

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

**СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ С РЕШЕНИЯМИ. ЧАСТЬ 2**

ГАЛОГЕН- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

*Издание 2-е,
переработанное и дополненное*

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

Издательство
Томского политехнического университета
Томск 2015

УДК 547.4(076)

ББК 24.23я73

C208

Сарычева Т. А.

C208 Сборник задач по органической химии. Часть 2. Галоген- и кислородсодержащие соединения/Т. А. Сарычева, Л. В. Тимощенко, В. В. Штрыкова, Р.Я. Юсубова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. –207 с.

Сборник задач по органической химии с решениями «Галоген- и кислородсодержащие соединения» предназначен для аудиторной и самостоятельной работы студентов химических специальностей технических и государственных университетов. Представленный задачник является частью учебно-методического комплекса, разрабатываемого кафедрой органической химии и технологии органического синтеза Томского политехнического университета. В каждом домашнем задании от 5-ти до 10-ти типовых задач. Любая задача содержит 25 вариантов, обозначенными буквами алфавита. Таким образом, студент получает индивидуальное задание. Кроме типовых задач предложены задачи повышенной сложности, олимпиадные задания. 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 547.4(076)

ББК 24.23я73

Рецензенты

Зав. кафедрой химии Сибирского медицинского университета,
профессор, доктор химических наук
М. С. Юсубов

Профессор Томского государственного университета, доктор химических наук
А. Г. Филимошкин

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ «Томский политехнический университет», 2015

© Сарычева Т.А., Тимощенко Л.В., Юсубова Р.Я., Штрыкова В.В., 2015

© Оформление. Издательство Томского Политехнического университета, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

7. ОРГАНИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНИДЫ	4
<i>Способы получения</i>	4
<i>Химические свойства</i>	6
<i>Задачи на установление строения</i>	18
<i>Задачи повышенной сложности</i>	22
<i>Ответы на раздел «Органические галогениды»</i>	24
8. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ	51
<i>Номенклатура и способы получения</i>	51
<i>Химические свойства</i>	52
<i>Задачи на установление строения</i>	61
<i>Задачи повышенной сложности</i>	64
<i>Ответы на раздел «Спирты и фенолы»</i>	65
9. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	106
<i>Номенклатура и способы получения</i>	106
<i>Химические свойства</i>	111
<i>Реакции нуклеофильного присоединения</i>	118
<i>Задачи на установление строения</i>	121
<i>Задачи повышенной сложности</i>	125
<i>Ответы на раздел «Альдегиды и кетоны»</i>	126
10. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	167
<i>Номенклатура и способы получения</i>	167
<i>Способы получения</i>	173
<i>Задачи на установление строения</i>	182
<i>Задачи повышенной сложности</i>	185
<i>Ответы на раздел «Карбоновые кислоты»</i>	186
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	206

7. ОРГАНИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНИДЫ

Способы получения

Задача 7.1.

- а) Предложите схемы синтеза следующих соединений, исходя из изопропилового спирта: изопропилиодид; 2,2-дибромпропан; 2,2-дихлор-1-метилциклопропан.
- б) Получите бромистый изопропил, исходя из следующих соединений: пропан; пропиловый спирт; изопропиловый спирт и метилацетилен.
- в) Из бензола получите: хлорбензол; бензилхлорид; фторбензол и *n*-бромтолуол.
- г) Используя в качестве основного исходного продукта 1-бутен, предложите схемы синтезов следующих веществ: 1-бромбутан; 2,2-дихлорбутан; 3-бром-1-бутен; *n*-втор-бутилиодбензол.
- д) Предложите схемы синтеза следующих соединений, исходя из изопропилового спирта: аллилбромид; 1-хлор-2-пропанол; 2-фенил-2-хлорпропан.
- е) Имея в качестве исходного продукта пропиловый спирт синтезируйте: аллилхлорид; 1-бром-2-фенилпропан; 2-бромпропен.
- ж) Из бензола получите: бромбензол; бензотрихлорид; иодбензол, *o*- и *n*-хлортолуолы.
- з) Используя в качестве основного исходного продукта 1-бутен, предложите схемы синтезов следующих веществ: 2,2-дибромбутан; 3-хлор-1-бутен; *n*-втор.бутилбромбензол; 3,4-дибром-3,4-диметилгексан.
- и) Напишите схемы синтеза бромэтана из следующих соединений: этана; этилена; этанола. Какой из этих методов предпочтителен для использования в лаборатории?
- к) Предложите схемы получения из циклогексанола следующих соединений: иодциклогексан; 3-бромциклогексен; 2-хлорциклогексанол.
- л) Из подходящего углеводородного сырья получите: неопентилхлорид; фторметан; трибромфенилметан; 1,3-дибромпропан.
- м) Из бензола получите: гексахлорциклогексан; *n*-дихлорбензол; 1,3-дифторбензол.

Предложите схемы синтезов для осуществления приведенных ниже превращений и укажите условия проведения реакций:

н)

1. метан \longrightarrow хлороформ \longrightarrow четыреххлористый углерод
2. этан \longrightarrow хлорэтан \longrightarrow иодэтан

о)

1. дивинил \longrightarrow 1,4-дибром-2-хлорбутан; 1-бром-2,3-дихлорбутан
2. толуол \longrightarrow дихлорфенилметан

п)

1. 2-бромпропан \longrightarrow 2,3-дибром-2,3-диметилбутан
2. бензол \longrightarrow 1-фенил-1-хлорпропан

р)

1. 1-пентанол \longrightarrow 1,2-дибромпентан
2. бензол \longrightarrow 3,4-дихлорбензойная кислота

с)

1. 1-бромбутан \longrightarrow 2-хлорбутан
2. бензол \longrightarrow все изомерные нитробензотрихлориды

т)

1. изопентан \longrightarrow 2-бром-3-метилбутан
2. бензол \longrightarrow *n*-бромбензойная кислота

у)

1. 1-иодбутан \longrightarrow 2,2-дибромбутан
2. толуол \longrightarrow *n*-бромбензилхлорид

ф)

1. ацетилен \longrightarrow 2-хлор-1,2,3,4-тетрабромбутан
2. бензол \longrightarrow 2-бром-4-нитробензойная кислота

х)

1. пропилен \longrightarrow 1-хлор-2-бромпропан; 1-бром-3-хлорпропан

2. бензол \longrightarrow *m*-нитрохлорбензол

ц)

1. ацетилен \longrightarrow хлористый винил; ацетилен \longrightarrow 2-хлор-1,3-бутадиен

2. этилбензол \longrightarrow бромметилфенилметан; 3-хлорбензойная кислота

ч)

1. этилен \longrightarrow хлороэтан; 1,2-диодэтан; 2-бромбутан

2. бензол \longrightarrow 2-бром-4-нитробензойная кислота

ш)

1. пропан \longrightarrow хлористый аллил; 2-бром-2-хлорпропан

2. толуол \longrightarrow все изомерные бромбензойные кислоты

щ)

1. 1-пентанол \longrightarrow 1,2-дибромпентан

2. бензол \longrightarrow 3,4-дихлорбензойная кислота

э)

1. ацетилен \longrightarrow 2-хлор-1,2,3,4-тетрабромбутан

2. бензол \longrightarrow 2-бром-4-нитробензойная кислота

ю)

1. изопропиловый спирт \longrightarrow хлористый аллил; бромистый пропил

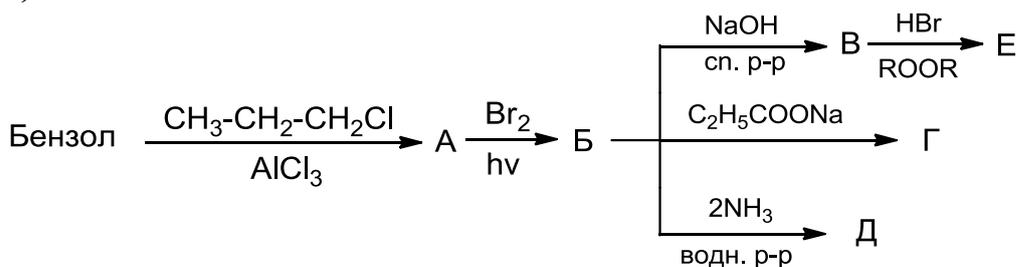
2. бензол \longrightarrow *n*-фторбензойная кислота

Химические свойства

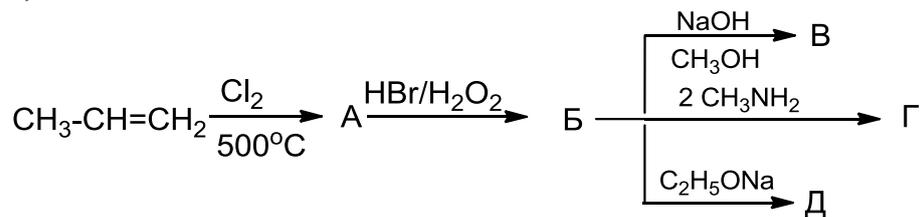
Задача 7.2.

Осуществите следующие превращения. Назовите продукты, образующиеся в каждой реакции.

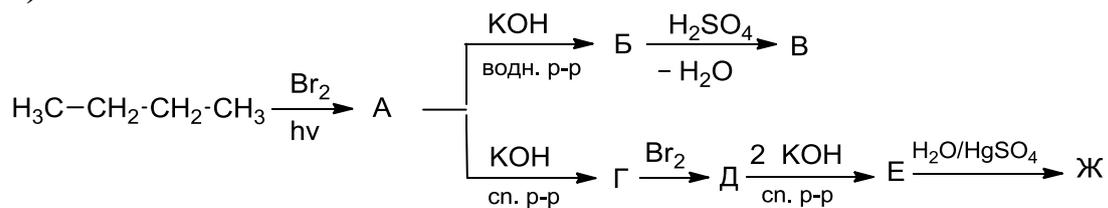
а)



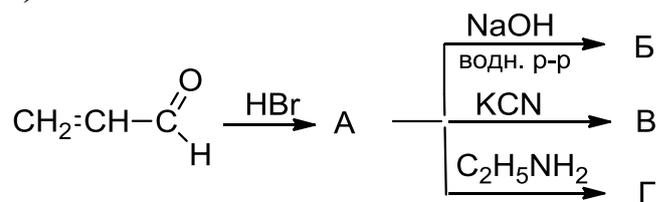
б)



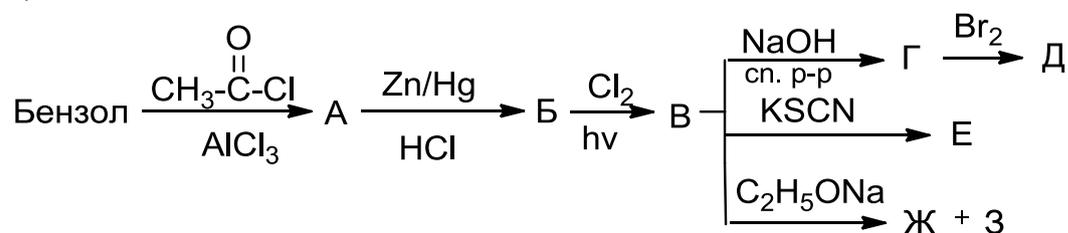
в)



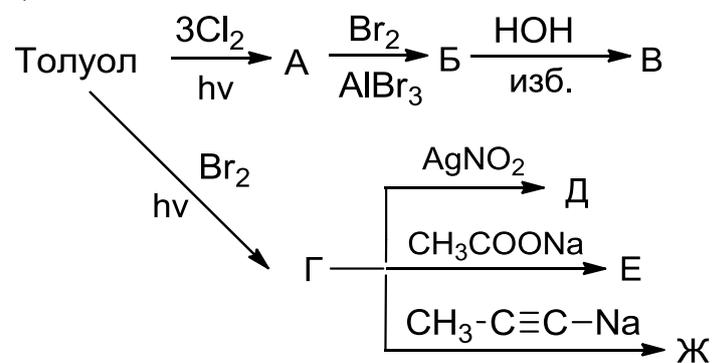
г)



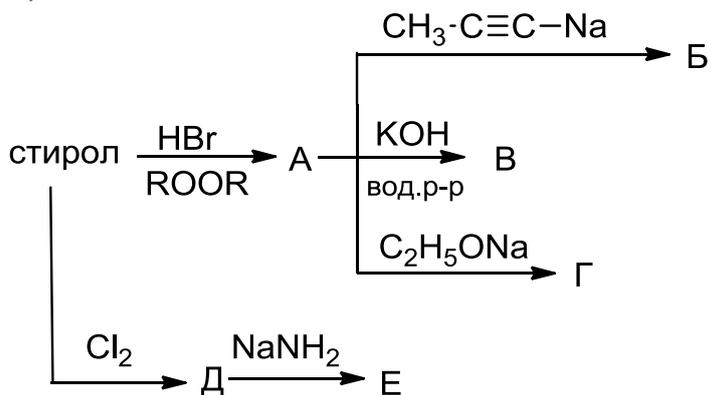
д)



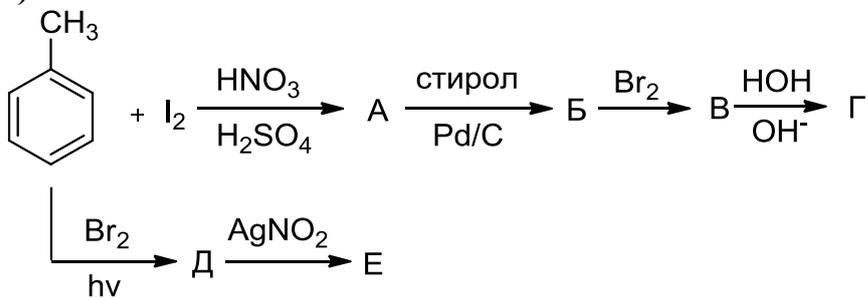
е)



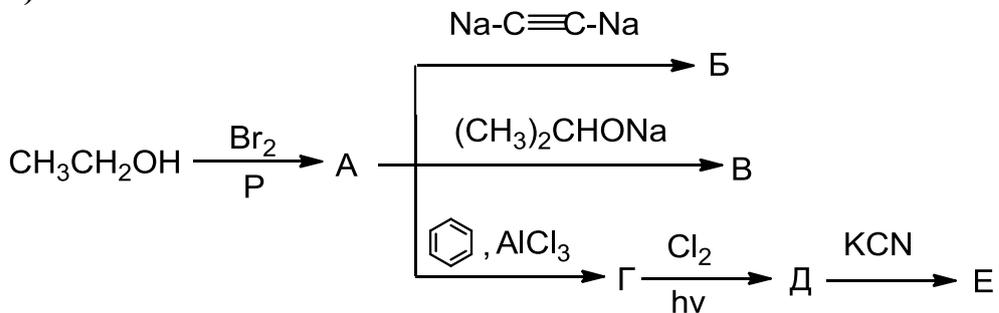
ж)



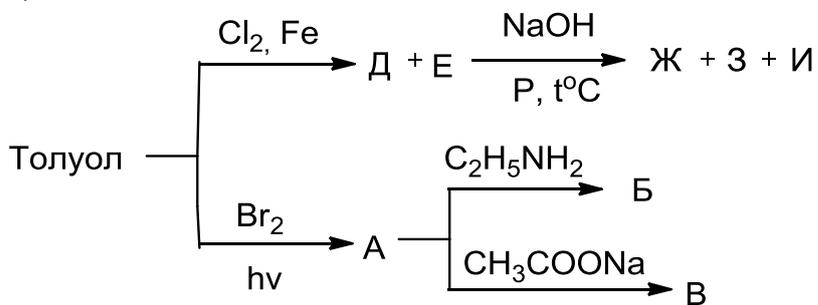
з)



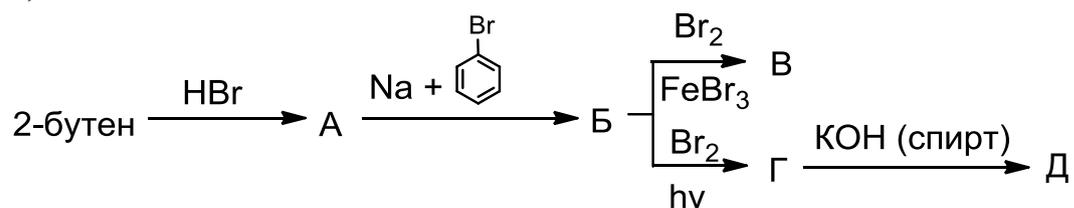
и)



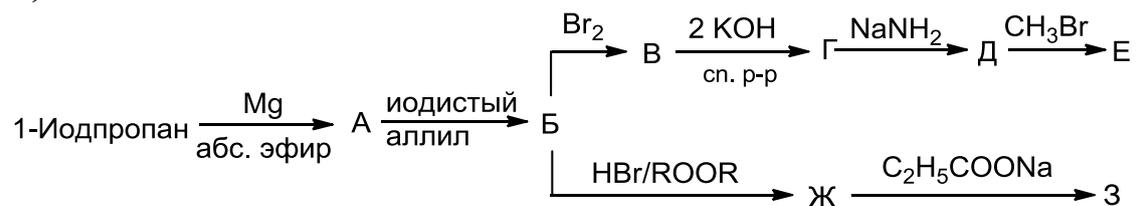
к)



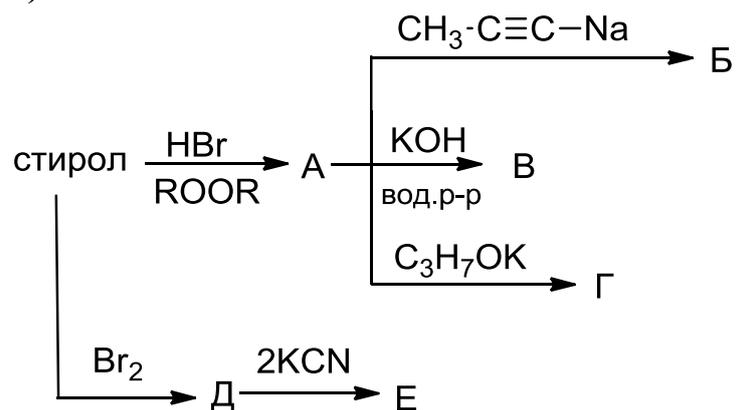
л)



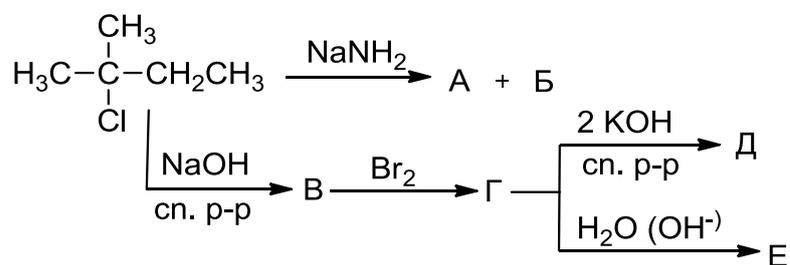
м)



