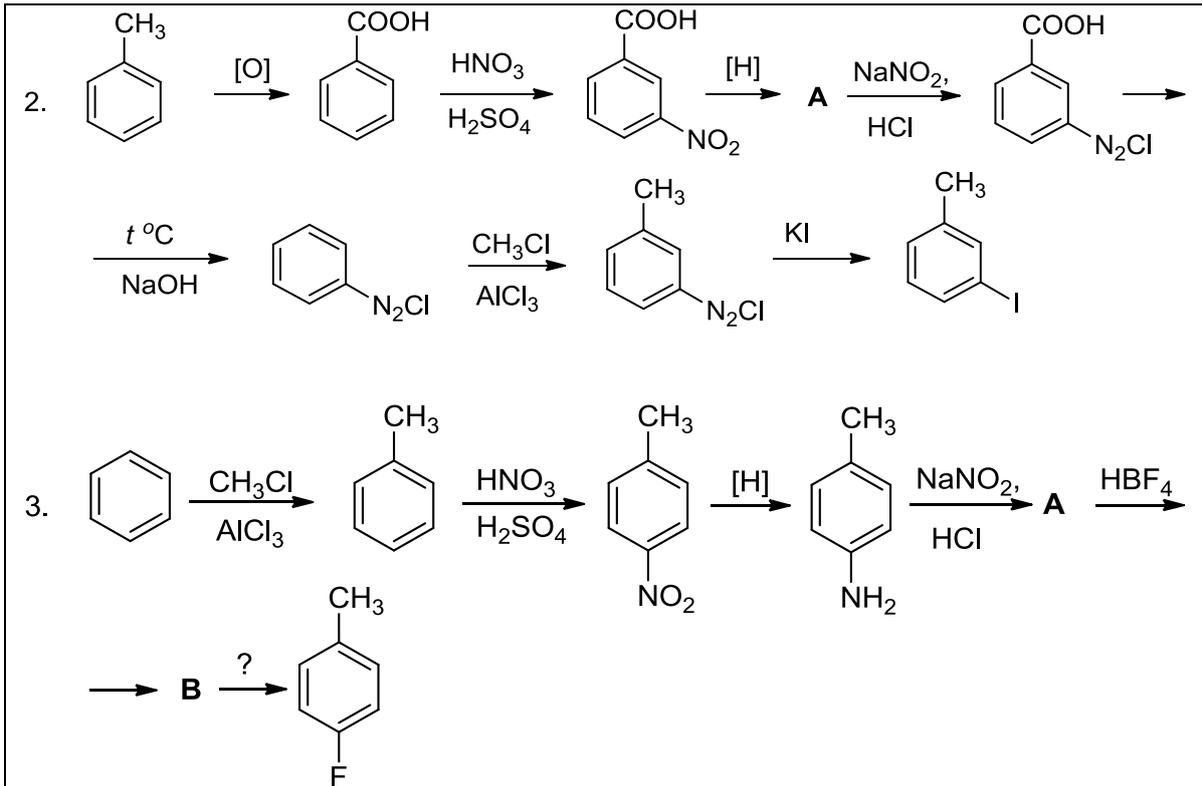
p)



Показан один из вариантов выполнения задачи.

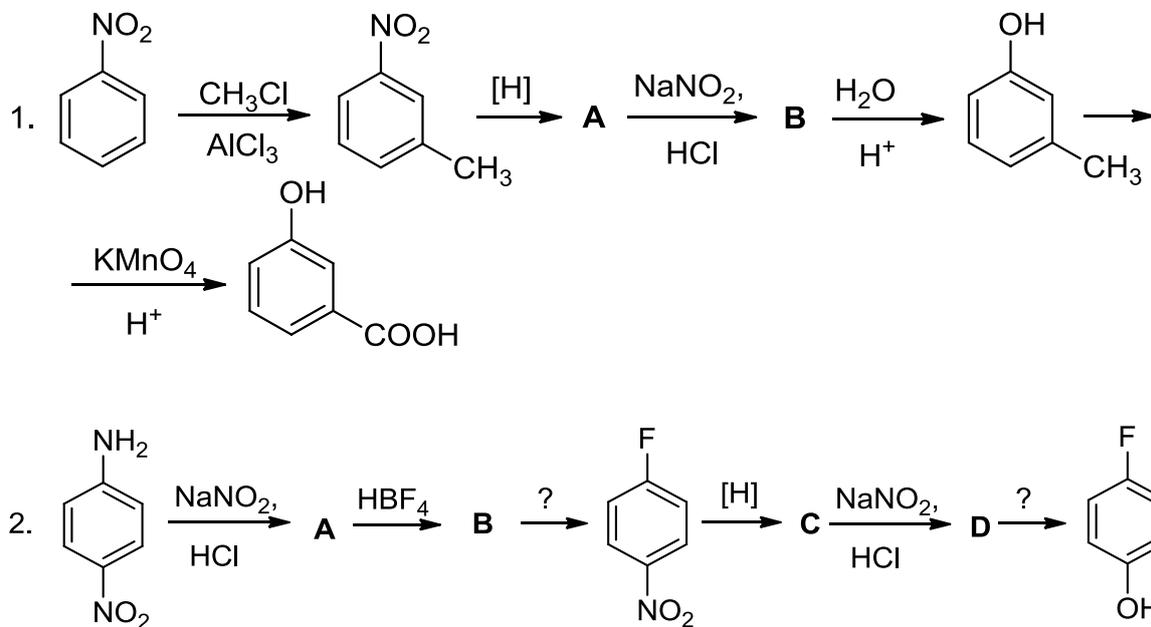
c)

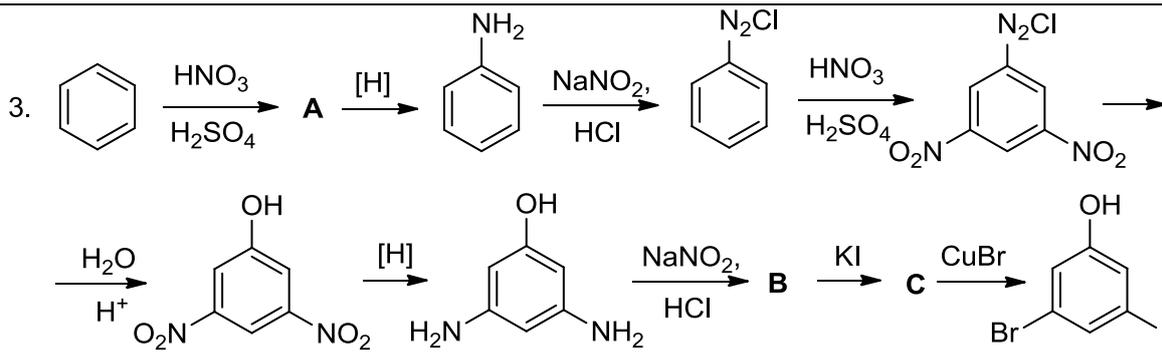




Показан один из вариантов выполнения задачи.