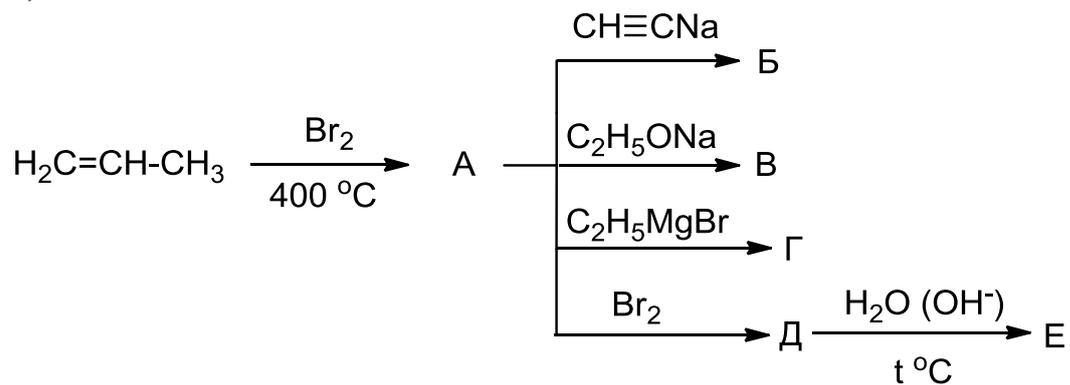
н)



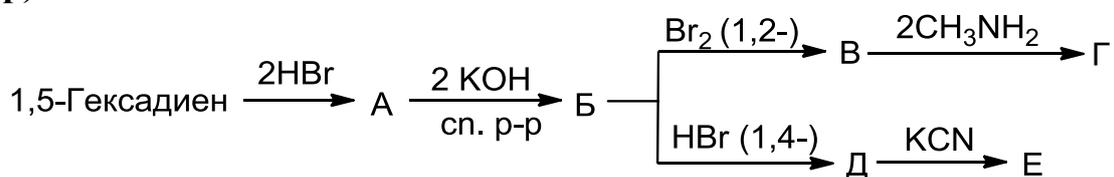
о)



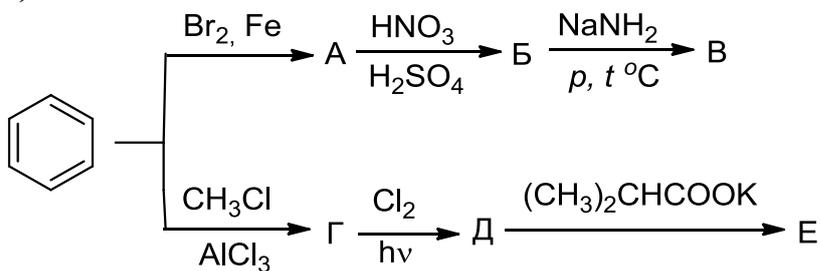
п)



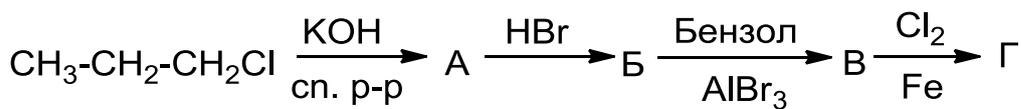
р)



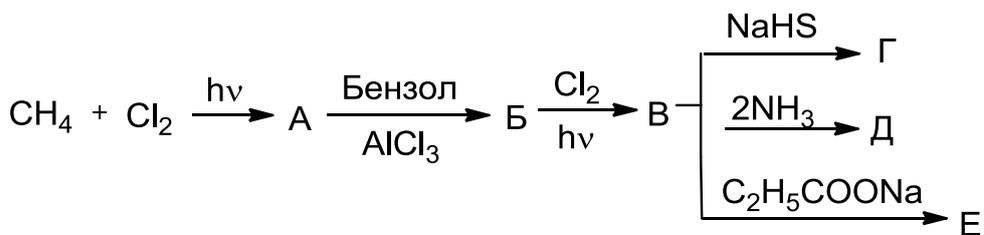
с)



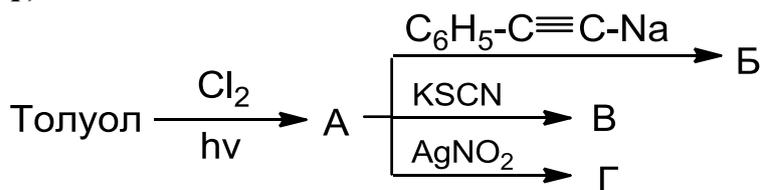
т)



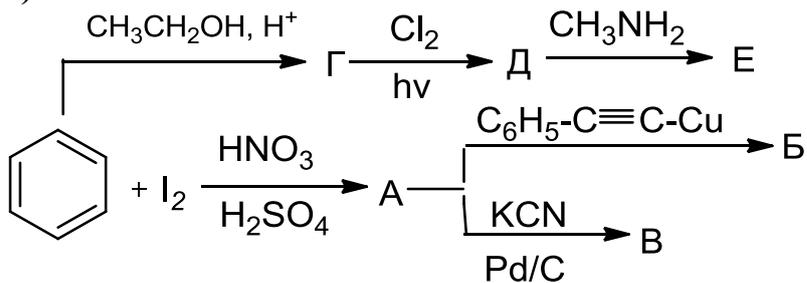
у)



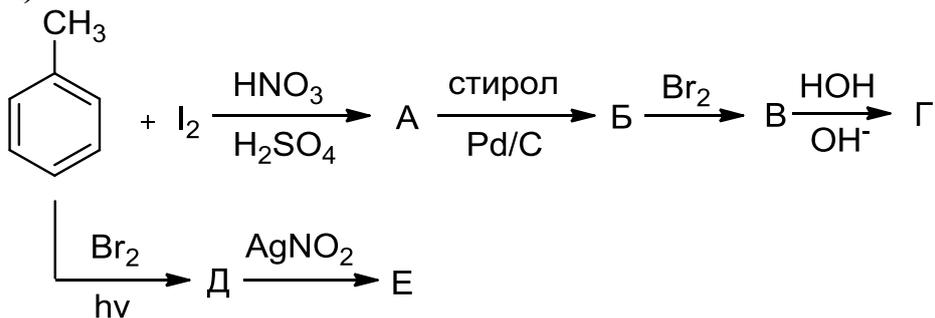
ф)



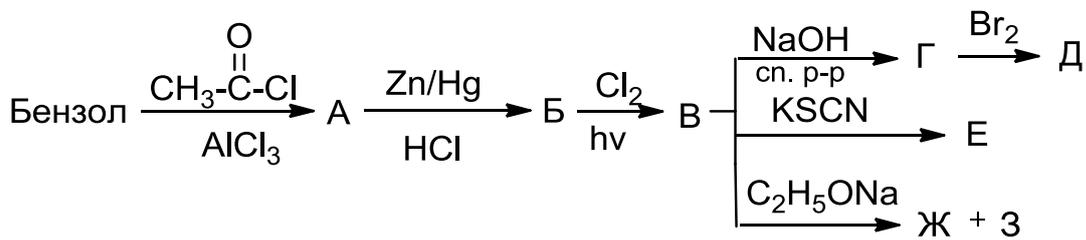
х)



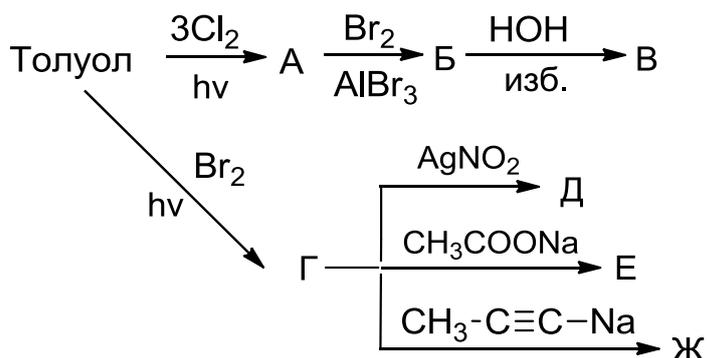
ц)



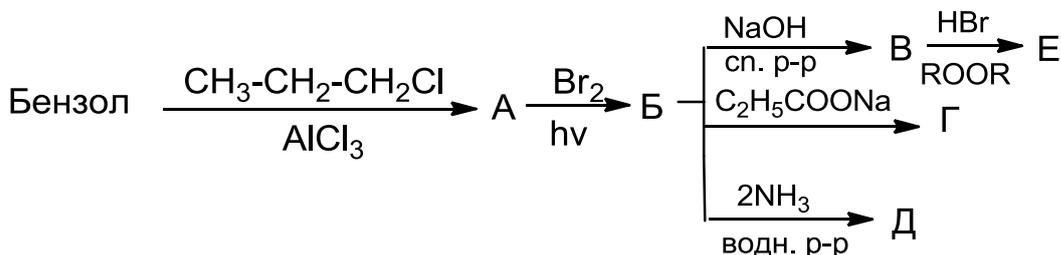
ч)



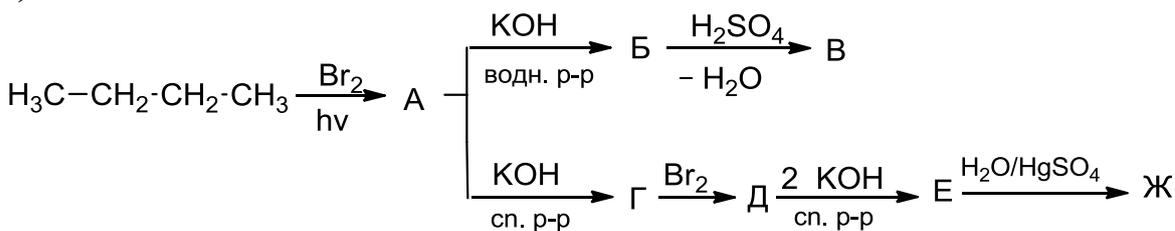
ш)



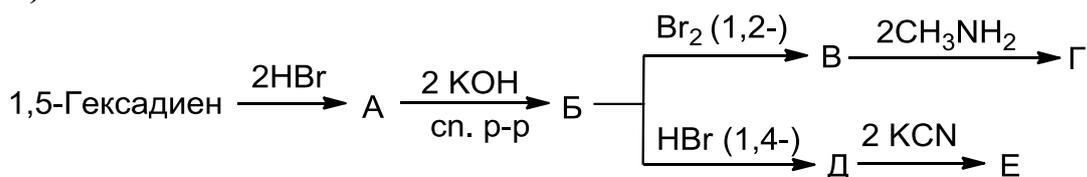
щ)



э)



ю)



Задача 7.3.

Прежде, чем приступать к решению этой задачи необходимо изучить механизмы реакций замещения и элиминирования алкилгалогенидов и механизмы замещения ароматических галогенидов; отметить, какие факторы способствуют протеканию реакции по тому или иному механизму.

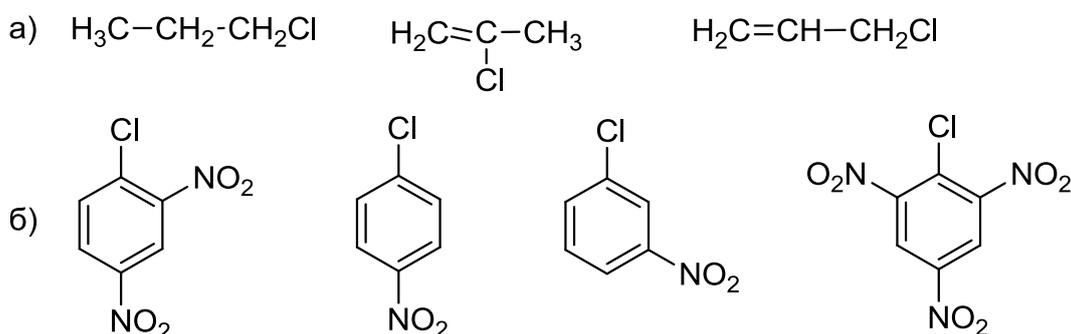
В решении задачи необходимо привести исчерпывающие пояснения и подтвердить их уравнениями или механизмами реакций; если

необходимо, сравнить стабильность интермедиатов, условия протекания реакций; рассмотреть стереохимию реакций и возможность перегруппировки карбокатионов.

Ответы с подробными решениями приведены для нескольких задач. Для остальных заданий даны подсказки или указаны литературные источники, используя которые можно решить задачу.

а) Неопентилбромид медленно реагирует с этиловым спиртом с образованием этил-*трет*-пентилового эфира и 2-метил-2-бутена. Неопентилбромид медленно реагирует с этилат-анионом с образованием этилнеопентилового эфира. Отрадите механизмы протекающих реакций и объясните образование разных продуктов в этих реакциях. Почему в данном случае реакция замещения брома идет медленно?

б) Укажите, в каком из соединений каждого ряда подвижность хлора будет наибольшей. Расположите соединения в порядке увеличения подвижности галогена, дайте объяснение выбранному порядку. Для вещества с наиболее подвижным галогеном из каждого ряда приведите наиболее вероятный механизм нуклеофильного замещения.



в) Объясните, почему в реакции получения гомологов ацетилена из ацетиленида натрия и алкилгалогенида по уравнению:



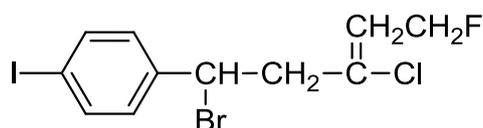
используются, в основном, первичные галогениды. Что происходит, если в данной реакции применить третичный алкилгалогенид? Свои рассуждения подтвердите соответствующими реакциями и их механизмами.

Подсказка: вспомните о конкуренции между реакциями замещения и отщепления.

г) 4-Хлортолуол реагирует с водным раствором щелочи в жестких условиях (высокое давление, температура). В результате реакции получается смесь изомерных метилфенолов. Напишите уравнение и механизм этой

реакции. Объясните, почему 2,6-диметилхлорбензол не вступает в реакцию замещения даже в жестких условиях.

д) Какой из атомов галогена в приведенной структуре замещается гидроксигруппой при обработке водным раствором соды без нагревания? Дайте объяснения и приведите механизм реакции. Какой из галогенов в приведенной формуле обладает самой малой подвижностью?



е) Алкилиодиды часто получают обработкой соответствующих хлоридов или бромидов раствором иодида натрия в ацетоне:



По какому механизму протекает приведенная реакция, если известно, что в зависимости от строения R, относительные скорости меняются следующим образом:

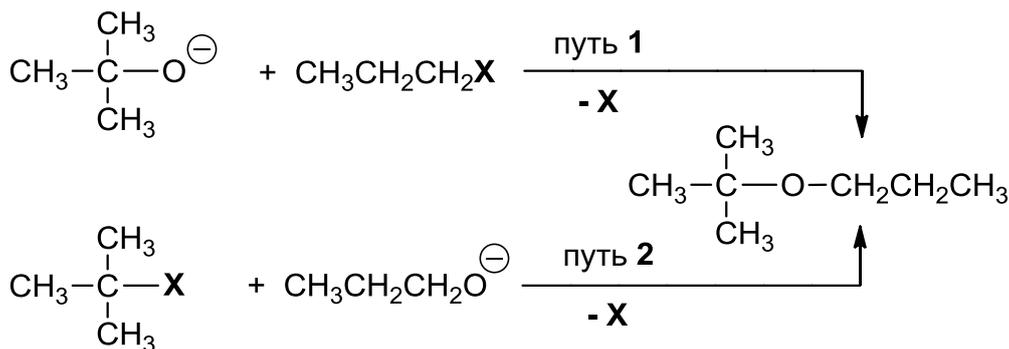
R	CH ₃	CH ₃ -CH ₂	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₃ C
Относительная скорость	15000	100	10	1

ж) Какие продукты получатся при действии водного раствора NaOH на 3-хлортолуол. Приведите механизм этой реакции и укажите условия её протекания. Как изменятся условия данной реакции, если в качестве исходного соединения использовать 4-нитро-3-хлортолуол? По какому механизму будет протекать вторая реакция?

з) При обработке оптически активного (–)-2-бромоктана концентрированным раствором NaOH образуется оптически активный (+)-2-октанол, т.е. происходит полное обращение конфигурации. При уменьшении концентрации щелочного раствора из (–)-2-бромоктана образуется рацемическая смесь (+)- и (–)-2-октанола, т.е. происходит рацемизация. Объясните эти факты и укажите причины протекания гидролиза по разным механизмам. Приведите механизмы описанных реакций.

Подсказка: (Моррисон Р, Бойд Р. Органическая химия. Разд. 14.10 и 14.13)

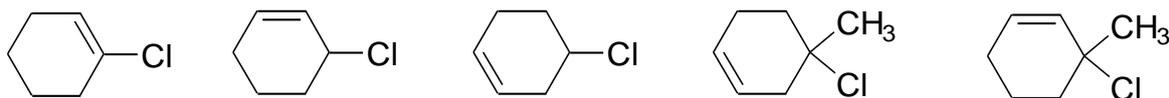
и) Пропил-*трет*-бутиловый эфир в принципе можно получить двумя различными путями:



Фактически один из этих путей дает эфир, другой – приводит к алкену. Какой путь дает эфир и какой – алкен? Объясните это различие в направлениях реакции. Приведите механизмы протекающих реакций.

Подсказка: вспомните о конкуренции между реакциями замещения и отщепления.

к) Расположите перечисленные ниже вещества в порядке снижения реакционной способности в реакциях S_N1 . Обоснуйте свой выбор. Приведите механизм реакции.



л) Какие продукты образуются: а) при кипячении *трет*-бутилхлорида с водой; б) при нагревании *трет*-бутилхлорида с KOH в метаноле? Приведите уравнения и механизмы реакций.

м) По какому механизму проходит гидролиз алкилгалогенидов в растворе муравьиной кислоты:

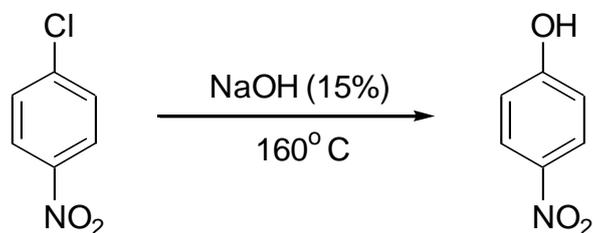
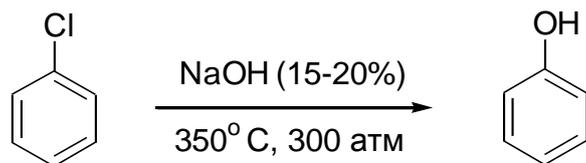


если известно, что в зависимости от строения R, относительные скорости меняются следующим образом:

R	CH ₃	CH ₃ -CH ₂	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₃ C
Относительная скорость	1	1,7	45	10 ⁸

Какова роль муравьиной кислоты? Зависит ли скорость реакции от концентрации нуклеофила?