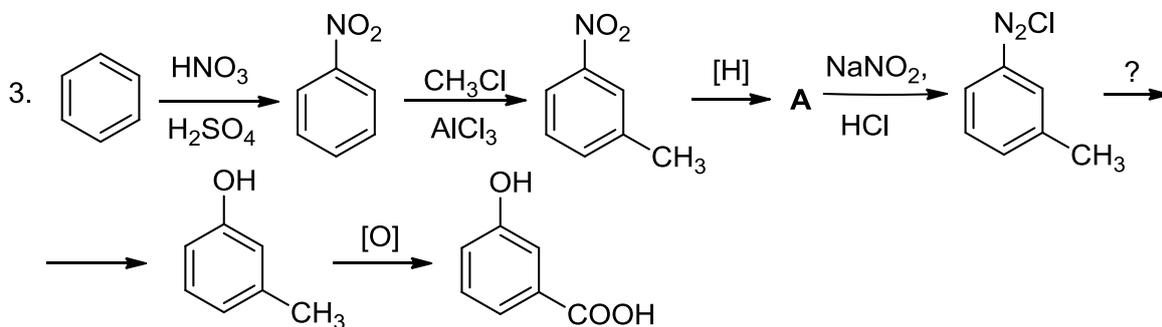
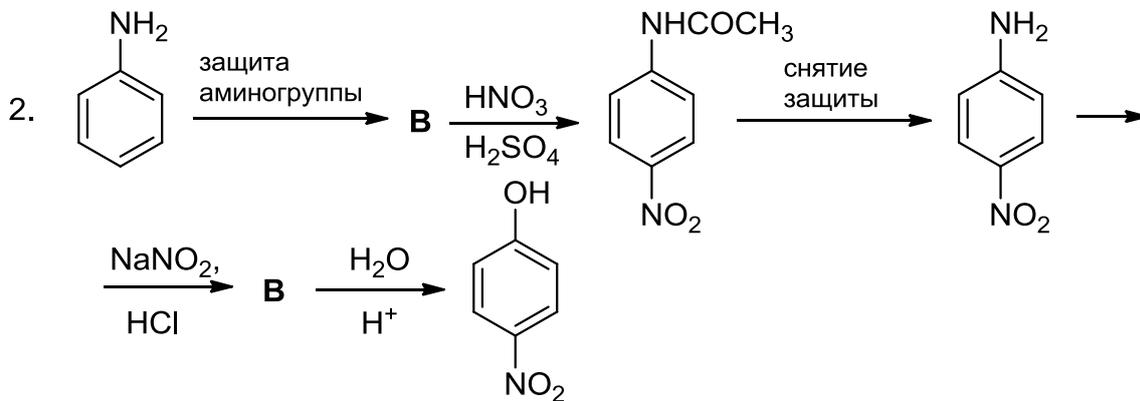
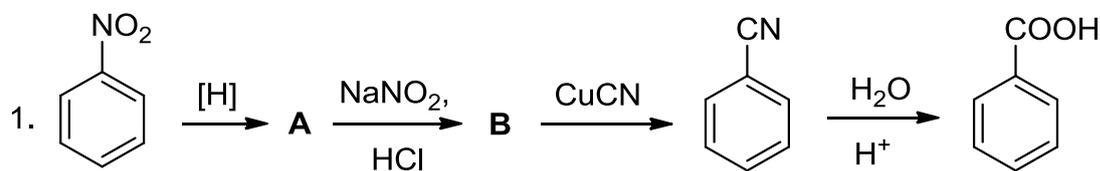
Г)





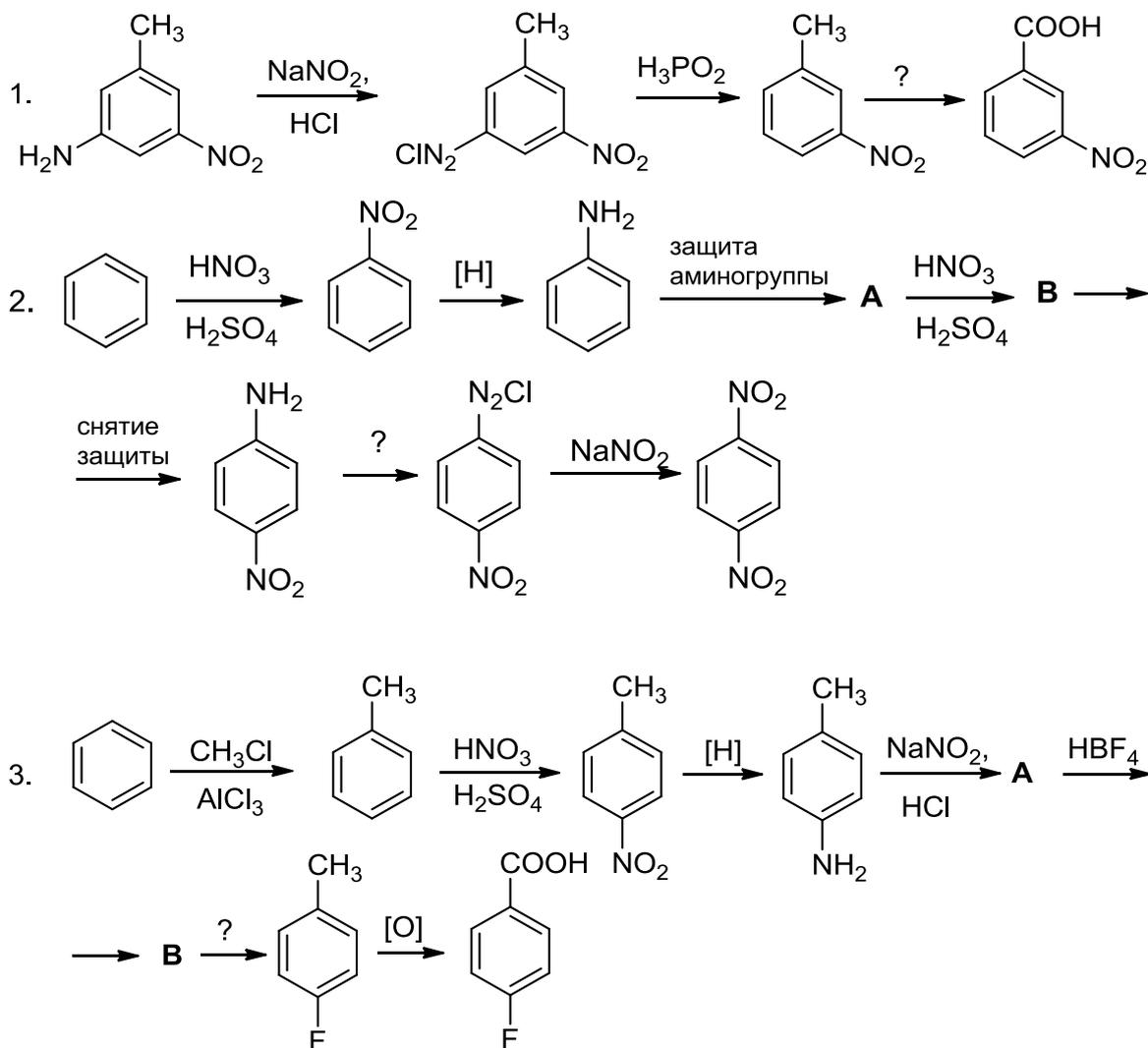
Показан один из вариантов выполнения задачи.

у)



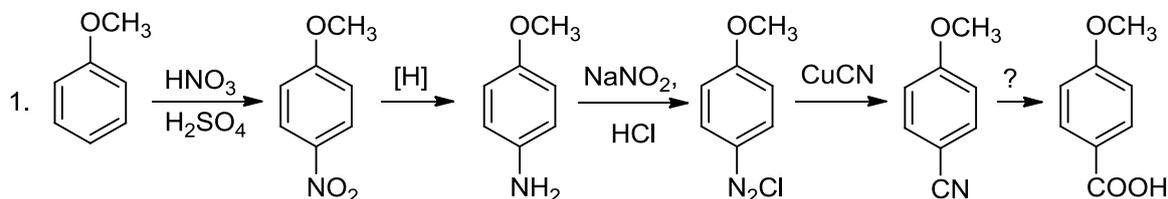
Показан один из вариантов выполнения задачи.

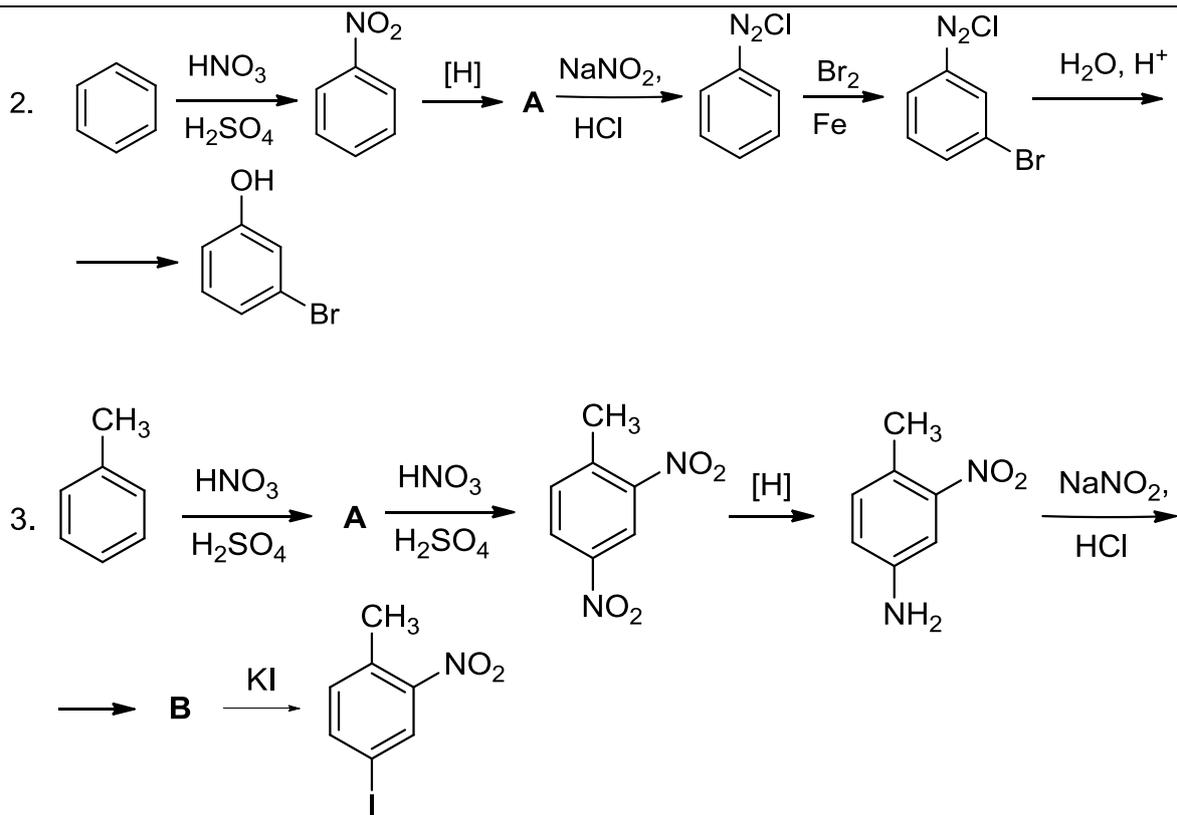
ф)