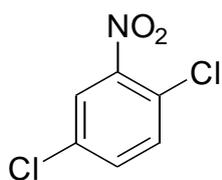
н) Объясните разницу в условиях проведения следующих реакций и опишите их механизмы:



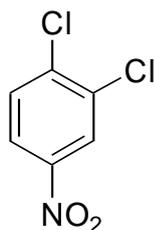
о) Бромистый бензил реагирует с водой в растворе муравьиной кислоты с образованием бензилового спирта; скорость реакции не зависит от концентрации воды; в тех же условиях *n*-метилбензилбромид реагирует в 58 раз быстрее. Бромистый бензил реагирует с этилат-ионом в сухом спирте с образованием этилбензилового эфира; скорость реакции зависит от концентрации и субстрата и реагента. В тех же условиях *n*-метилбензилбромид реагирует в 1,5 раза быстрее. Объясните эти результаты. Как влияет на скорость и на направление реакции: а) полярность растворителя; б) нуклеофильная сила реагента; в) электронодонорная способность заместителей.

п) Какой из атомов хлора в следующих соединениях будет преимущественно замещаться при взаимодействии их с амидом натрия в мягких условиях? Напишите уравнения реакций и для одной из них приведите механизм.

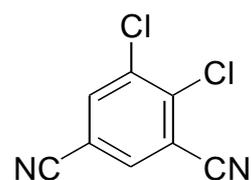
1)



2)

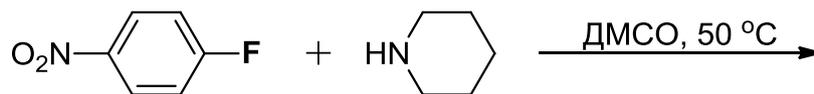


3)



р) При кипячении в воде 3-фенил-3-хлор-1-пропена одним из продуктов является 3-фенил-2-пропен-1-ол. Объясните это явление. Назовите второй продукт гидролиза.

с) Закончите следующую реакцию и приведите наиболее вероятный механизм её протекания и его обоснование:

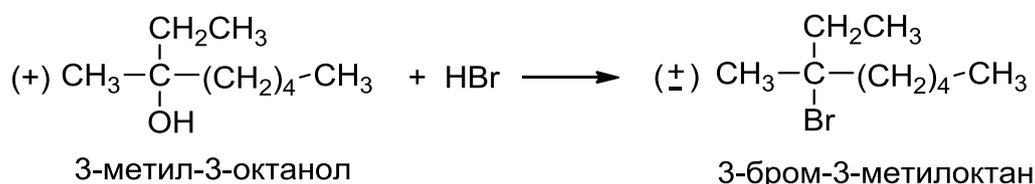


т) 3-Бром-3-метилгексан реагирует с: а) метилатом натрия, б) цианидом калия в) аммиаком в условиях мономолекулярного нуклеофильного замещения. Напишите реакции, назовите полученные вещества, отразите механизм. В каком(их) случаях возможно протекание конкурентных реакций? Приведите подробные пояснения.

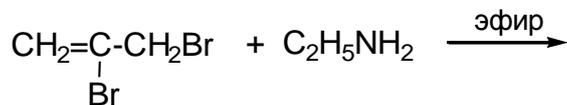
у) На 2-бромэтилбензол подействовали водным раствором КОН при нагревании и повышенном давлении. Какие продукты были получены в результате реакции? Приведите механизм этой реакции. Как изменятся условия и механизм, если щелочному гидролизу подвергнуть 2-бром-5-нитроэтилбензол?

ф) Обработка 2-бром-2-метилбутана *трет*-бутилатом калия, растворенным в *трет*-бутаноле, приводит к смеси, состоящей из 69% 2-метил-1-бутена и 31% 2-метил-2-бутена. Это соотношение становится обратным при использовании этилата калия, растворенного в этаноле. Что Вы можете сказать по поводу влияния замены основания на направление реакций E2? Приведите механизм реакции и необходимые пояснения.

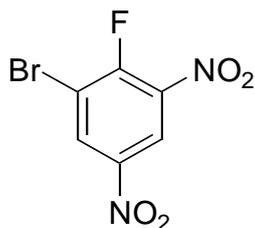
х) Дайте исчерпывающий комментарий превращению:



ц) Закончите следующую реакцию и приведите наиболее вероятный механизм её протекания и его обоснование:



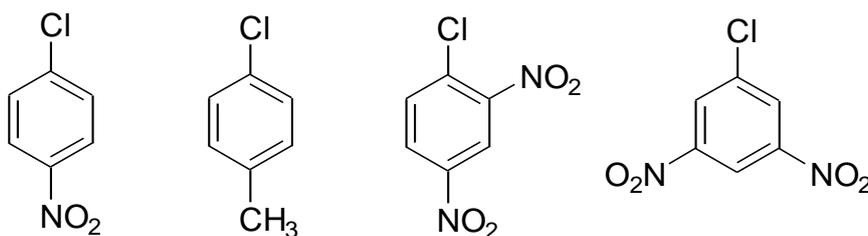
ч) Какой продукт и почему получится при взаимодействии приведенного ниже соединения с метилатом натрия в мягких условиях? Поясните ответ и приведите механизм реакции.



ш) Реакция 1-бром-2,2-диметилпропана с этилатом натрия протекает по механизму S_N2 . Отрадите механизм реакции. Объясните, почему скорость замещения брома в 1-бром-2,2-диметилпропане намного меньше, чем в бромэтано в условиях S_N2 -реакции.

щ) Оптически активный 2-хлорбутан вступает в реакцию с цианистым калием. По какому механизму проходит превращение, если продукт реакции не проявляет оптической активности?

э) Расположите перечисленные ниже вещества в порядке увеличения реакционной способности в реакциях S_N . Обоснуйте свой выбор. Приведите механизм реакции для самого активного и самого неактивного арилгалогенида.



ю) Какое из соединений даст больший выход продукта замещения в условиях бимолекулярной реакции: изобутилбромид или *трет*-бутилбромид? Приведите уравнения реакций и механизм. В каких условиях следует проводить реакцию, чтобы увеличить выход продукта замещения.

Задачи на установление строения

Задача 7.4.

а) Определите строение вещества состава C_4H_7Cl , которое не реагирует ни с $AgNO_2$, ни с KCN . При нагревании исходного вещества с $NaNH_2$, образуется углеводород, который не реагирует с аммиачным раствором закиси меди, а при каталитическом гидрировании превращается в н-бутан. Напишите уравнения перечисленных реакций.

б) Напишите структурную формулу вещества состава C_4H_9Br , если оно при гидролизе по механизму S_N2 превращается в первичный спирт, а в

результате дегидробромирования и последующего гидробромирования образует третичный бромид. Приведите механизм гидролиза и уравнения всех реакций.

в) Соединение состава C_4H_9I вступает в реакцию нуклеофильного замещения с KCN , C_2H_5ONa . При взаимодействии с Mg в среде абсолютного эфира, а затем с водой, образует изобутан. Скорость всех реакций S_N зависит от концентрации как C_4H_9I , так и реагентов. Какую структуру имеет C_4H_9I ? Каков механизм замещения? Приведите уравнения перечисленных реакций.

г) Какова структура углеводорода C_5H_8 , дающего с избытком хлороводорода – $C_5H_{10}Cl_2$. Гидролиз последнего приводит к кетону нормального строения. При взаимодействии исходного соединения с одной молекулой HCl образуется вещество C_5H_9Cl , не имеющее геометрических изомеров и не подвергающееся гидролизу. Приведите уравнения всех реакций.

д) Два изомера состава $C_4H_6Cl_2$ были подвергнуты озонолизу. Один из них дал при этом формальдегид и 2,3-дихлорпропионовый альдегид, а другой – хлоруксусный альдегид. Напишите формулы изомеров и реакции их получения из соответствующего диена.

е) Какова структура $C_5H_{11}Cl$, образующего при гидролизе по S_N2 -механизму продукт состава $C_5H_{12}O$, который при дегидратации и последующем озонолизе превращается в смесь формальдегида и метилэтилкетона. Этот же галогенид подвергли гидролизу в условиях мономолекулярной реакции и получили смесь двух соединений состава $C_5H_{12}O$. Приведите уравнения всех реакций.

ж) При нитровании *n*-бромхлорбензола было выделено соединение состава $C_6H_3BrClNO_2$, которое при кипячении с концентрированным раствором щелочи превращается в соединение $C_6H_4ClNO_2$. Какое строение имеет продукт нитрования и продукт его щелочного гидролиза? Приведите схемы реакций, поясните их направление и опишите механизм гидролиза.

з) Напишите структурную формулу соединения состава $C_5H_{11}Br$, которое при гидролизе дает третичный спирт, а при дегидрогалогенировании – триметилэтилен. Приведите механизм дегидрогалогенирования.

и) При аммонолизе соединения состава C_4H_7Br получается смесь двух изомерных продуктов состава C_4H_9N . Напишите структурные формулы

продуктов C_4H_7Br и C_4H_9N , уравнения реакций и разберите механизм аммонолиза.

к) Установите строение соединения, которое после обработки цинковой пылью превращается в вещество, обесцвечивающее бромную воду и образующее при окислении в жестких условиях ацетон в качестве единственного продукта. Приведите уравнения всех реакций. Получите исходное соединение из соответствующего алкана.

л) Определите строение вещества состава $C_7H_7O_3SBr$, если при его окислении получается сульфобензойная кислота, при нитровании которой образуется только одно мононитросоединение. Получите исходное соединение из бензола. Приведите реакции.

м) Определите строение вещества состава C_4H_9I , если известно, что при действии на него спиртового раствора KOH получается углеводород, озонирование которого приводит к образованию только одного вещества. Приведите механизм элиминирования и схемы реакций.

н) Вещество имеет состав C_7H_7Cl . Оно представляет собой жидкость со слезоточивым действием. При нагревании с водой превращается в вещество состава C_7H_8O . Окисление C_7H_8O приводит к образованию соединения $C_7H_6O_2$, которое вытесняет углекислоту из гидрокарбоната натрия. Определите структуру галогенида и синтезируйте его из бензола. Почему данный галогенид обладает слезоточивым действием?

о) Соединение C_4H_7Br может быть получено действием N -бромсукцинимиды на 1-бутен. При гидролизе C_4H_7Br образуется смесь двух изомерных продуктов состава C_4H_8O . Определите строение галогенида, приведите уравнения реакций и разберите механизм их протекания.

п) Соединение состава C_4H_9I вступает в реакцию нуклеофильного замещения с аммиаком. Скорость реакции зависит только от концентрации C_4H_9I . При взаимодействии C_4H_9I с Mg в среде абсолютного эфира, а затем с водой образуется изобутан. Какую структуру имеет C_4H_9I ? Каков механизм замещения?

р) Какова структурная формула бромида, если он не реагирует с KCN , $AgNO_2$, а при действии HBr образует 2,2-дибромбутан? Предложите такое строение для галогенида C_4H_7Br , чтобы он с легкостью вступал в реакции замещения. Приведите примеры реакций и обоснования выбранных Вами структур.

с) Гидролиз *трет*-аллильного галогенида **A** – $C_6H_{11}Cl$ приводит к смеси третичного и вторичного спиртов **B** и **Г**. Установите строение соединений **A**, **B** и **Г**, назовите их, приведите уравнение реакции гидролиза и отразите её механизм.

т) Какое строение имел арилгалогенид, если при его гидролизе была получена смесь равных количеств *орто*- и *мета*-крезолов. Приведите уравнение реакции и механизм гидролиза. **Подсказка:** крезол – это метилфенол.

у) Определите структурную формулу соединения состава C_7H_7Cl , которое при хлорировании избытком хлора на свету превращается в соединение $C_7H_4Cl_4$, образующее в результате гидролиза водным раствором $NaOH$ – соль *орто*-хлорбензойной кислоты. Напишите уравнения происходящих реакций.

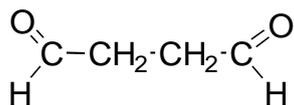
ф) Каково строение арилбромида, если в результате его взаимодействия с амидом натрия образуется смесь равных количеств *орто*-, *мета*- и *пара*-этиланилинов. Приведите уравнение и механизм реакции.

х) Каковы структурные формулы изомерных соединений состава C_3H_5Br , если известно, что одно из них не взаимодействует с водным раствором $NaOH$ и KCN , но реагирует с HBr , образуя 1,2-дибромпропан; второе вступает в реакции с водным раствором $NaOH$ и KCN по механизму S_N1 ? Приведите необходимые пояснения, напишите уравнения реакций.

ц) При гидролизе вторичного галогенида состава C_4H_7Cl получается смесь двух изомерных продуктов состава C_4H_8O . Определите строение галогенида, напишите уравнения реакций и разберите механизм гидролиза. Синтезируйте галогенид C_4H_7Cl из 1-бутена.

ч) Бромиды **A**, **Б** и **В** имеют молекулярную формулу C_4H_7Br . В результате обработки **A**, **Б** и **В** магнием, последующего гидролиза и гидрирования образуется *n*-бутан. **A** медленно реагирует со спиртовым раствором азотнокислого серебра, **Б** – вообще не реагирует. Галогенид **A** при нагревании реагирует со спиртовым раствором едкого кали, **Б** – не реагирует с ним даже при нагревании, а **В** реагирует уже на холоду. Каковы структуры **A**, **Б** и **В**? Напишите все уравнения реакций.

ш) Соединение состава $C_4H_8Br_2$, не имеющее хиральных центров при нагревании со спиртовым раствором щелочи образует вещество состава C_4H_6 , которое легко полимеризуется. При озоноллизе полимера главным продуктом реакции является янтарный альдегид



Установите строение $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$ и напишите уравнения происходящих реакций.

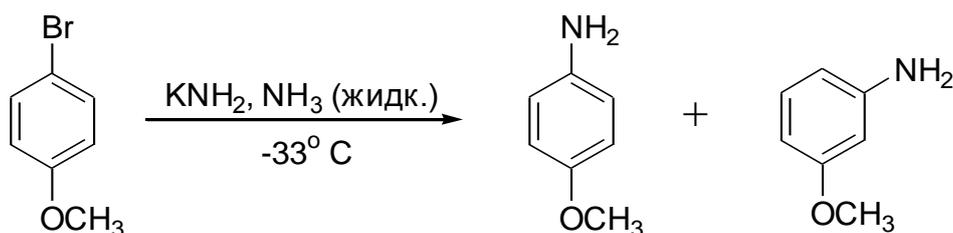
щ) Определите строение трех (**А**, **Б** и **В**) первичных хлоридов состава $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$, если известно, что изомер **А** в реакции Вильямсона с этилатом натрия в этаноле образует эфир в 100 раз медленнее, чем изомер **Б**. Изомер **В** в этой реакции реагирует в 10^5 раз медленнее, чем **Б**. Напишите уравнения упомянутых реакций обсудите их механизм.

ю) Каковы структурные формулы трех изомерных соединений состава $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2$, если при их гидролизе образуются двухатомный спирт, альдегид и кетон, содержащие бензольное кольцо. Приведите уравнения реакций и назовите галогениды и продукты реакций.

Задачи повышенной сложности

Задача 7.5.

а) Известно, что замещение галогена в арилгалогенидах, не содержащих активирующих групп, часто проходящее в довольно жестких условиях, сопровождается тем, что входящая группа не всегда занимает положение, освобожденное уходящей группой. Так из *n*-броманизола образуются в равных количествах два изомерных продукта:



1. Как называются такие реакции?
2. Приведите механизм предложенной реакции, который объяснит образование изомерных продуктов.
3. Как называется данный механизм?
4. Почему в подобной реакции из *o*-броманизола образуется исключительно *m*-аминоанизол?

5. Почему подобные превращения не происходят с арилгалогенидами, имеющими два *орто*-заместителя, например, с такими как 2,6-диметилбромбензол?
6. Почему для осуществления данных реакций (замещение галогена на гидроксигруппу) требуются жесткие условия (высокая температура, давление)?

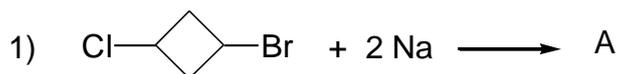
б) При обработке хлористого неопентила сильным основанием – амидом натрия (NaNH_2) – образуется углеводород состава C_5H_{10} , который быстро обесцвечивает раствор брома в CCl_4 , но не окисляется холодным нейтральным раствором KMnO_4 . В ЯМР-спектре этого углеводорода имеются сигналы двух типов протонов с отношением площадей пиков 2:3. При проведении такой же реакции с меченым алкилгалогенидом $(\text{CH}_3)_3\text{CD}_2\text{Cl}$ получается вещество с молекулярной массой 71. Напишите вероятную структуру углеводорода C_5H_{10} и механизм его образования. Проверьте, соответствует ли предложенный Вами механизм результатам эксперимента с меченым соединением.

в) Определите строение соединения состава $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$, которое при гидролизе в растворе спирта образует три продукта: **I**, **II** и **III**. Продукт **I** состава $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ легко дегидратируется в кислой среде в продукт **II**; в ИК-спектре продукта **I** имеется широкая полоса в области $3550 - 3450 \text{ см}^{-1}$. Продукты **II** и **III** обесцвечивают бромную воду; в ИК-спектре продукта **II** имеются полосы в области 1670 и 830 см^{-1} , в ПМР-спектре – один винильный протон. В ИК-спектре продукта **III** имеется полоса в области 1650 см^{-1} , в ПМР-спектре – два винильных протона. Напишите механизм образования продуктов **I**, **II** и **III**.

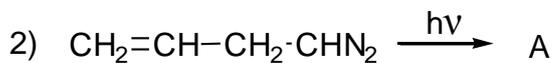
г) Скорость реакции 3-хлор-1-бутена с этилат-ионом в этиловом спирте зависит от концентрации обоих реагентов – галогенида и этилат-аниона. В результате реакции образуется 3-этокси-1-бутен. Если 3-хлор-1-бутен реагирует только со спиртом, то продуктов реакции будет два: 3-этокси-1-бутен и 1-этокси-2-бутен. Объясните полученные результаты.

д) Пронитруйте хлорбензол и прохлорируйте нитробензол. В каких из полученных нитрохлорбензолов подвижность атома хлора в реакциях нуклеофильного замещения значительно выше, чем в хлорбензоле? Для соединений с подвижным галогеном приведите реакции с метиламином и этилатом натрия.

е) Углеводород **A** был получен двумя различными путями:



1-бром-3-хлорциклобутан



аллилдиазометан

Методом масс-спектрометрии установлено, что молекулярный вес соединения равен 54. При применении газовой хроматографии установлено, что углеводород А имеет другое время удерживания, чем циклобутан, бутadiен или метиленициклопропан. Соединение А устойчиво при 180° С (в отличие от циклобутана), но превращается в бутadiен при 225° С. В ЯМР-спектре А имеются следующие сигналы:

а) синглет, τ 9,55 (δ 0,45), 2H

б) мультиплет, τ 8,66 (δ 1,34), 2H

с) мультиплет, τ 8,56 (δ 1,44), 2H

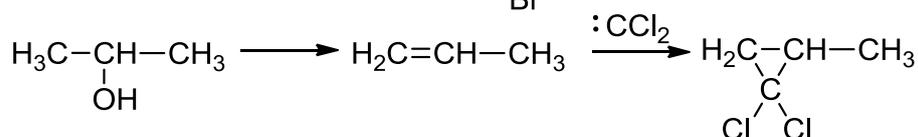
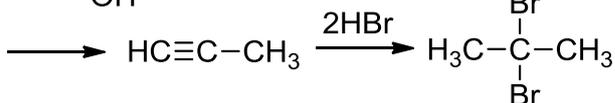
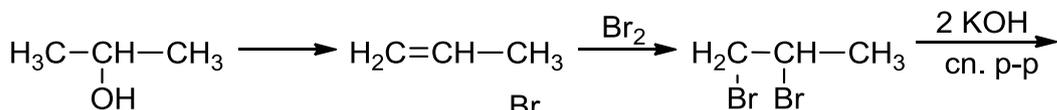
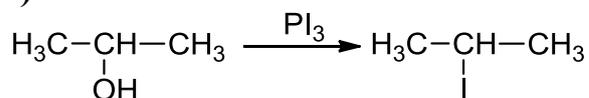
1. Какой единственной структуре углеводорода А соответствуют эти факты?