Показан один из вариантов выполнения задачи.

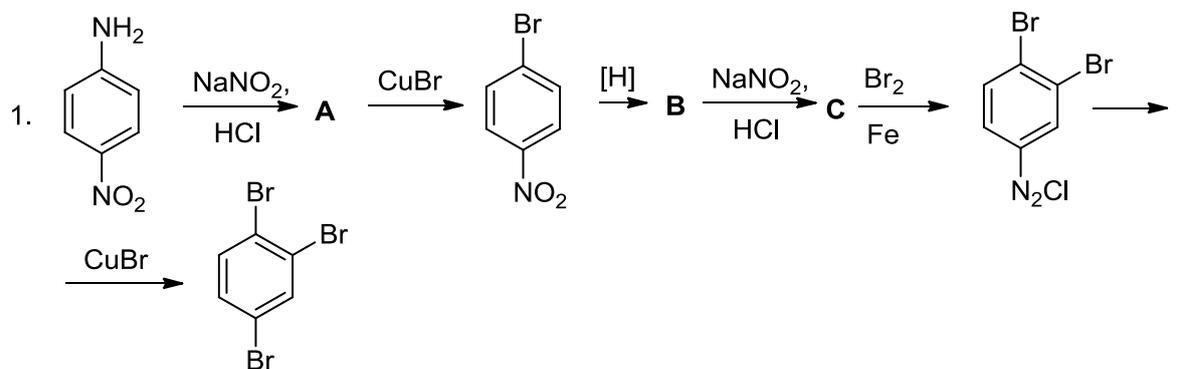
х)

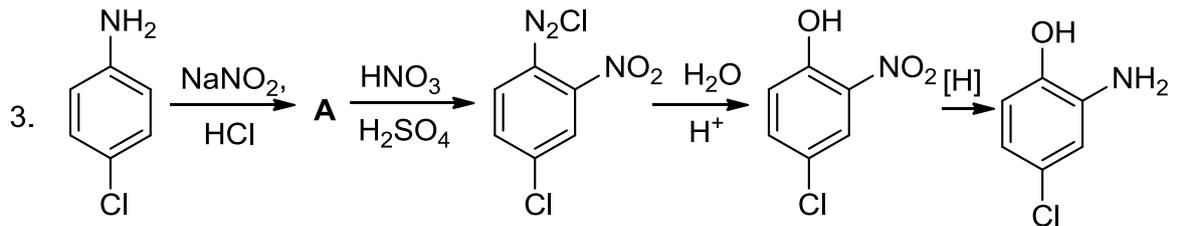
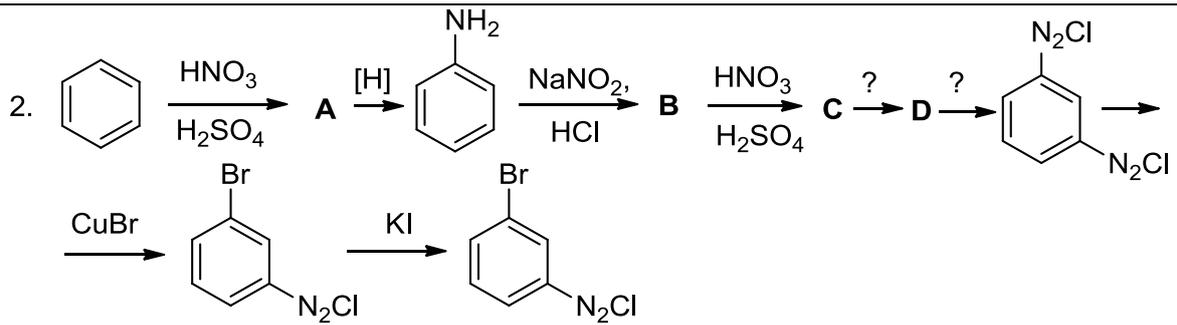




Показан один из вариантов выполнения задачи.

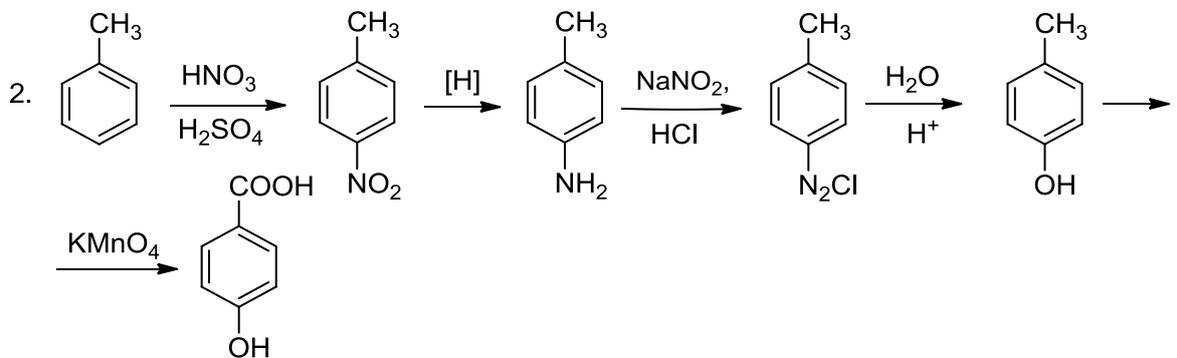
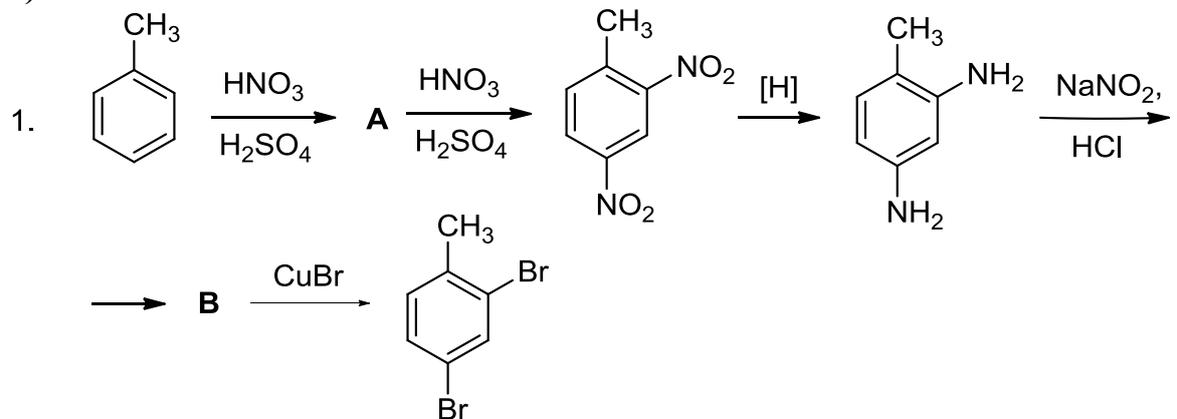
ц)

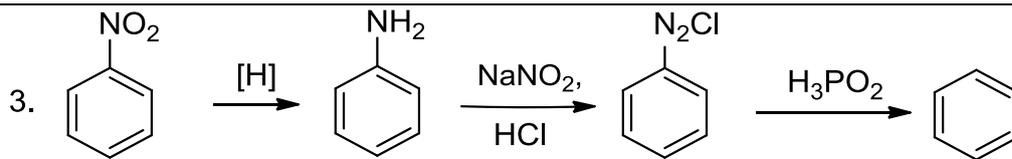




Показан один из вариантов выполнения задачи.