2. В результате какой известной реакции образуется углеводород А?

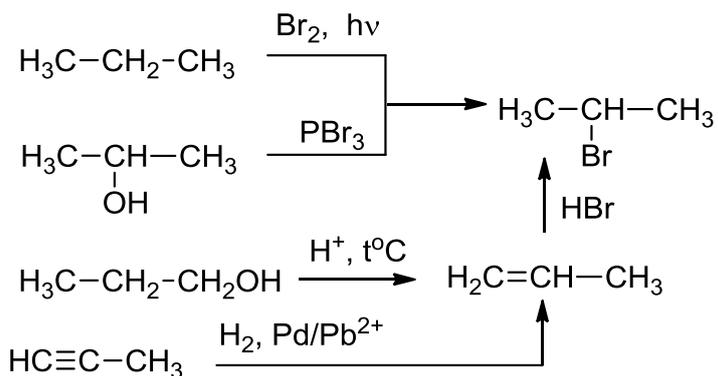
Ответы на раздел «Органические галогениды»

Задача 7.1.

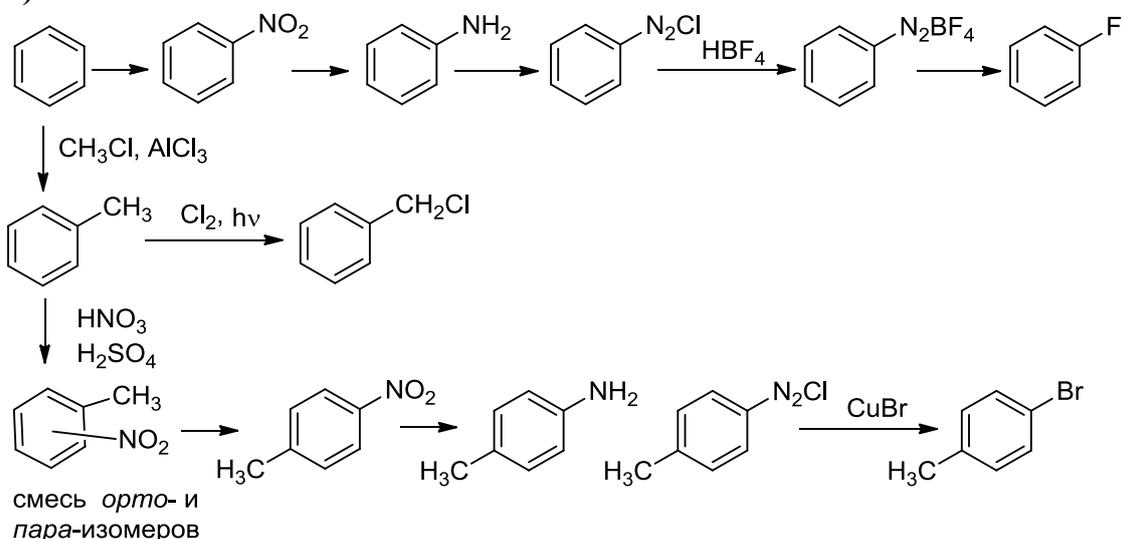
а)



б)

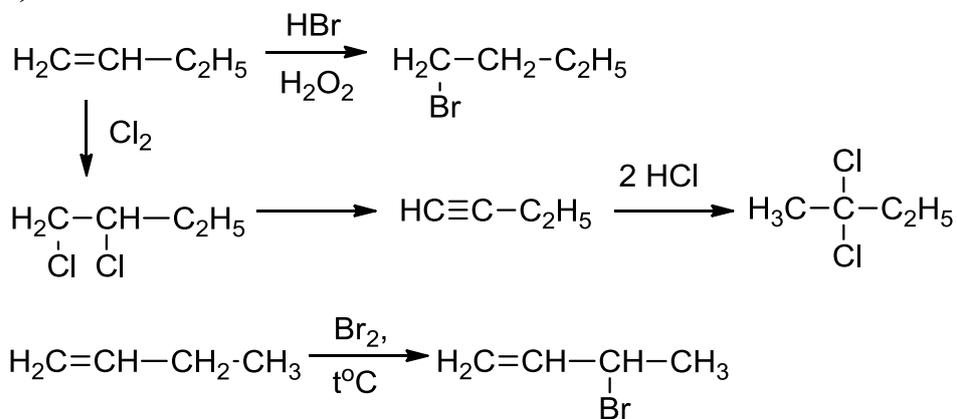


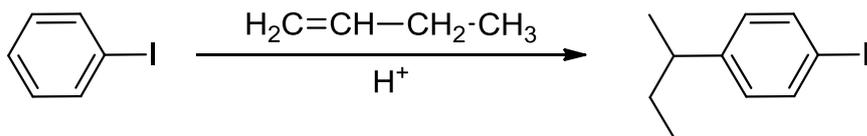
в)



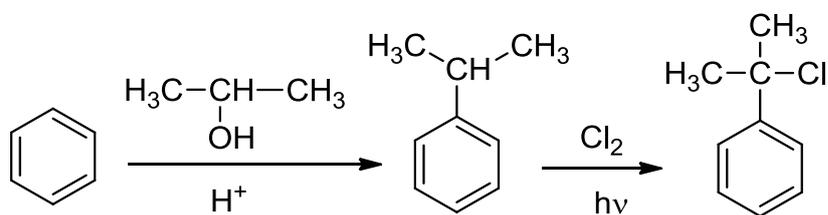
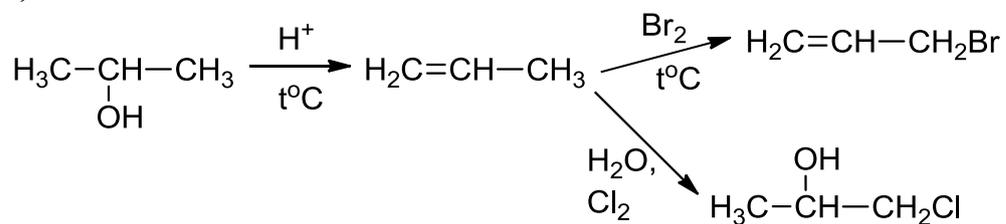
Прямое бромирование толуола приводит к трудно разделяемой смеси *o*- и *p*-бромтолуолов. Соответствующие нитротолуолы разделяются легко.

г)



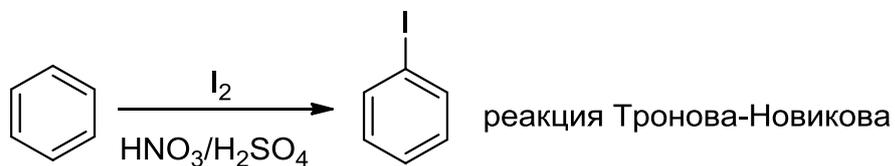


д)



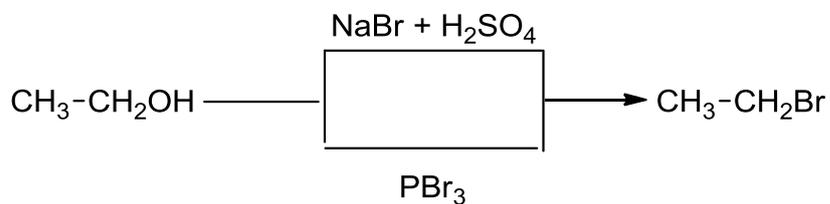
е) см. решение задачи д)

ж) см. решение задачи в)

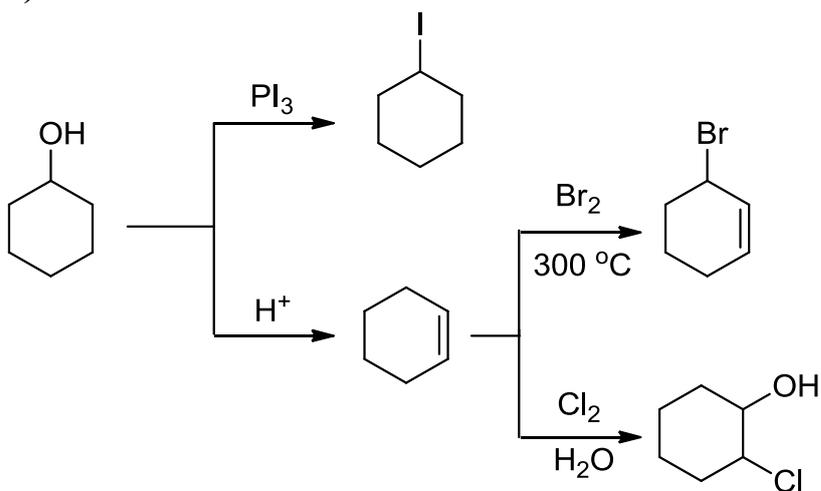


з) решение аналогично задаче г)

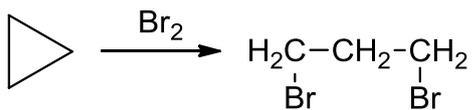
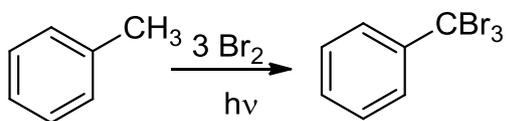
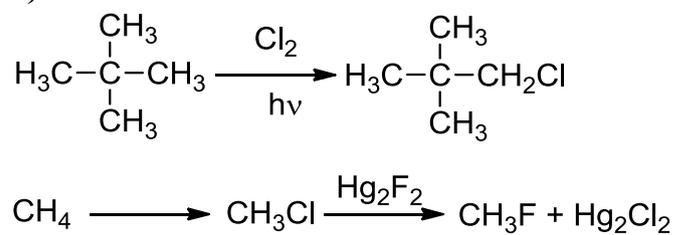
и) предпочтительнее использовать этанол:



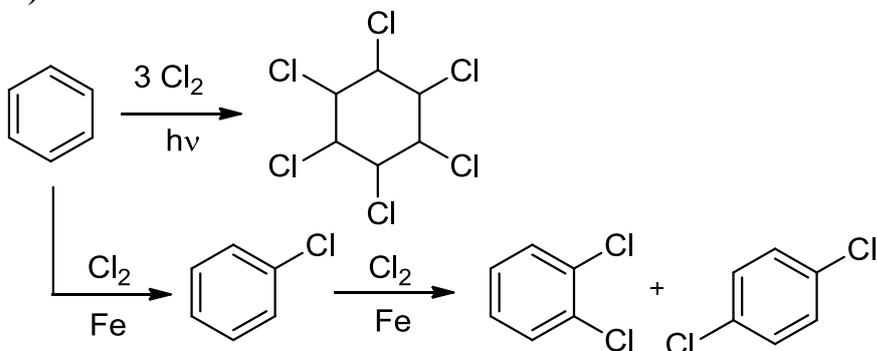
к)

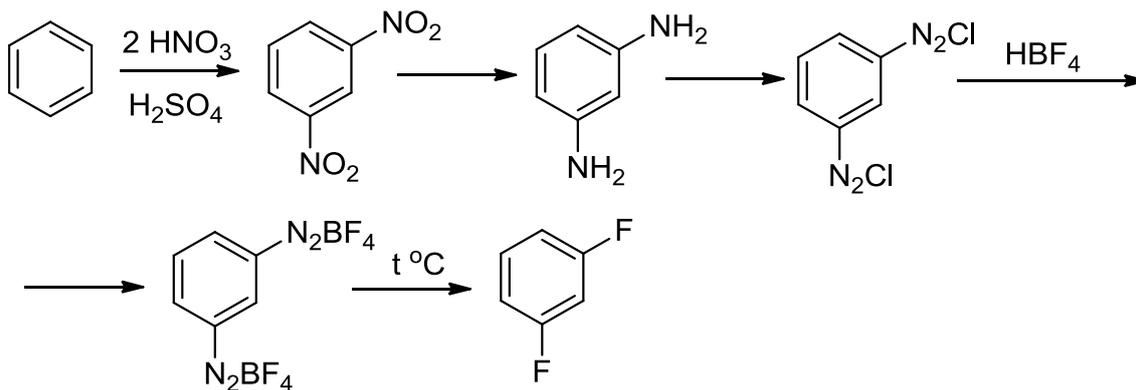


л)

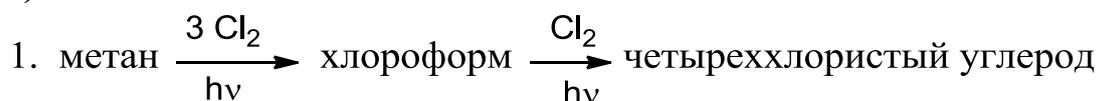


м)

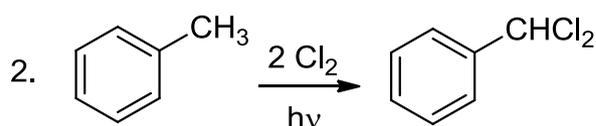
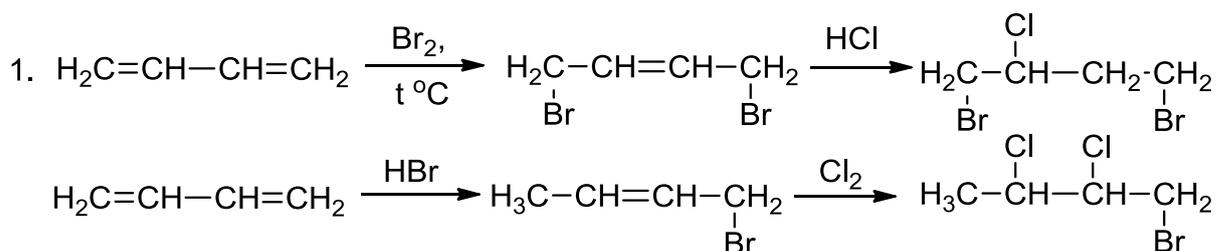




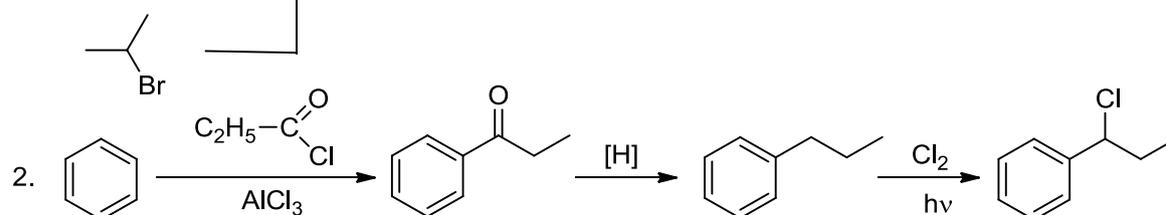
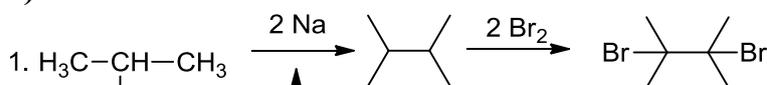
н)



о)

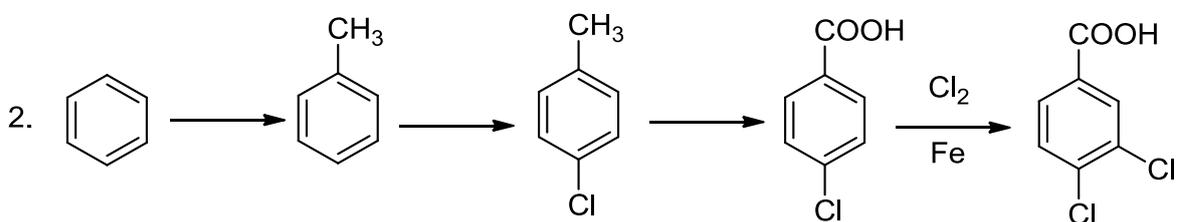


п)



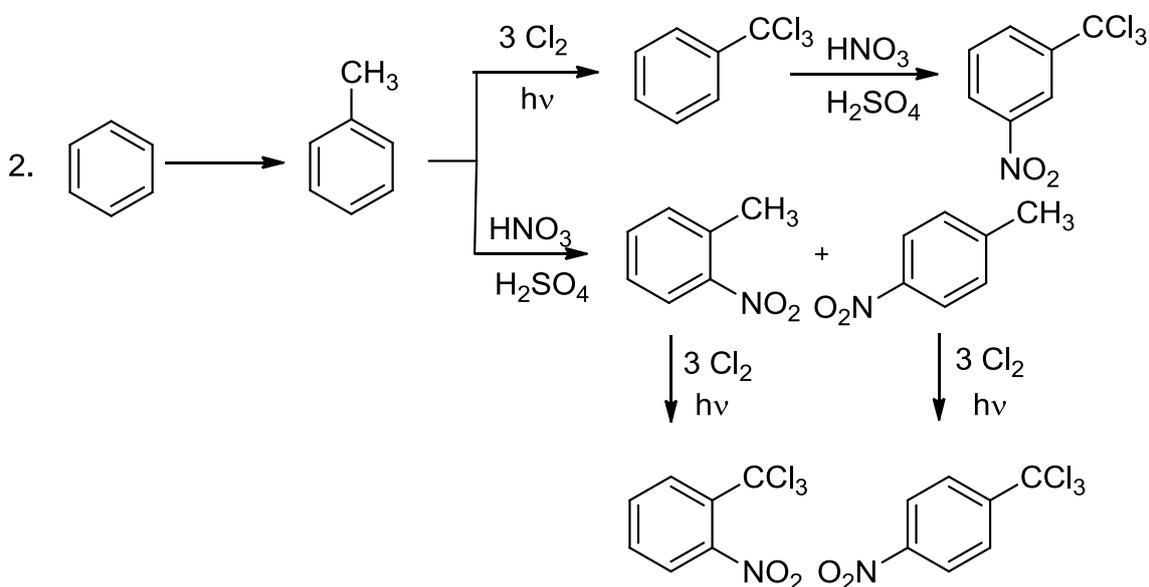
p)

1. дегидратация, галогенирование

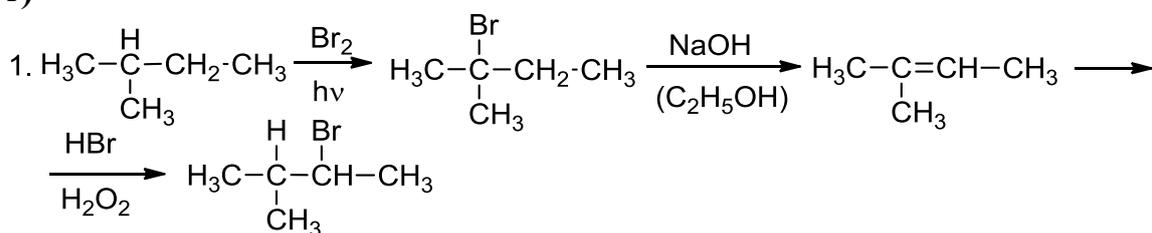


c)