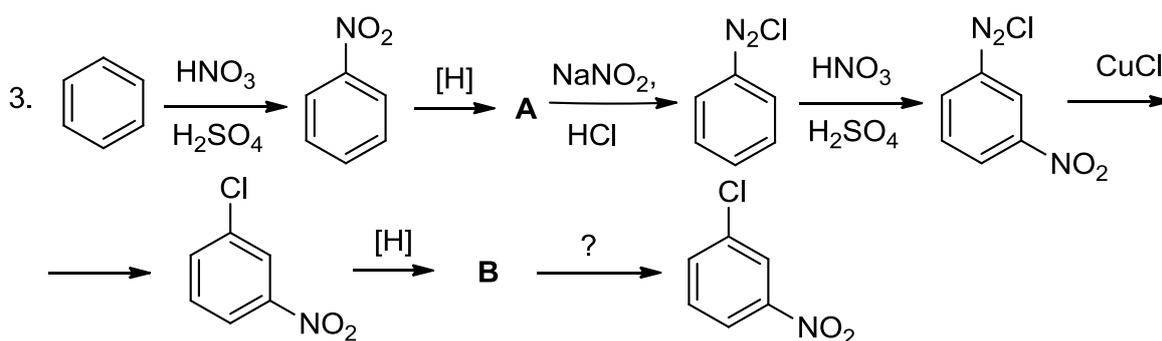
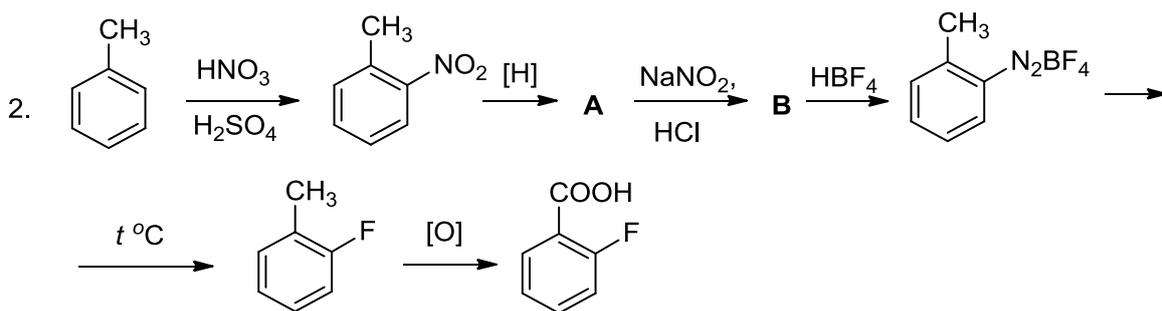
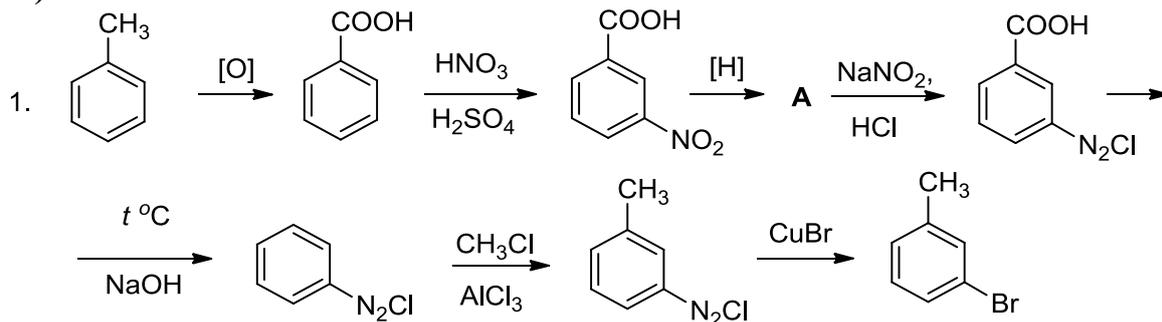
ч)





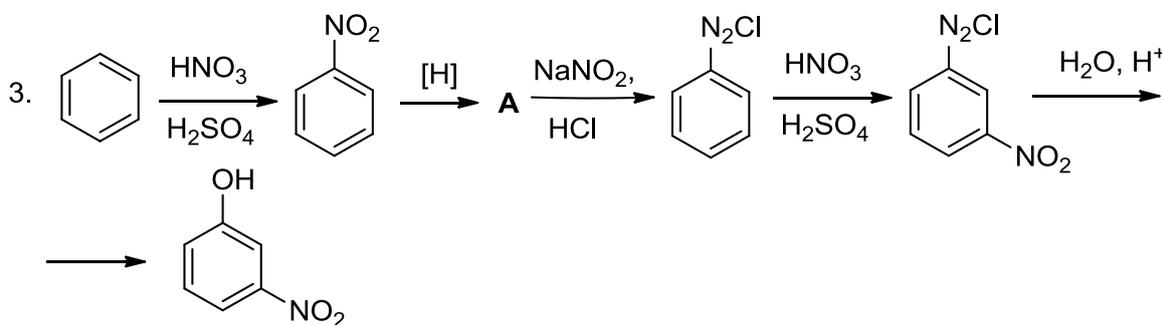
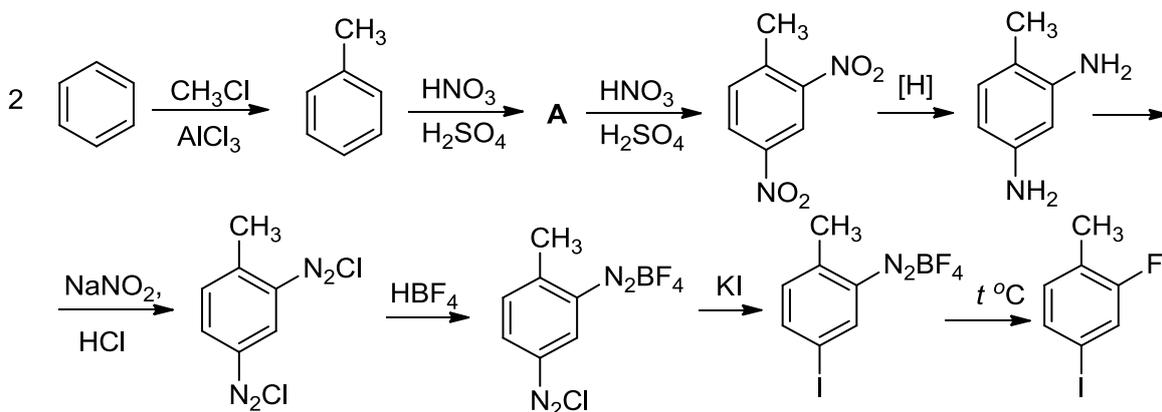
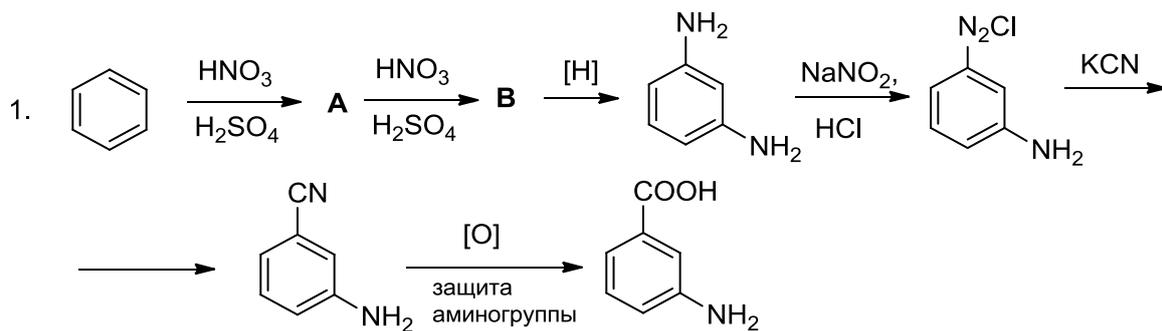
Показан один из вариантов выполнения задачи.

III)



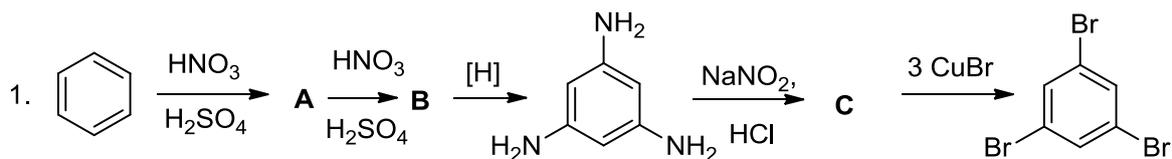
Показан один из вариантов выполнения задачи.

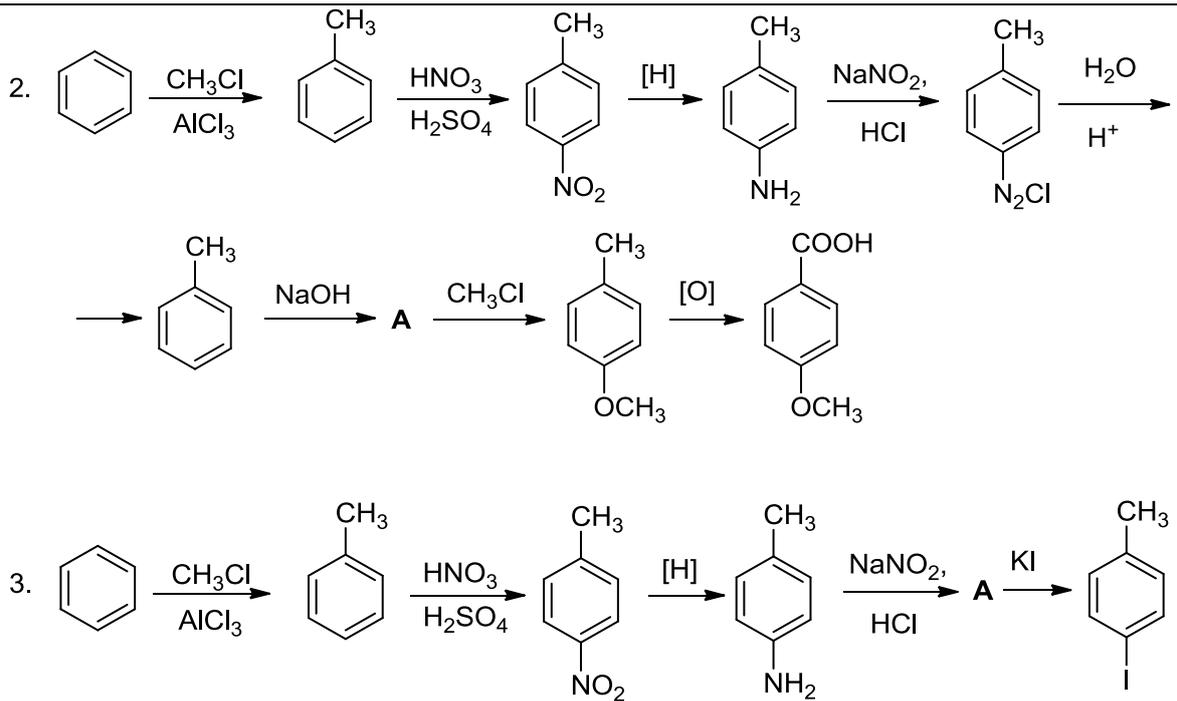
III)



Показан один из вариантов выполнения задачи.

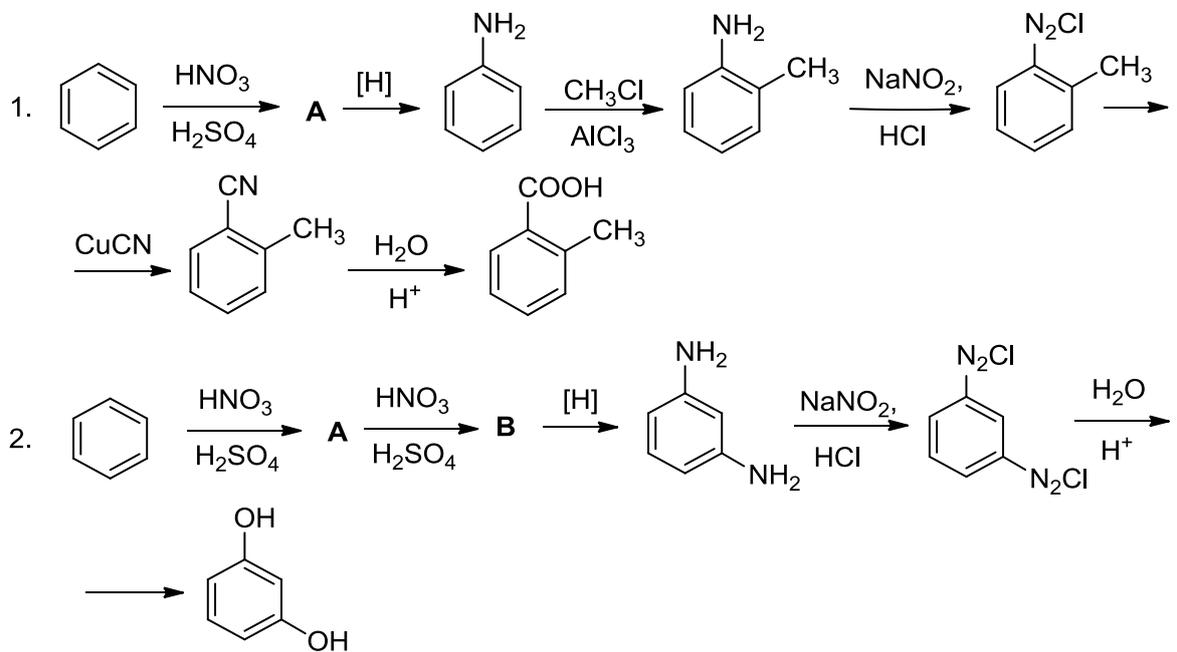
э)

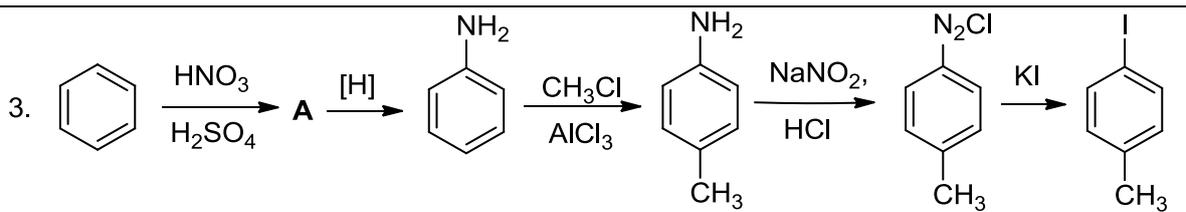




Показан один из вариантов выполнения задачи.

ю)



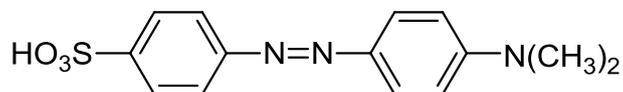


Показан один из вариантов выполнения задачи.

13.4.

Азокрасители обычно получают путем взаимодействия солей диазония с фенолами или ароматическими аминами – реакцией азосочетания. Азокрасители – соединения, которые интенсивно окрашены. В зависимости от структуры молекулы они могут быть окрашены в интенсивно желтый, оранжевый, красный, синий и зеленый. Примерно половина используемых в промышленности красителей являются азокрасителями. Многие индикаторы, используемые в аналитической химии, также являются азокрасителями.