1. дегидробромирование, затем - гидрохлорирование



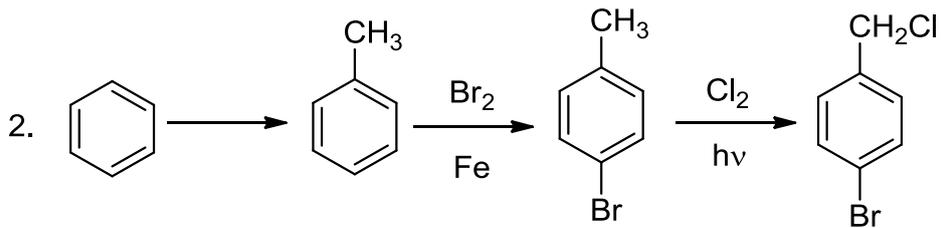
т)



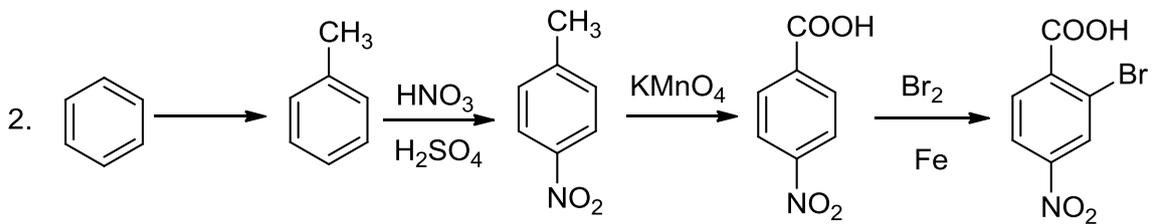
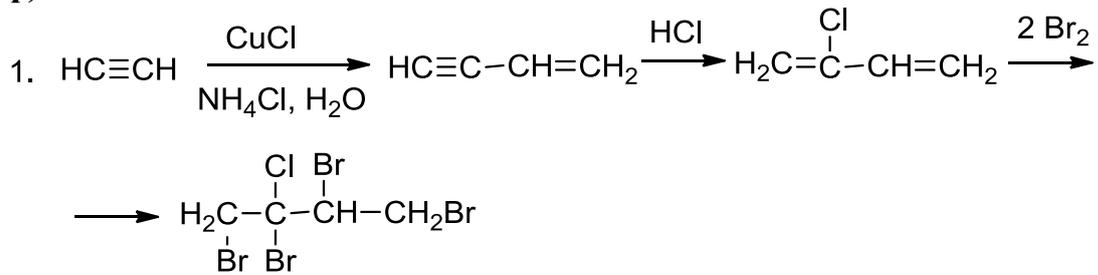
2. Алкилирование, бромирование, окисление

у)

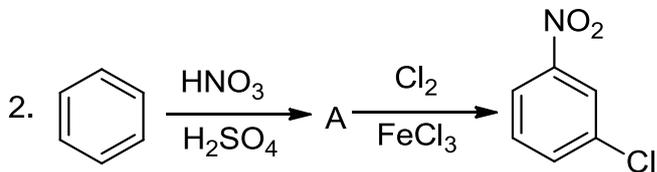
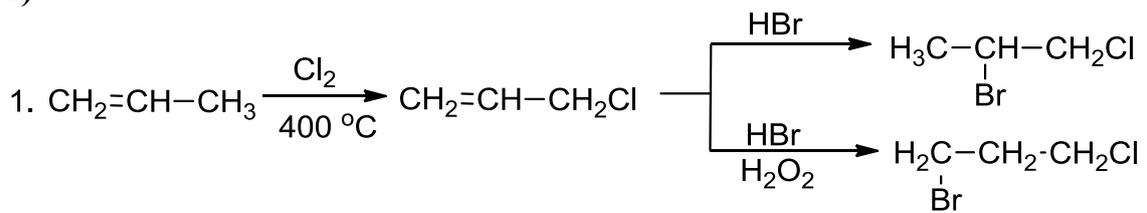
1. дегидрогалогенирование, бромирование, дегидрогалогенирование, гидробромирование



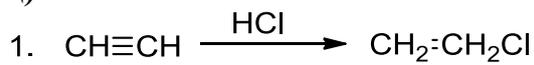
ф)



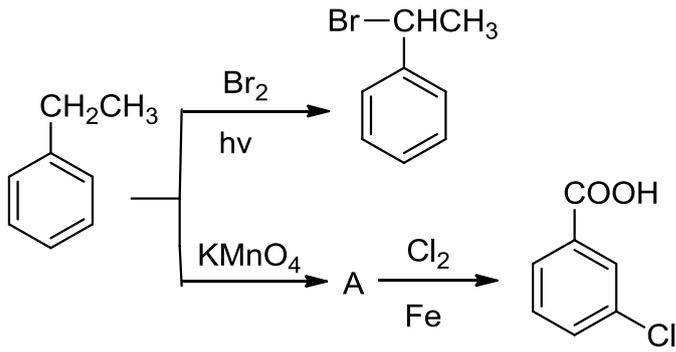
х)



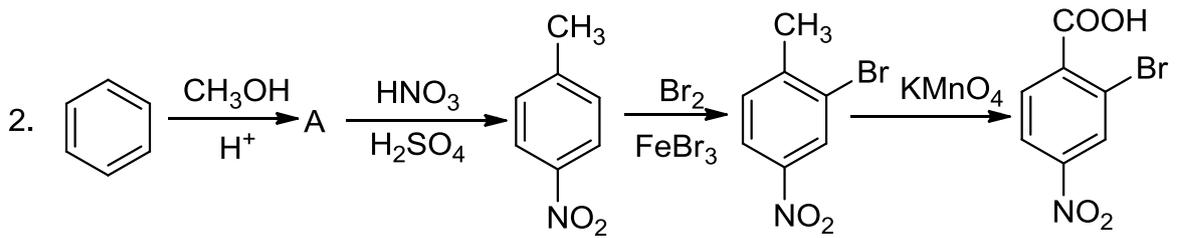
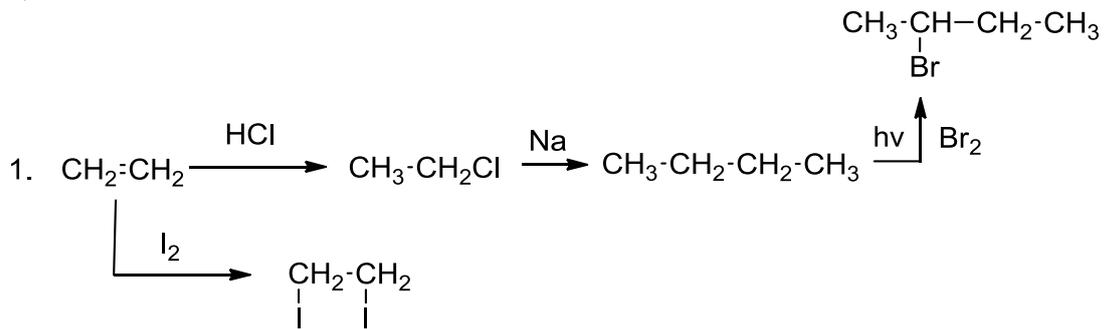
ц)



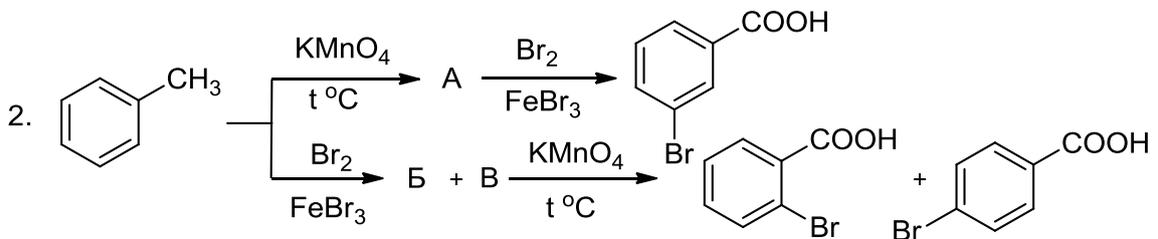
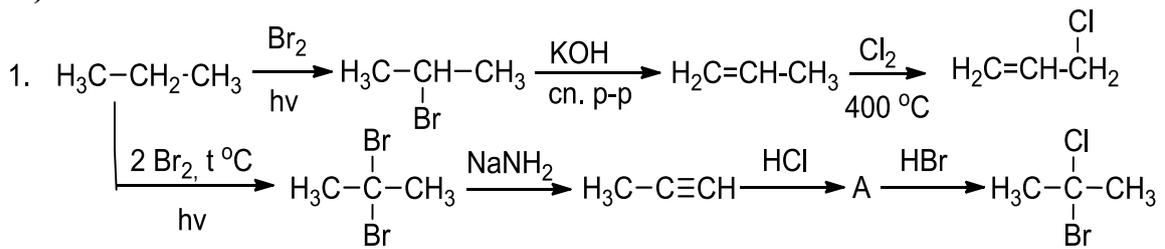
далее см. решение задачи ф)



4)

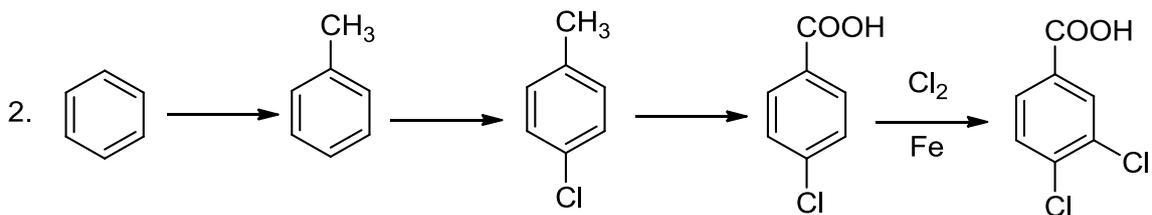


III)

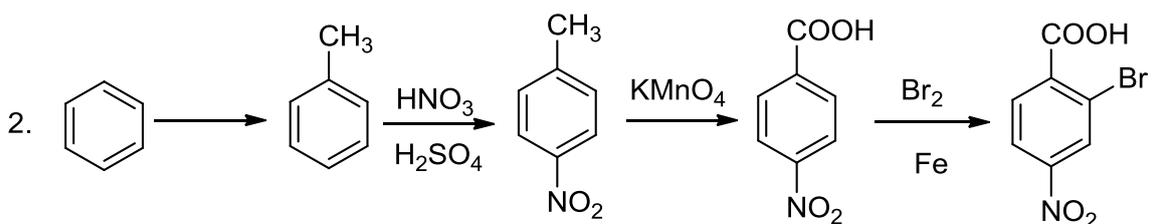
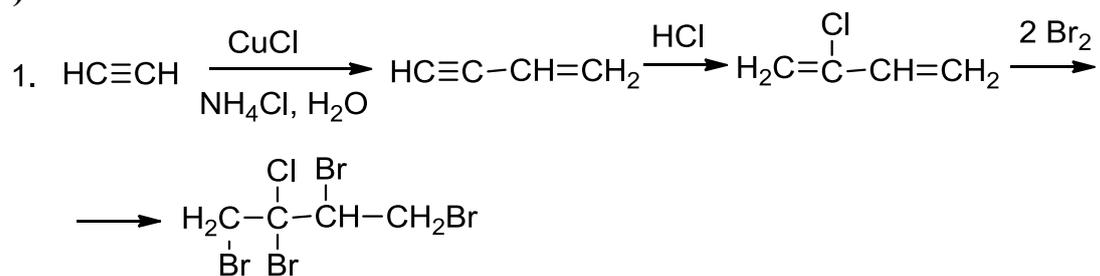


III)

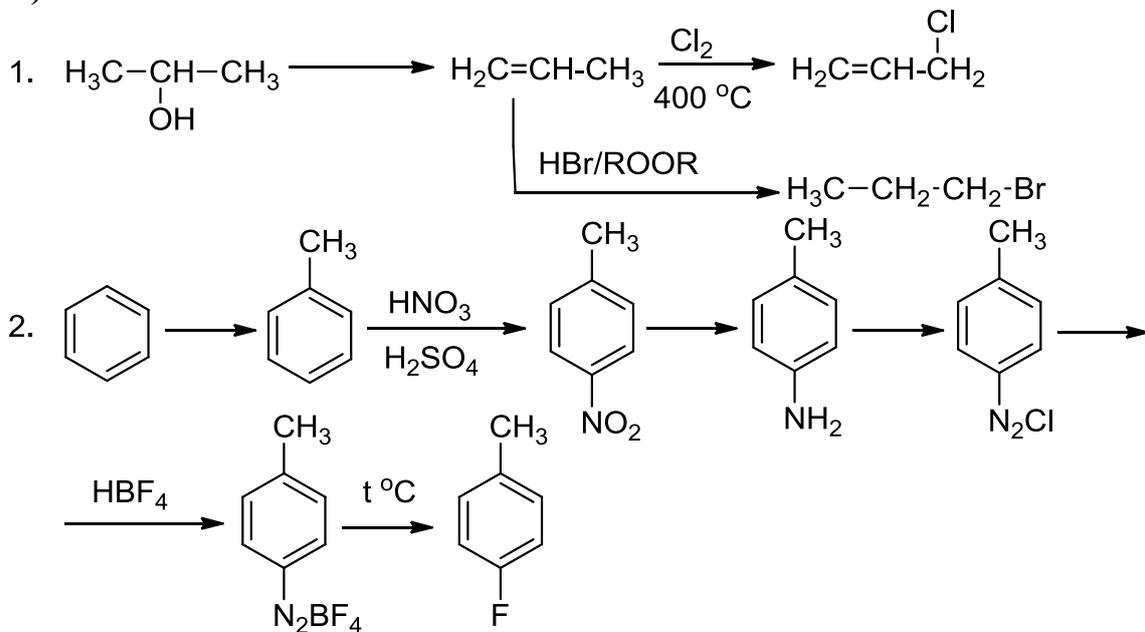
1. дегидратация, галогенирование



э)

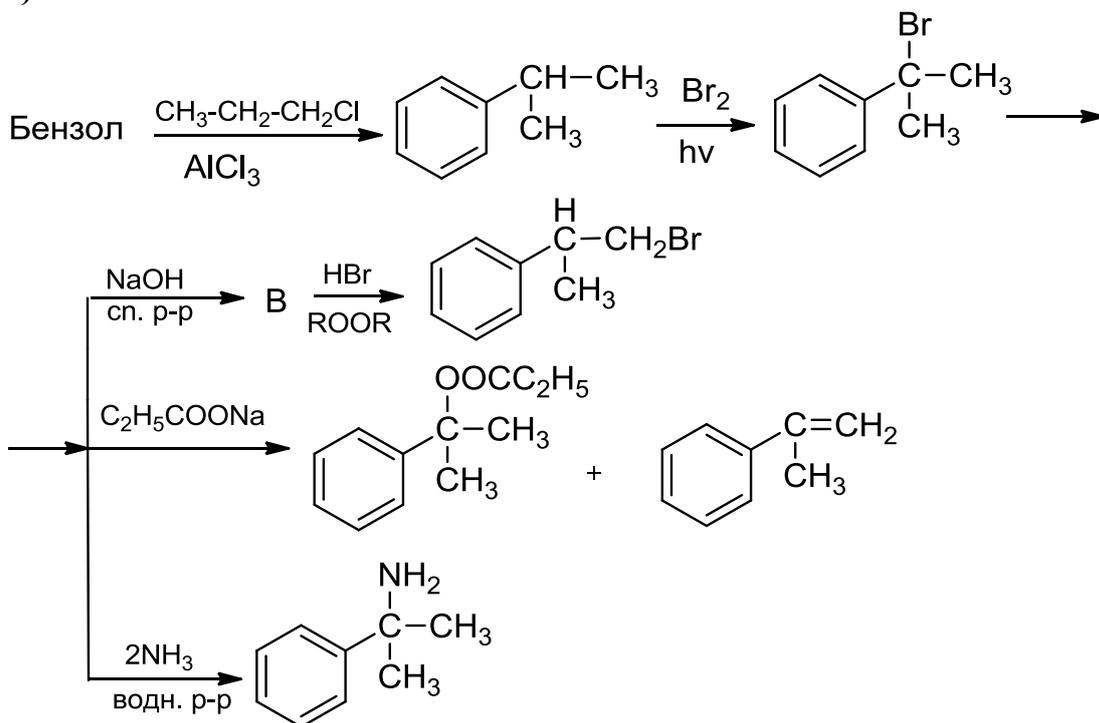


ю)

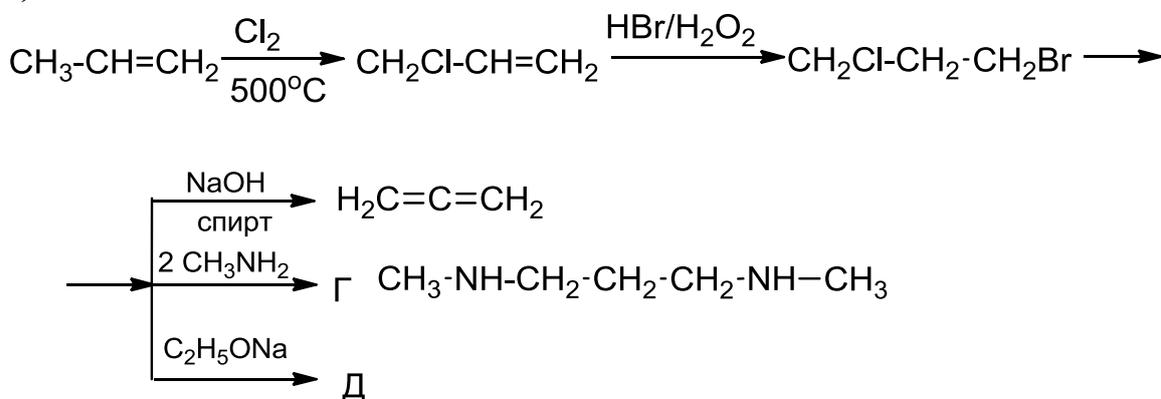


Задача 7.2.