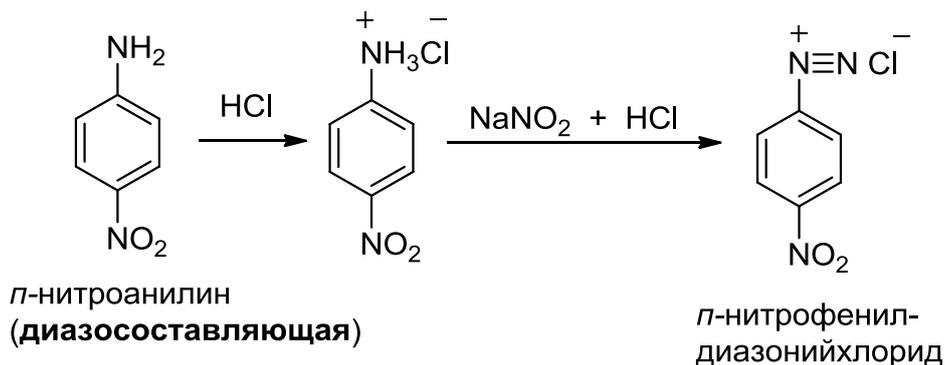
Например:



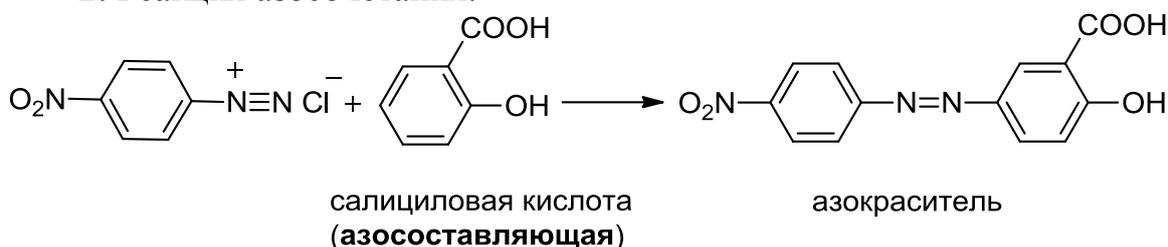
метилоранжевый
(гелиантин)

Исходный для получения азокрасителей первичный ароматический амин, который путем диазотирования превращают в диазосоединение, называется **диазосоставляющей**, а фенол или амин, вводимый в азосочетание, – **азосоставляющей** красителя. Используя различные комбинации диазосоставляющих и азосоставляющих, получают множество азокрасителей различных цветов и назначений. Для примера можно привести полную схему синтеза оранжевого красителя для шерсти и шелка, взяв в качестве диазосоставляющей *p*-нитроанилин и в качестве азосоставляющей салициловую кислоту:

1. Получение соли диазония из диазосоставляющей:



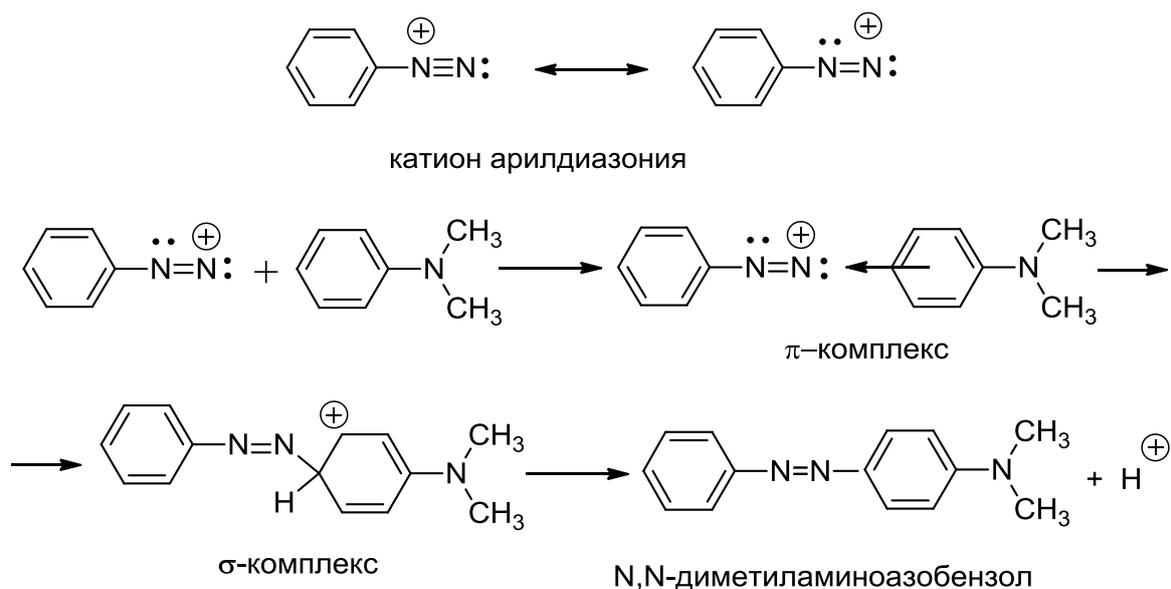
2. Реакция азосочетания:

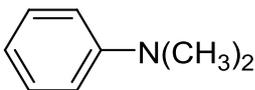
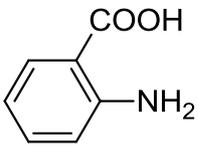
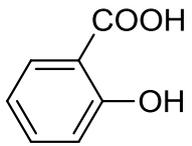
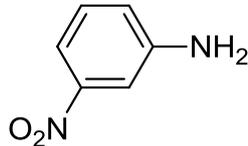
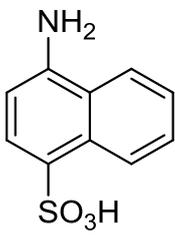
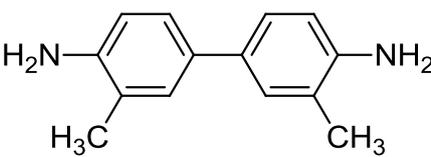
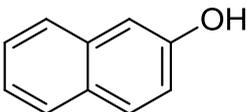
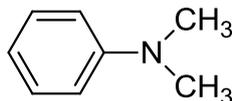
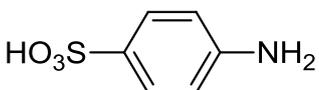
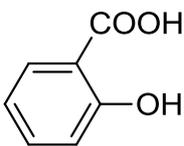
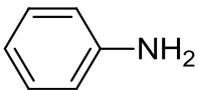
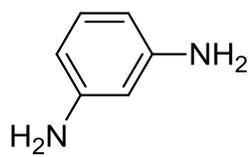
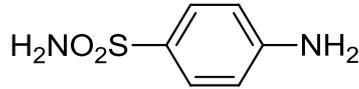


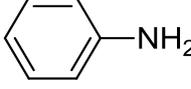
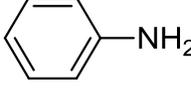
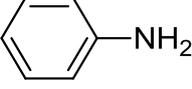
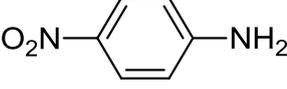
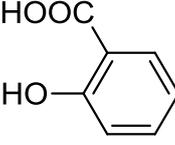
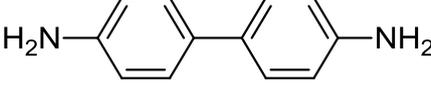
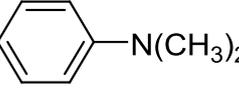
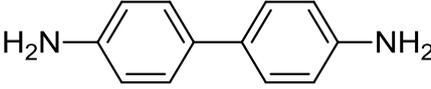
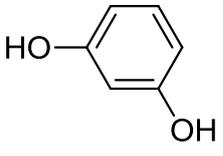
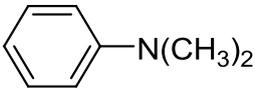
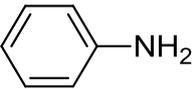
Замещение обычно протекает в *para*-положение к активирующей группе. Если *para*-положение занято, то реакция идет по *ortho*-положению. Сочетание с фенолами проводят в слабощелочном растворе, а с аминами – в слабокислом.

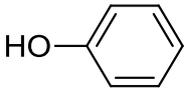
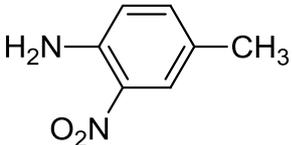
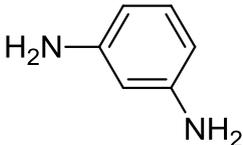
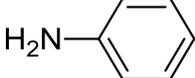
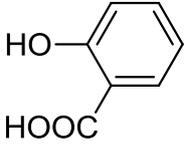
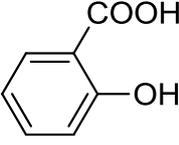
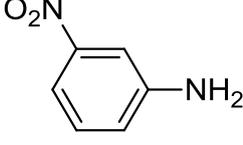
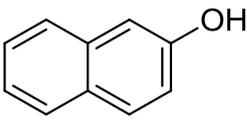
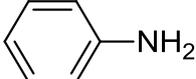
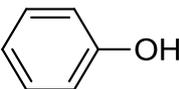
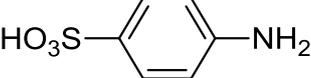
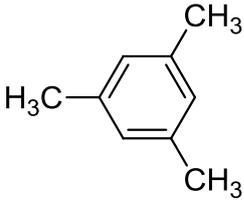
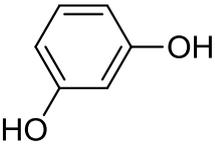
Механизм реакции азосочетания