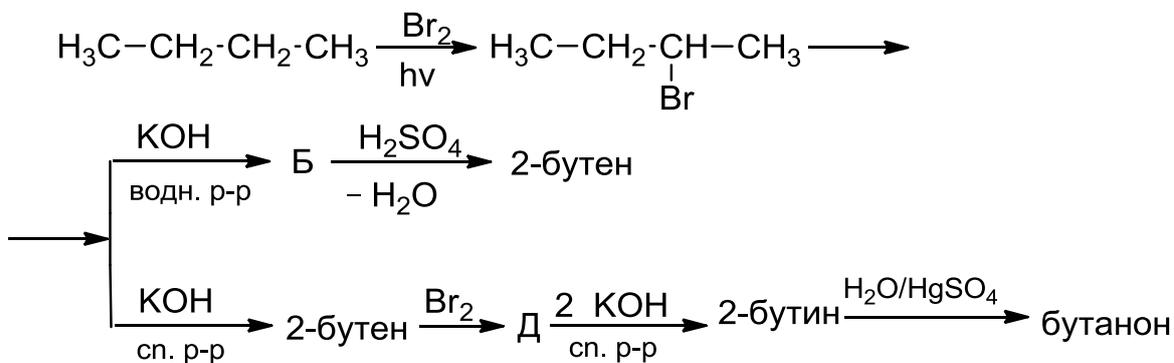
а)



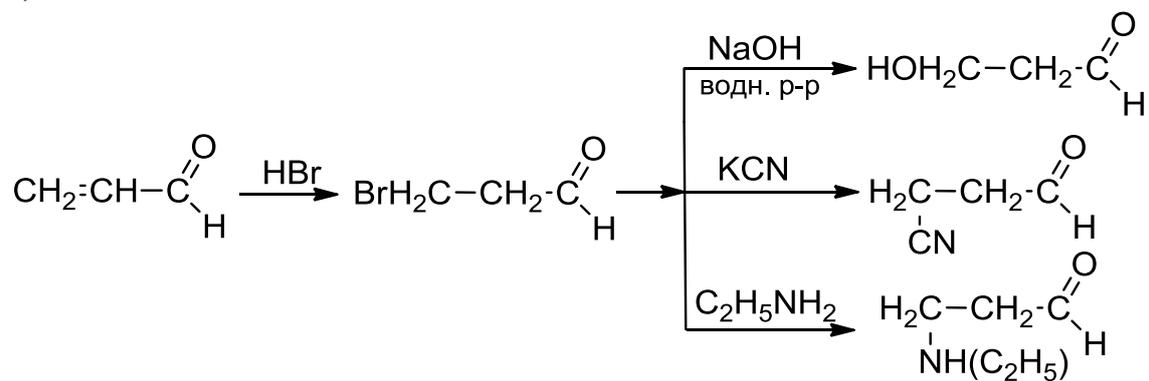
б)



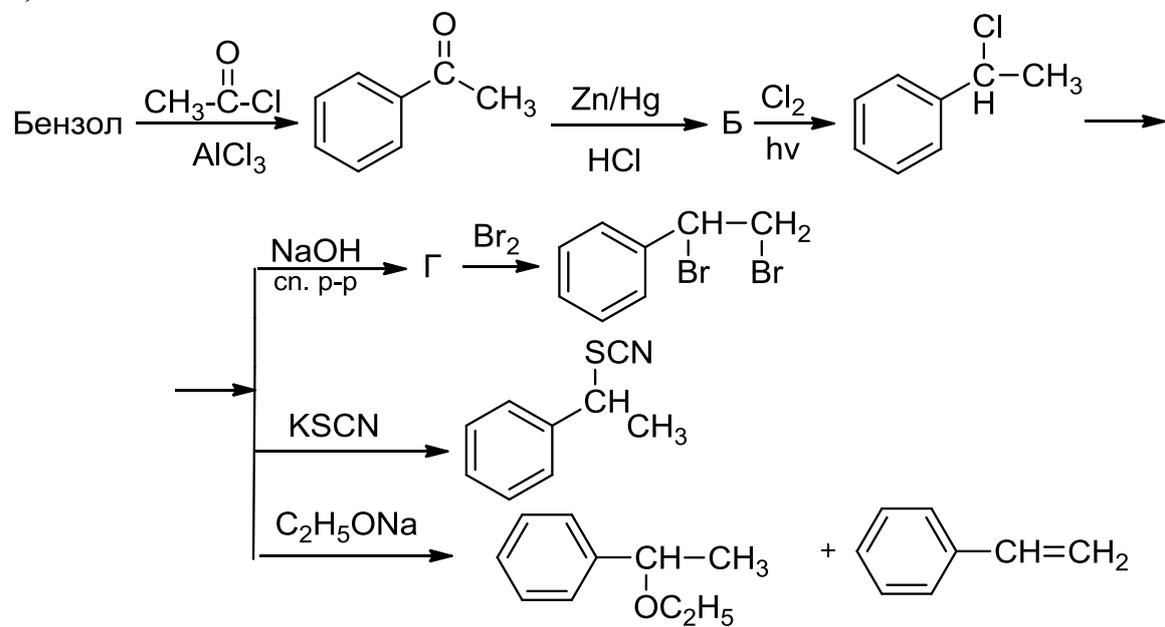
в)



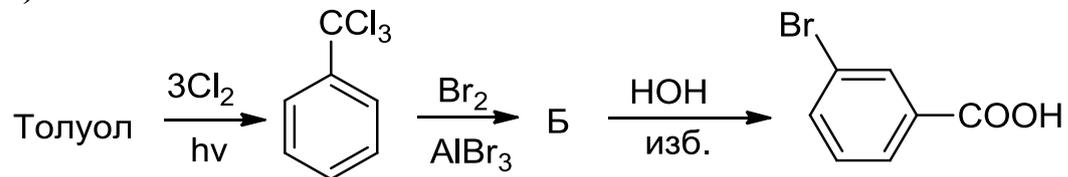
г)

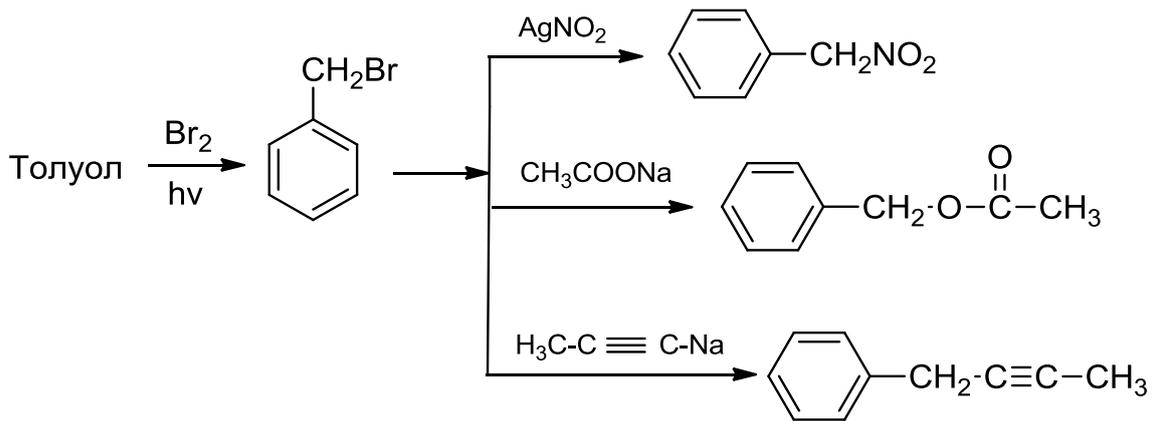


д)

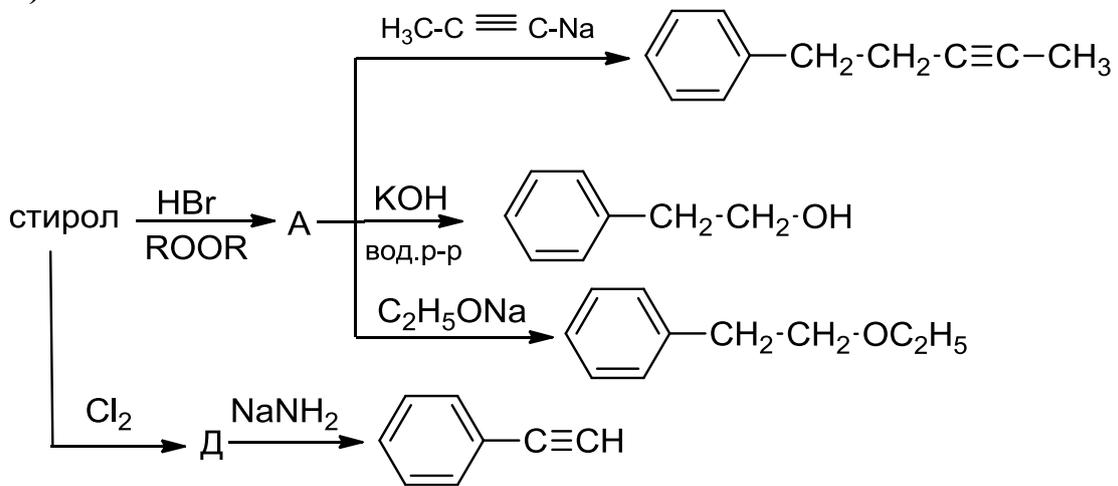


е)

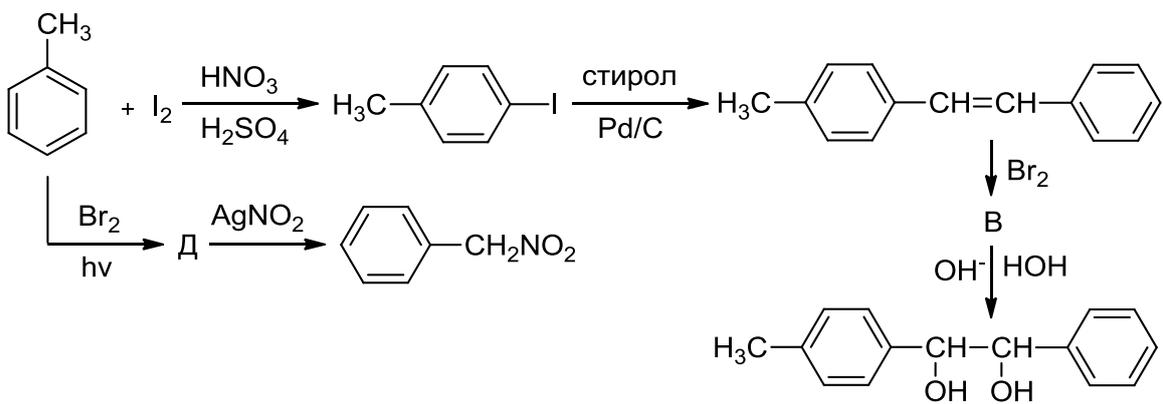




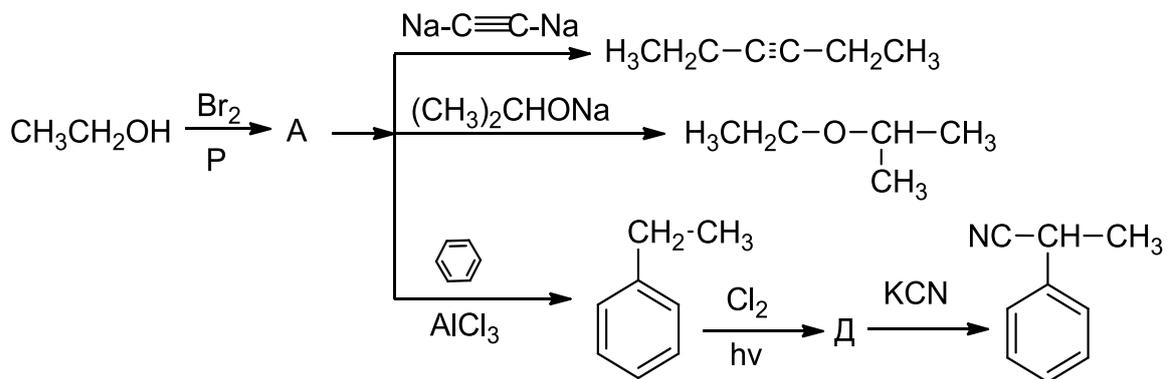
ж)



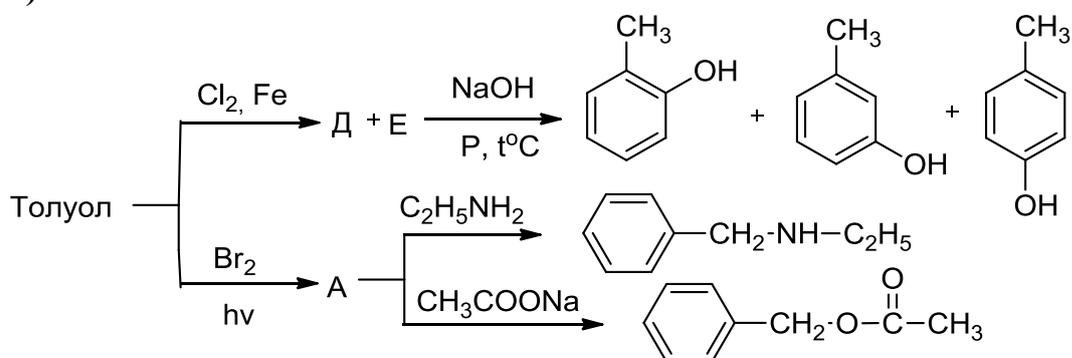
з)



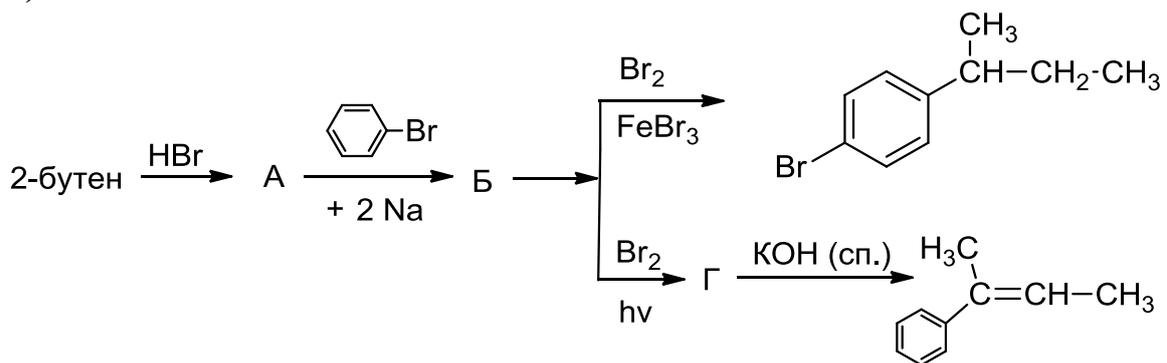
и)



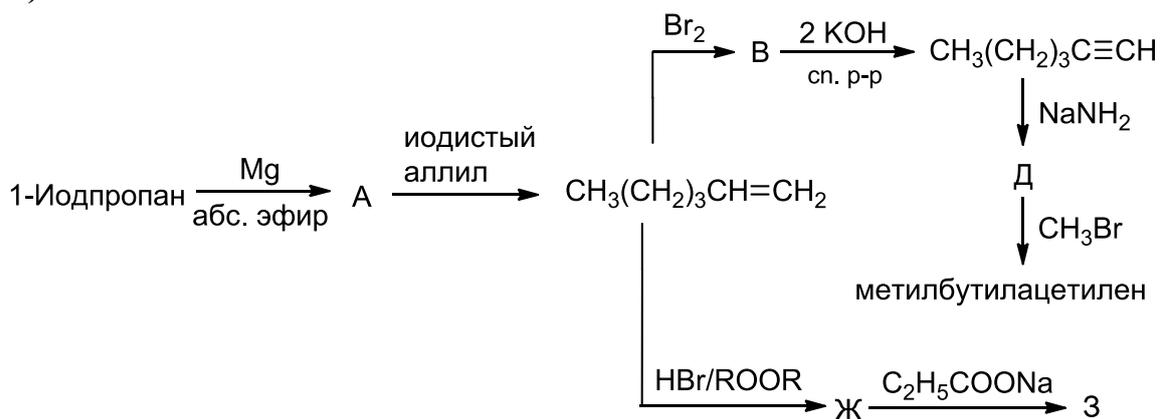
к)



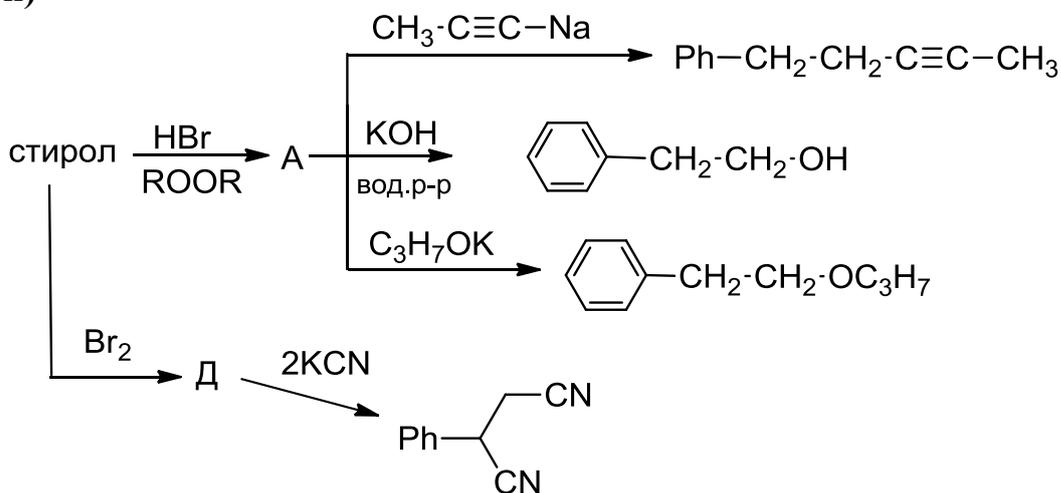
л)



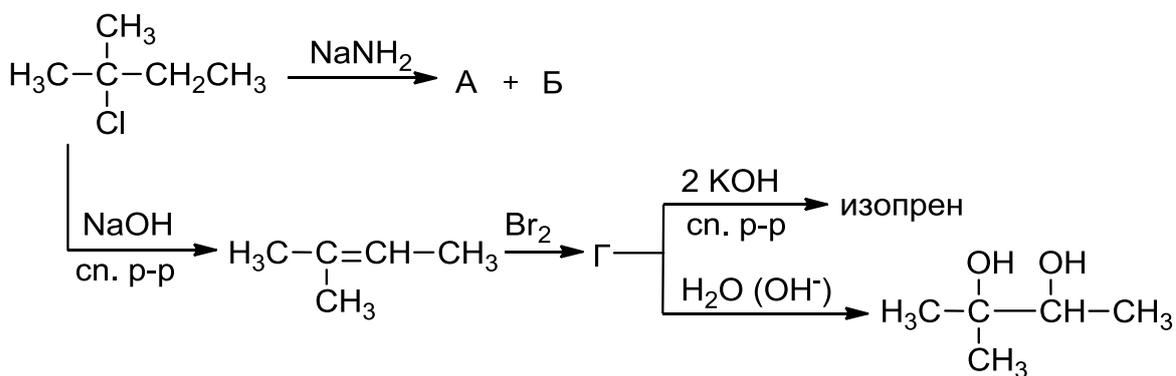
м)