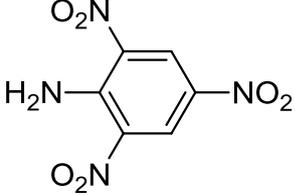
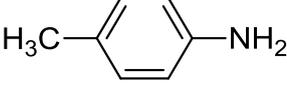
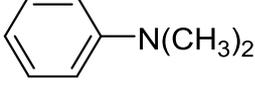
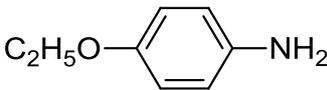
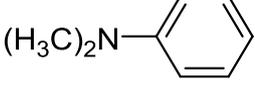
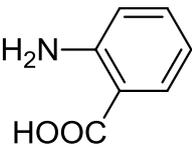
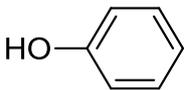
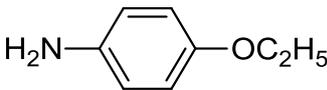
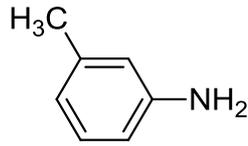
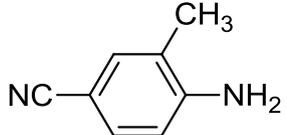
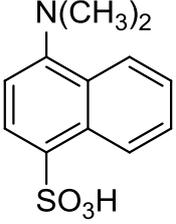
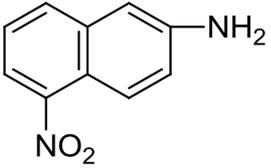
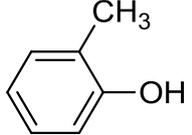
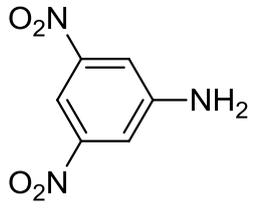
Реакция азосочетания относится к реакциям электрофильного замещения и протекает через образование π - и σ -комплексов. Роль электрофила выполняет катион арилдазония.



<p>а) азосоставляющая</p>  <p>диазосоставляющая</p> 	<p>б) азосоставляющая</p>  <p>диазосоставляющая</p> 
<p>в) азосоставляющая</p>  <p>диазосоставляющая</p> 	
<p>г) азосоставляющая</p>  <p>диазосоставляющая</p> 	<p>д) азосоставляющая</p>  <p>диазосоставляющая</p> 
<p>е) азосоставляющая</p>  <p>диазосоставляющая</p> 	<p>ж) азосоставляющая</p>  <p>диазосоставляющая</p> 

<p>з) азосоставляющая</p>  <p>дiazосоставляющая</p> 	<p>и) азосоставляющая</p>  <p>дiazосоставляющая</p> 
<p>к) азосоставляющая</p>  <p>дiazосоставляющая</p> 	
<p>л) азосоставляющая</p>  <p>дiazосоставляющая</p> 	
<p>м) азосоставляющая</p>  <p>дiazосоставляющая</p> 	<p>н) азосоставляющая</p>  <p>дiazосоставляющая</p> 

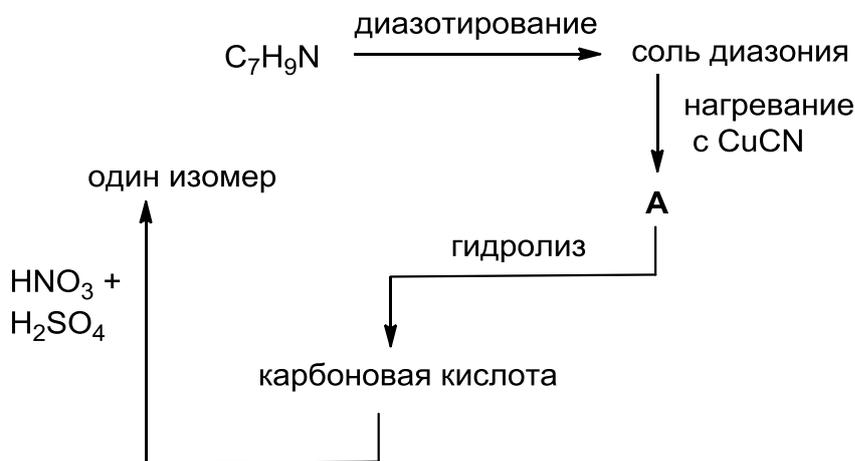
<p>о) азосоставляющая</p>  <p>диазосоставляющая</p> 	<p>п) азосоставляющая</p>  <p>диазосоставляющая</p> 
<p>р) азосоставляющая</p>  <p>диазосоставляющая</p> 	<p>с) азосоставляющая</p>  <p>диазосоставляющая</p> 
<p>т) азосоставляющая</p>  <p>диазосоставляющая</p> 	<p>у) азосоставляющая</p>  <p>диазосоставляющая</p> 
<p>ф) азосоставляющая</p>  <p>диазосоставляющая</p>	<p>х) азосоставляющая</p> 

	<p>дiazosostavlyayushchaya</p> 
<p>ц) азосоставляющая</p>  <p>дiazosostavlyayushchaya</p> 	<p>ч) азосоставляющая</p>  <p>дiazosostavlyayushchaya</p> 
<p>ш) азосоставляющая</p>  <p>Дiazosostavlyayushchaya</p> 	<p>щ) азосоставляющая</p>  <p>дiazosostavlyayushchaya</p> 
<p>э) азосоставляющая</p>  <p>дiazosostavlyayushchaya</p> 	<p>ю) азосоставляющая</p>  <p>дiazosostavlyayushchaya</p> 

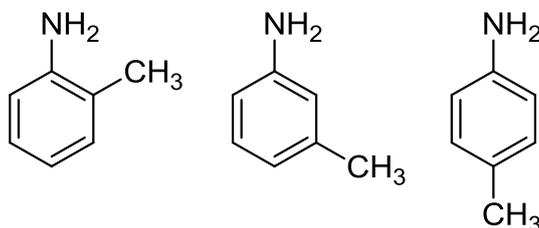
Задачи на установление строения

13.5.

а) C_7H_9N

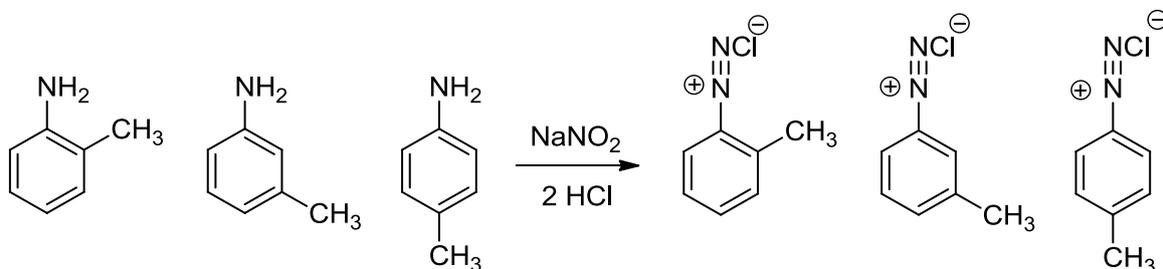


Поскольку получается соль диазония, которая далее вступает в реакции, значит, вещество C_7H_9N является ароматическим соединением. Соль диазония можно получить из амина, следовательно, данное вещество содержит бензольное кольцо, CH_3 - и NH_2 -группы. В этом случае возможны три варианта:

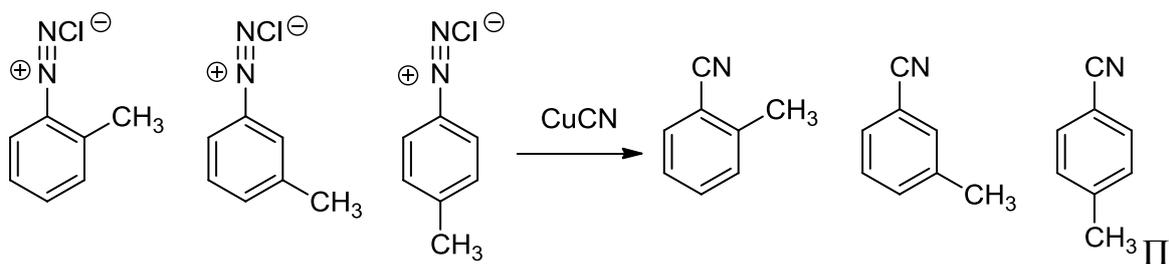


а) диазотирование:

получаем следующие продукты:

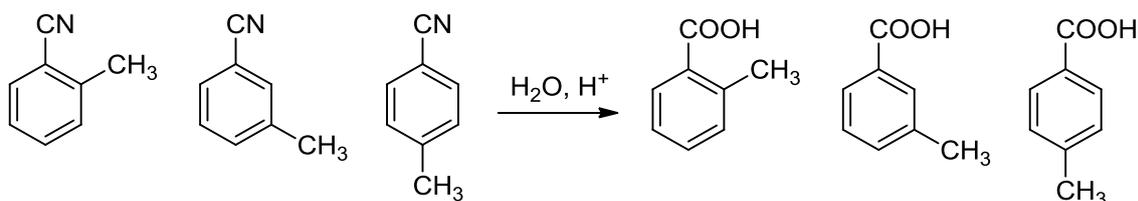


б) соли диазония нагреваем с CuCN (реакция Зандмейера):



Получаем изомерные нитрилы толуиловых кислот

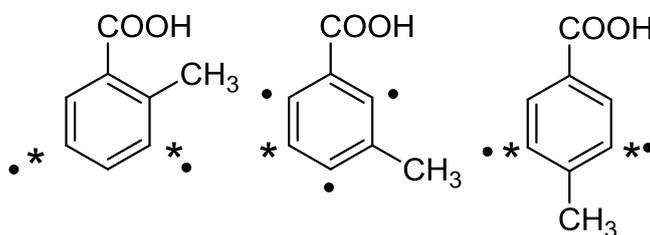
в) гидролиз:



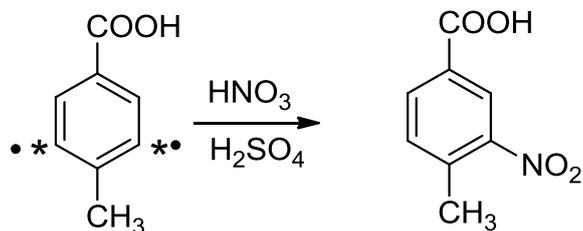
Получаем изомеры толуиловых кислот.

г) нитрование

Из условия задачи мы знаем, что должен получиться один изомер, поэтому анализируем все изомерные метилбензойные кислоты:

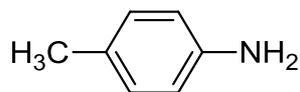


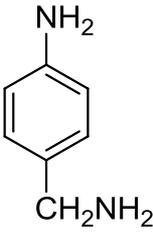
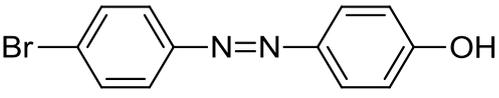
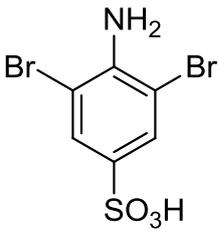
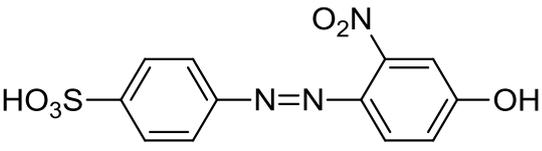
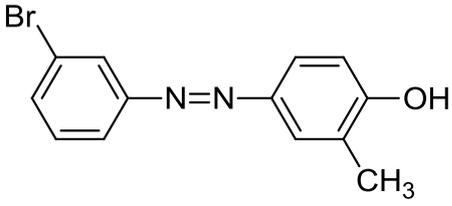
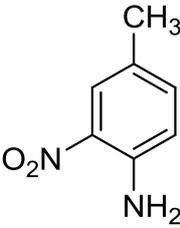
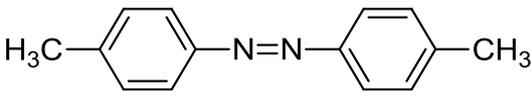
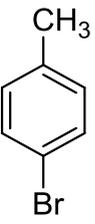
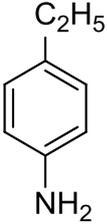
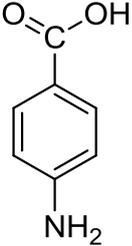
Видно, что только *n*-толуиловая кислота даёт при нитровании один изомер:

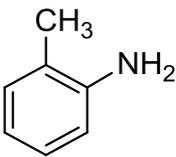
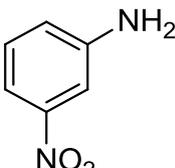
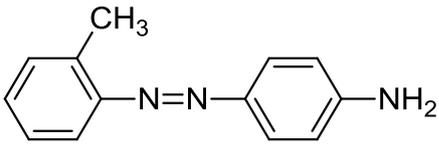
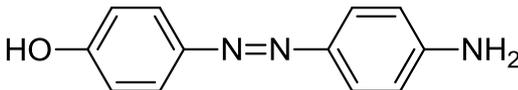
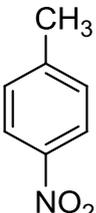
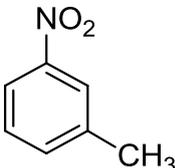
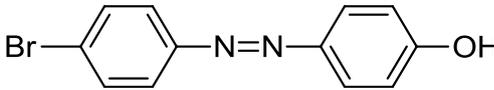
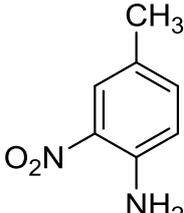
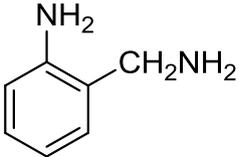
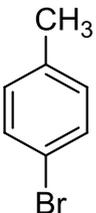
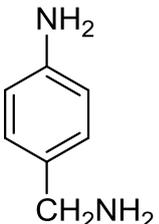


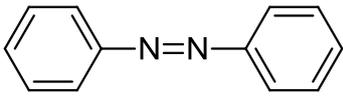
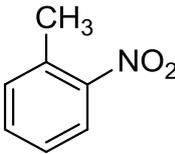
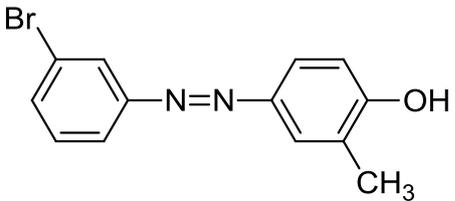
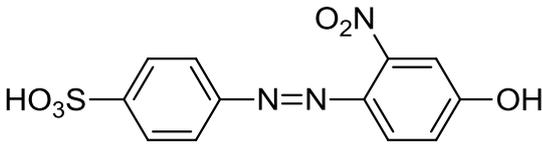
3-нитро-4-метилбензойная кислота

Ответ: Соединение C_7H_9N – это *n*-толуидин



<p>б)</p> 	<p>в)</p> 
<p>г)</p> 	<p>д)</p> 
<p>е)</p> 	<p>ж)</p> 
<p>з)</p> 	<p>и)</p> 
<p>к)</p> 	<p>л)</p> 

<p>м)</p> 	<p>н)</p> 
<p>о)</p> 	<p>п)</p> 
<p>р)</p> 	<p>с)</p> 
<p>т)</p> $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	<p>у)</p> 
<p>ф)</p> 	<p>х)</p> 
<p>ц)</p> 	<p>ч)</p> 

<p>III)</p> 	<p>III)</p> 
<p>э)</p> 	<p>Ю)</p> 

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. – М.:Издательство Альянс, 2012. – 624 с.
2. Потапов В. М., Татаринчик С. Н., Аверина А. В. Задачи и упражнения по органической химии. – М.:Мир, 1989. – 224 с.
3. Вопросы и задачи по органической химии/Под ред. Суворова Н.Н. – М.:Высш. шк., 1988. – 255 с.
4. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М.:Мир, 1974. – 1134 с.
5. Терней А. Современная органическая химия, т. 1.– М.:Мир, 1981.– 678 с.

Учебное издание

САРЫЧЕВА Тамара Александровна
ТИМОЩЕНКО Лариса Владимировна
ШТРЫКОВА Виктория Викторовна
ЮСУБОВА Роза Явидовна

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ С РЕШЕНИЯМИ. ЧАСТЬ 3

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Учебное пособие

Научный редактор
доктор химических наук,
профессор *В.Д. Филимонов*

Редактор
Компьютерная верстка
Дизайн обложки

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать Хегох. Усл. печ.л.. Уч.-изд.л..
Заказ . Тираж экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества

Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www/tpu.ru