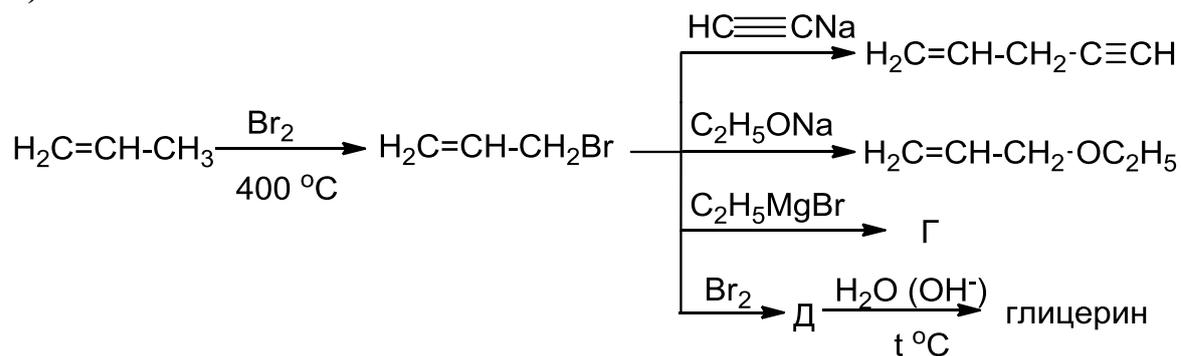
н)



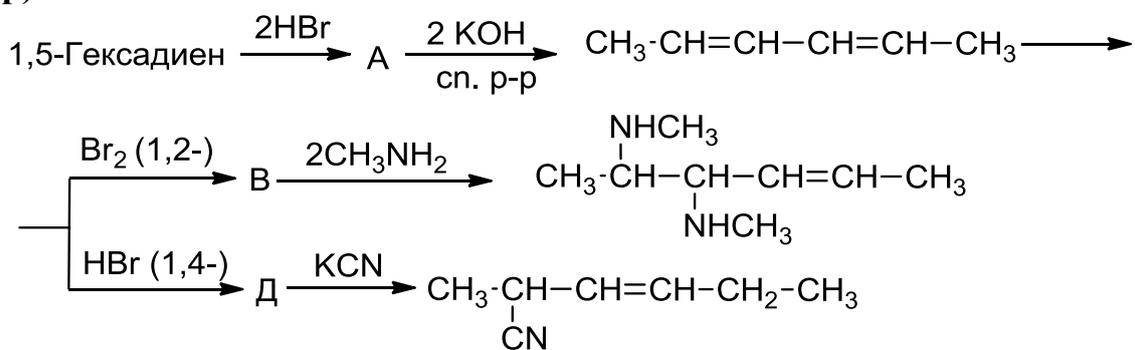
о)



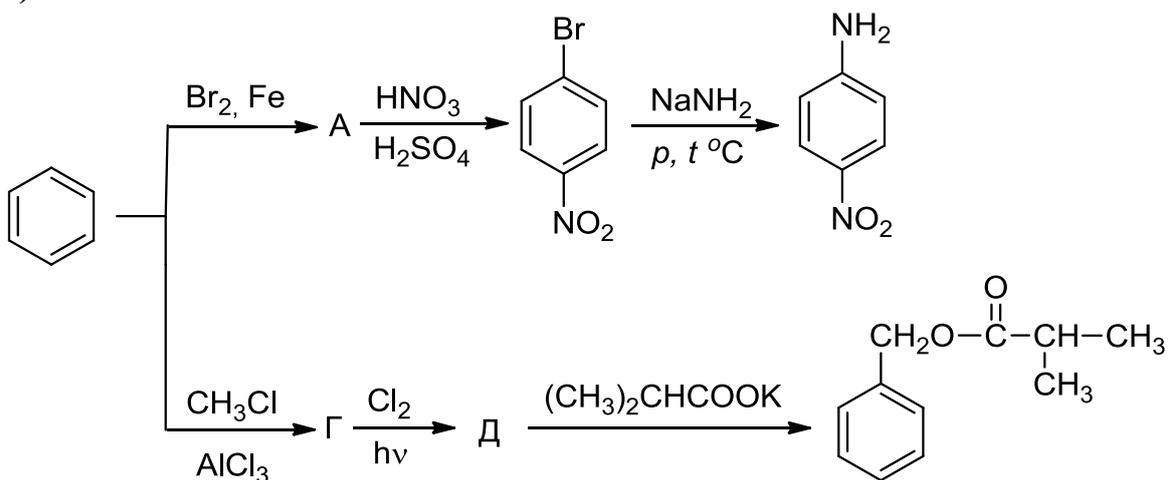
п)



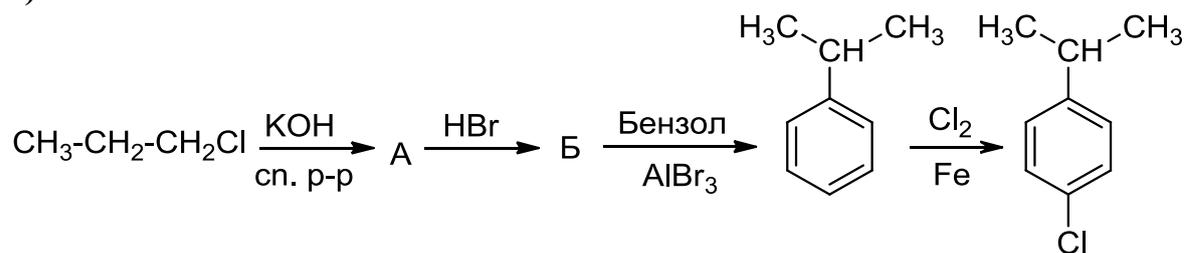
р)



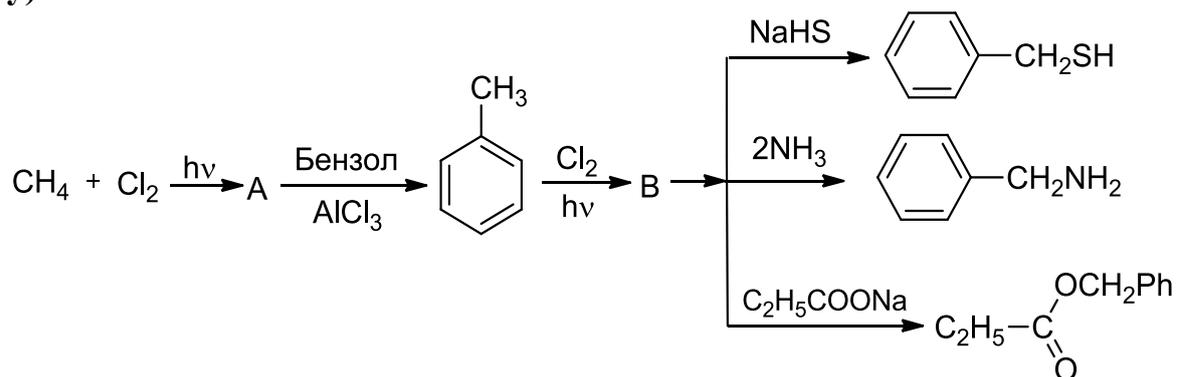
с)



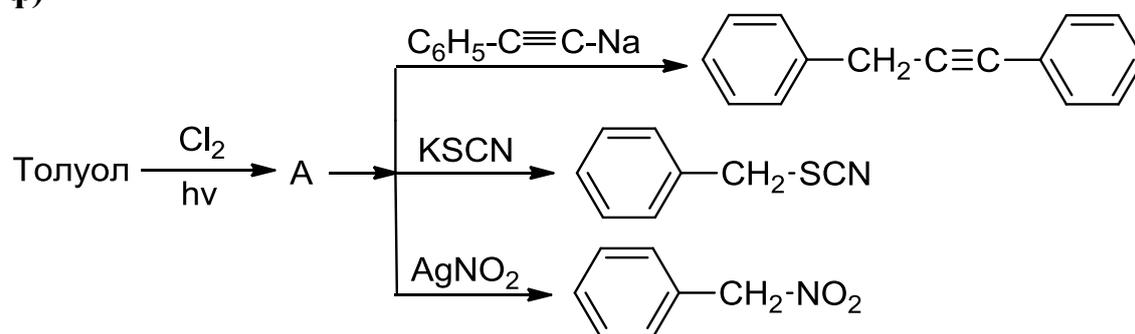
т)



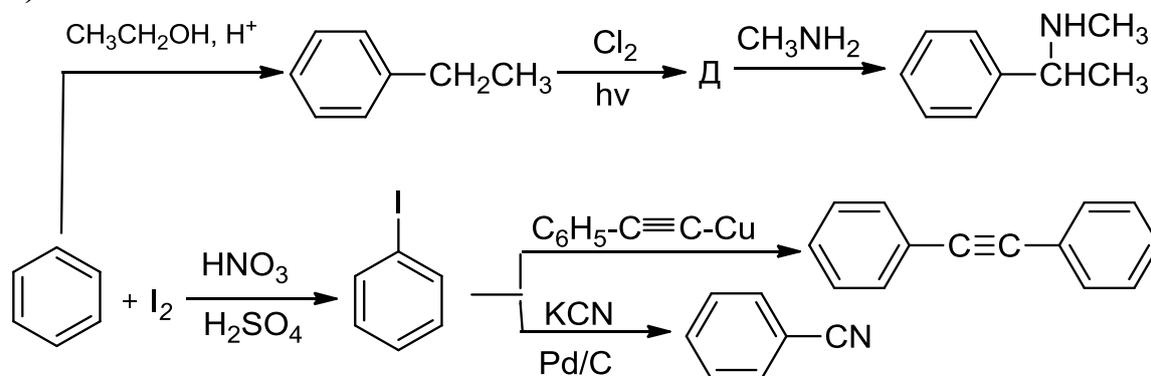
у)

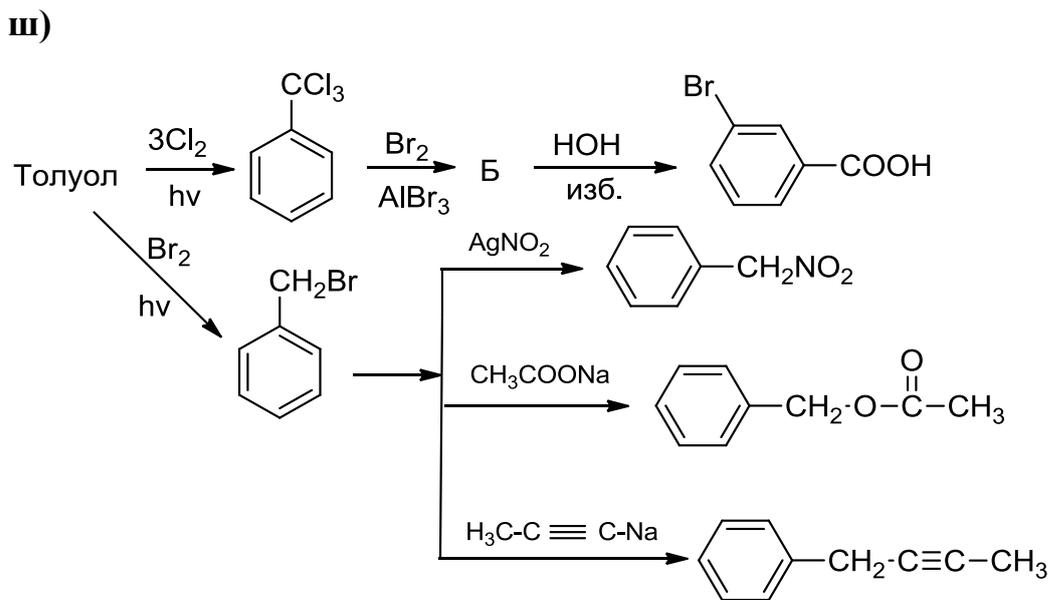
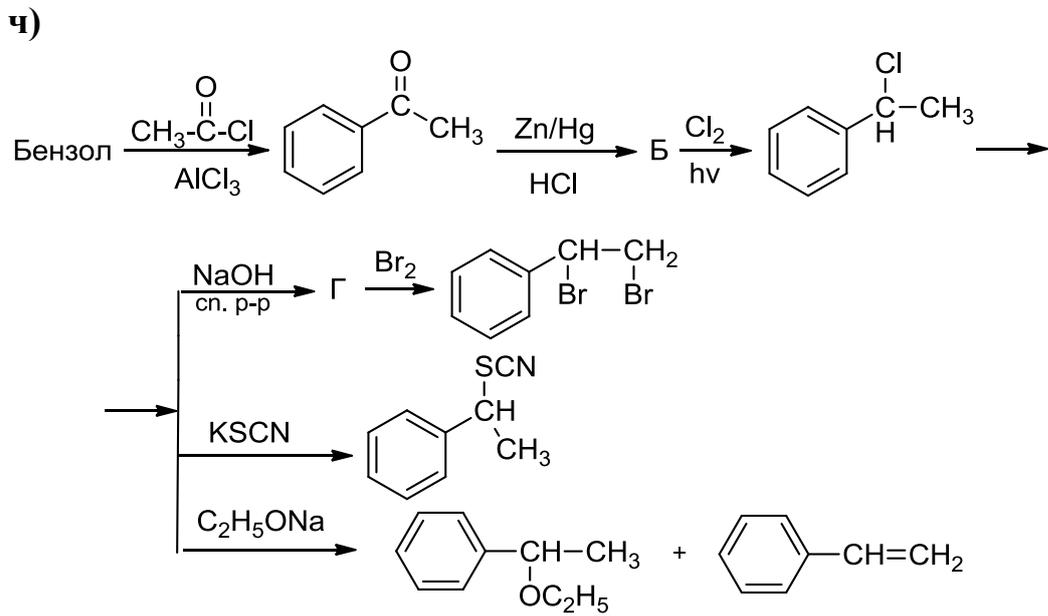
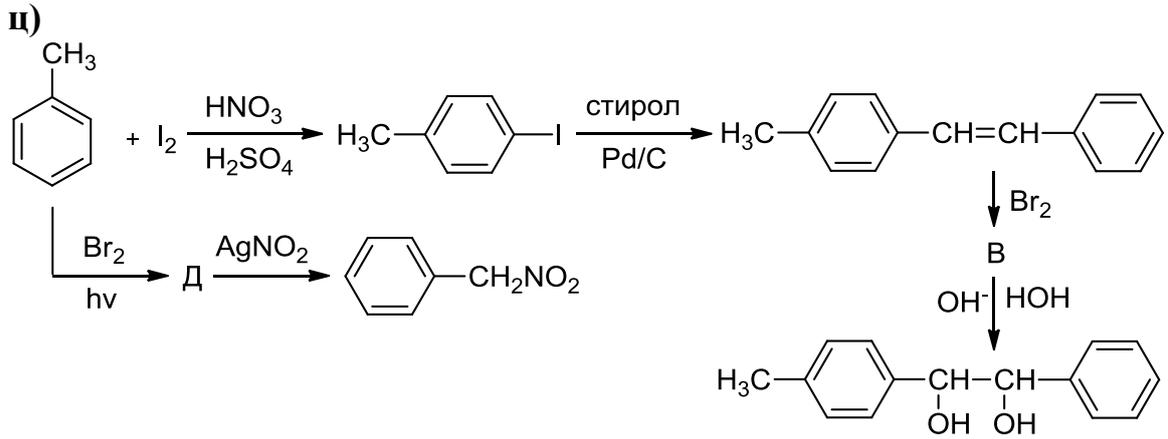


ф)

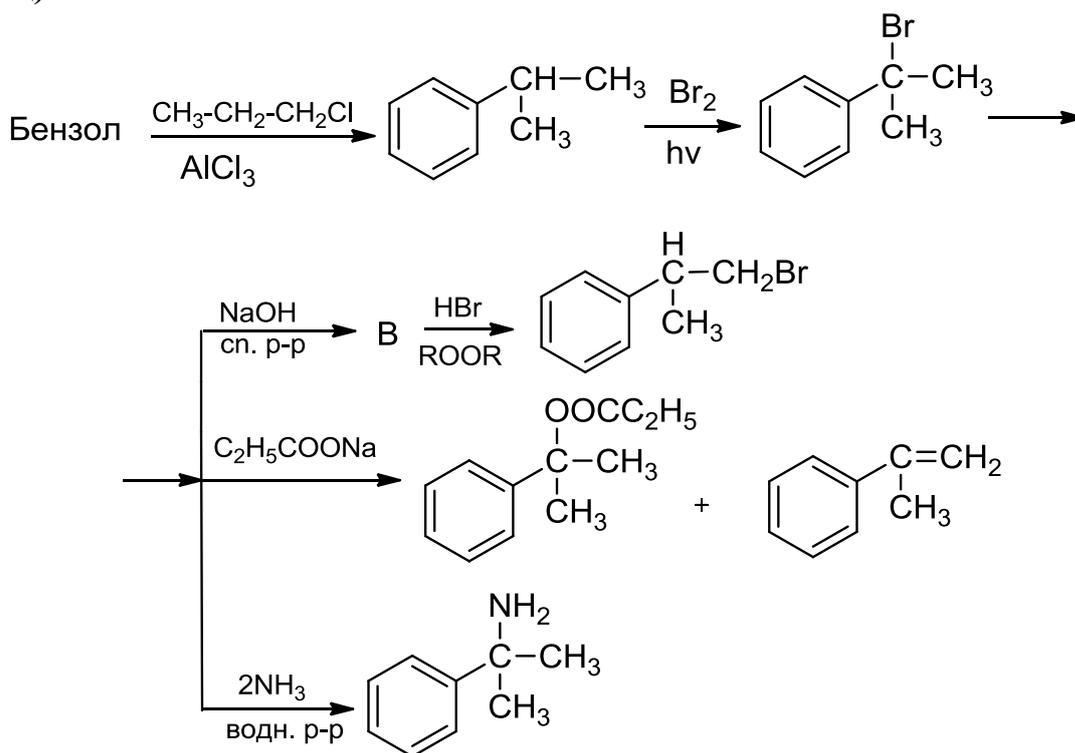


х)

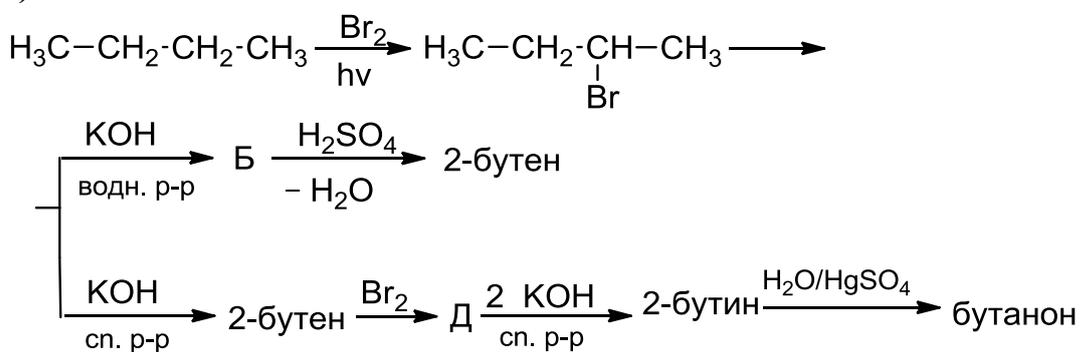




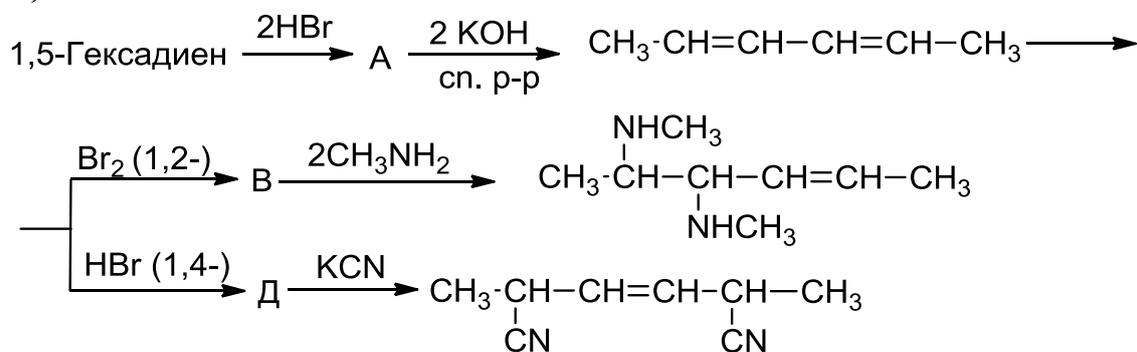
ш)



э)



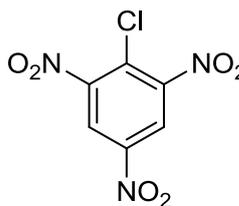
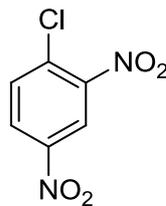
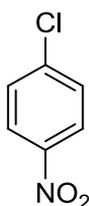
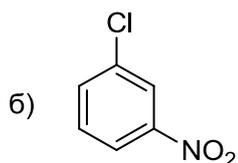
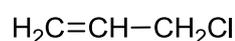
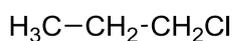
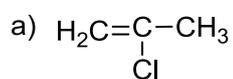
ю)



Задача 7.3.

а) (Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Разд. 14.14 и 14.15)

б)



Увеличение подвижности галогена

в) **Подсказка:** вспомните о конкуренции между реакциями замещения и отщепления. (Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Стр. 469, разд. 8.12 и 14.20).

г) **Подсказка:** Ариновый механизм реакции; в 2,6-диметилхлорбензоле нет водорода, способного отщепляться с образованием арина.

д) Атом брома, механизм $\text{S}_{\text{N}}1$. Самый малоподвижный – атом хлора.

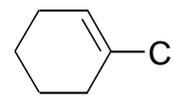
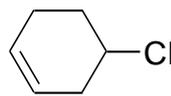
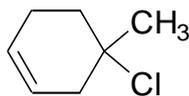
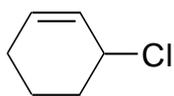
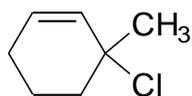
е) (Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Разд.14.11).

ж) (Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Разд.26.10 и 26.17).

з) **Подсказка:** (Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Разд. 14.10 и 14.13)

и) **Подсказка:** вспомните о конкуренции между реакциями замещения и отщепления. (Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Стр. 469, разд. 14.20)

к)



л) **Подсказка:** вспомните о конкуренции между реакциями замещения и отщепления. (Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Стр. 469, разд. 14.20)

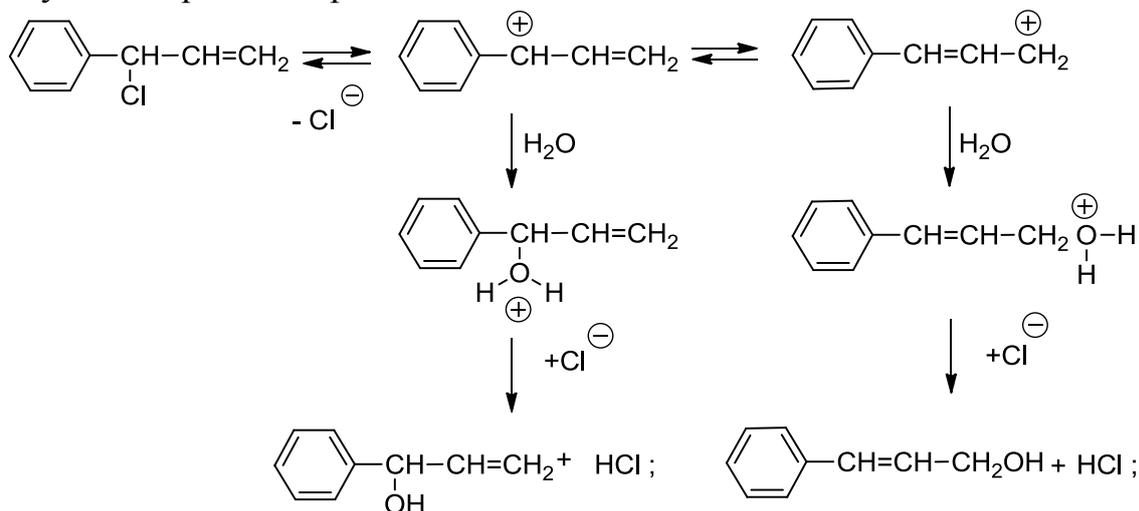
м) **Подсказка:** Муравьиная кислота используется как растворитель, обладающий большей ионизирующей силой, чем вода. (Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Разд.14.14).

н) В первом случае реализуется ариновый механизм, во втором – механизм нуклеофильного замещения S_NAr через σ -комплекс, стабилизированный нитрогруппой.

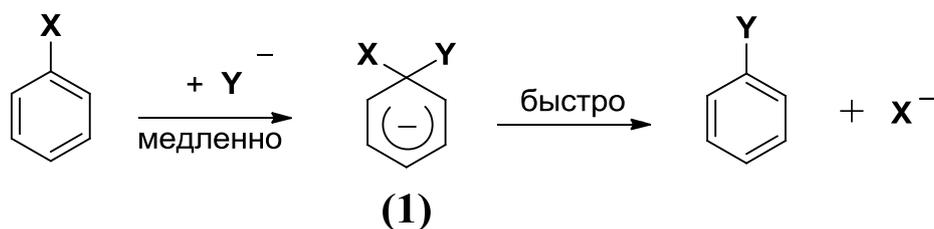
о) (Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Разд. 14,16)

п) Атомы хлора в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к нитрогруппе. (Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Разд.26.10 – 26.12).

р) Замещение хлора гидроксигруппой проходит через образование стабильного карбокатиона аллильного типа, который подвергается перегруппировке. Каждый из катионов реагирует с водой с образованием двух изомерных спиртов:



с) Реакция протекает по механизму S_NAr и включает две стадии:



Вначале нуклеофил присоединяется к субстрату, образуя интермедиат (1), от которого затем отрывается уходящая группа. Обычно лимитирующей является первая стадия.



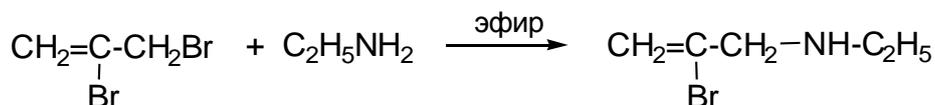
т) В случае а) и б). (Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Разд. 14.16 и 14.20).

у) В первом случае ариновый механизм, образуются два изомерных этилфенола; во втором – S_NAr , образуется один продукт замещения. (Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Разд. 26.10 и 26.17).

ф) (Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Разд. 14.17 – 14.19).

х) (Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Разд. 14.13)

ц) Наиболее вероятно протекание реакции по механизму S_N1 (Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Разд. 14.12 – 14.16)

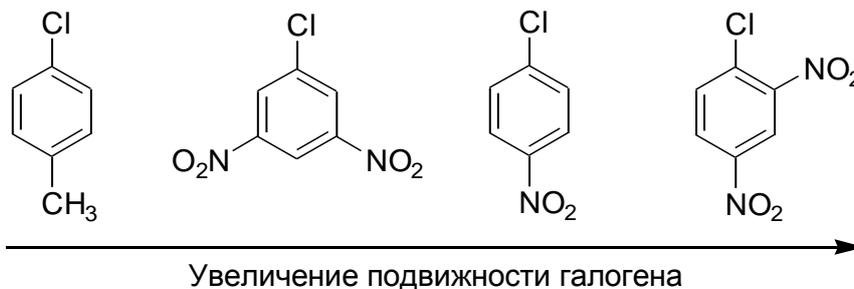


ч) **Подсказка:** Сравните подвижность атомов брома и фтора. Механизм S_NAr . (Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Разд. 26.10 – 16.15).

ш) **Ответ-подсказка:** Скорость S_N2 -реакции зависит, главным образом, от пространственных факторов, т.е. от объема заместителей. (Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Разд. 14.11, 14.15).

щ) (Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Разд. 14.10 и 14.13).

э) Для неактивного – ариновый механизм, для активного – S_NAr .



ю) **Подсказка:** вспомните о конкуренции между реакциями замещения и отщепления. ((Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Разд. 14.11 и 14.20).

Задача 7.4.

а) 2-Хлор-2-бутен

б) Изобутилбромид

в) Изобутилиодид

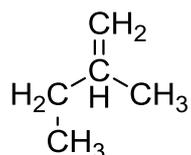
г) 1-Пентин

д)

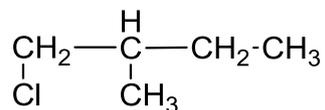


Эти галогениды получают из дивинила через 1,2- 1,4-присоединение.

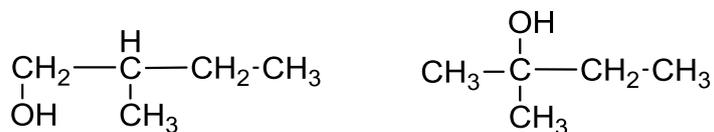
е) По продуктам озонлиза определяем строение алкена:



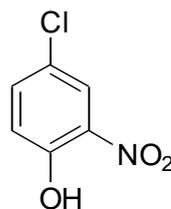
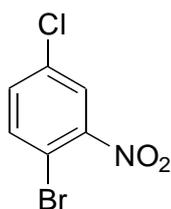
Этот алкен был получен из спирта через галогенид следующего строения:



При гидролизе данного галогенида по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$ происходит перегруппировка карбокатиона и образуется смесь двух спиртов:



ж)

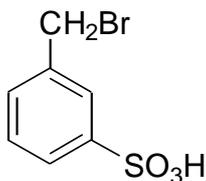


з) 2-Бром-2-метилбутан;

и) 3-Бром-1-бутен или 1-бром-2-бутен;

к) 2,3-Дибром-2,3-диметилбутан

л)



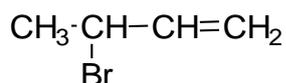
м) 2-Иодбутан

н) Бензилхлорид легко гидролизуется парами воды, содержащимися в воздухе:



При этом выделяется хлороводород, который раздражает слизистые оболочки глаз, вызывая слезотечение.

о)

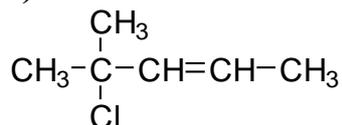


п) 2-Иод-2-метилпропан

р) 2-Бром-1-бутен.

3-Бром-1-бутен и 1-бром-2-бутен.

с)



т) **Подсказка:** крезол – это метилфенол.

2-Хлортолуол. (Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Разд.26.10 и 26.17).

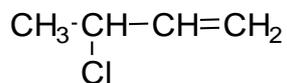
у) *орто*-Хлортолуол

ф) 3-Бромэтилбензол

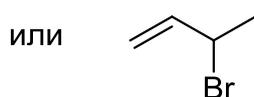
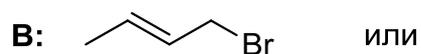
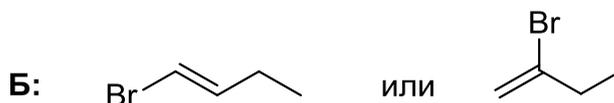
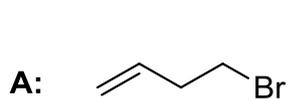
(Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Разд.26.10 и 26.17).

х) 1-Бромпропен и аллилбромид

ц)



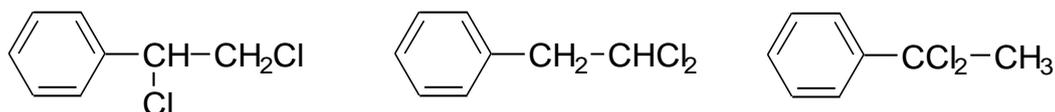
ч)



ш) Соединение состава $C_4H_8Br_2$ – это 1,4-дибромбутан; C_4H_6 – это дивинил. Полимеризация дивинила идет по механизму 1,4-присоединения, т.е. «голова к хвосту», что видно по продуктам озонлиза.

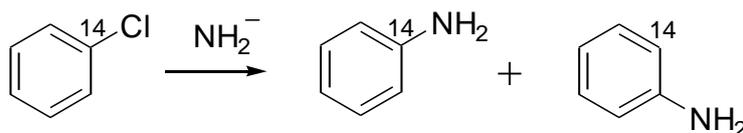
щ) Возможные структуры: А – изопентилхлорид или 2-метил-1-хлорбутан; Б – пентилхлорид; В – неопентилхлорид.

ю)



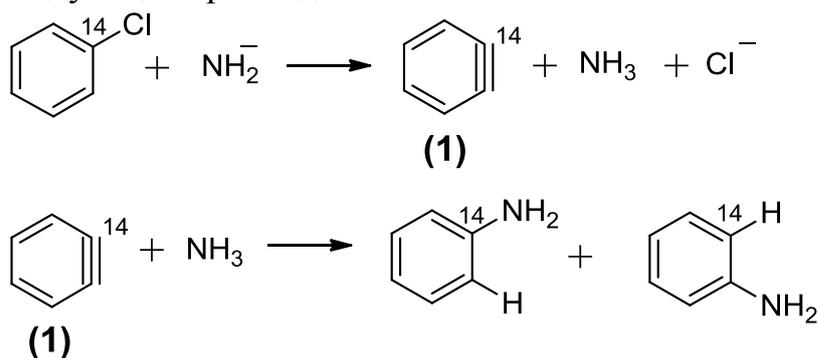
Задача 7.5.

а) Замещение в арилгалогенидах, не содержащих активирующих групп, проходящее в довольно жестких условиях сопровождается образованием не одного, а двух и более изомерных продуктов называется кинезамещением. То есть входящая группа, не всегда занимает положение, освобождаемое атомом галогена. Это было изящно продемонстрировано на примере реакции 1- ^{14}C -хлорбензола с амидом калия:



Продукт состоит из почти равных количеств анилина, меченного по положениям 1 и 2.

Эти факты можно объяснить механизмом, включающим элиминирование и последующее присоединение:

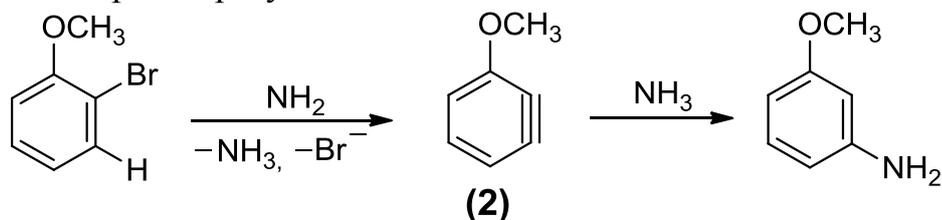


При действии сильного основания из α -положения бензольного кольца отщепляется активный водород в виде протона, из образовавшегося аниона вытесняется анион хлора и образуется очень активная электронейтральная частица – дегидробензол или арин (1). Нуклеофильный реагент атакует симметричный интермедиат (1) и присоединяется к лю-

бому из двух связанных тройной связью атомов углерода с равной вероятностью.

Этот механизм называется ариновым механизмом.

В некоторых случаях ароматическое нуклеофильное замещение происходит исключительно по другому положению. Эти реакции получили название кин-замещения. Например, из *o*-броманизола при действии амида натрия образуется исключительно в *m*-аминоанизол:



В этой реакции не образуется смеси изомеров, так как в несимметричном интермедиате (2) метоксигруппа направляет нуклеофил в мета-положение.

Арилгалогениды, имеющие два орто-заместителя, не вступают в реакции нуклеофильного замещения из-за невозможности образования дегидробензола.

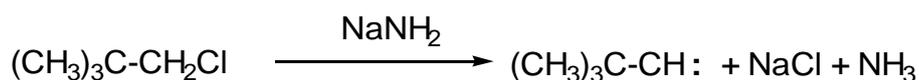
Для замещения галогена на гидроксигруппу в неактивированных аренах требуются жесткие условия, поскольку из-за мезомерного эффекта галоген прочно связан с бензольным кольцом. (Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Разд.26.10 и 26.17).

б) Подсказка: (Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Стр. 474, 293-295, 136.).

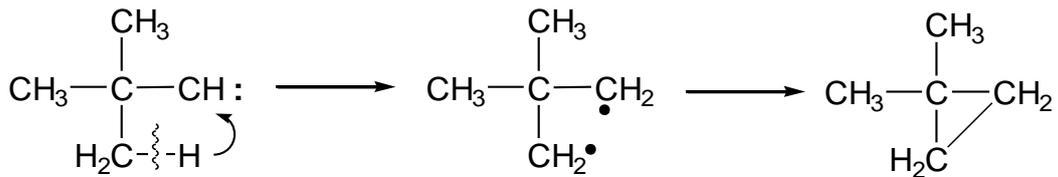
Формула C_5H_{10} соответствует алкену и циклоалкану. Если предположить образование алкена при протекании реакции по механизму $E1$ с перегруппировкой, то не выполняется условие задачи, касающееся окисления холодным нейтральным раствором $KMnO_4$. Следовательно, должен получаться циклоалкан. Спектру ЯМР соответствует 1,1-диметилциклопропан. Для него выполняются все условия задачи.

Наиболее вероятный механизм образования диметилциклопропана:

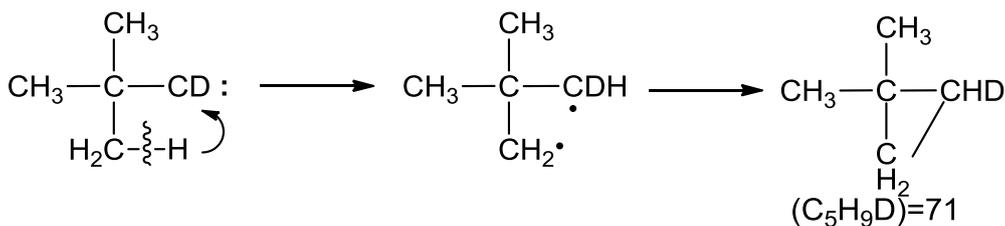
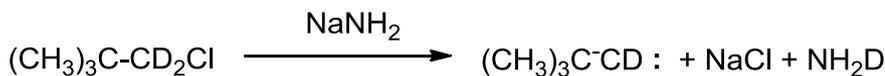
- 1) генерация *tert*-бутилметилена при действии сильного основания, это происходит в результате α -элиминирования, т.е. атомы водорода и хлора отщепляются от одного атома углерода



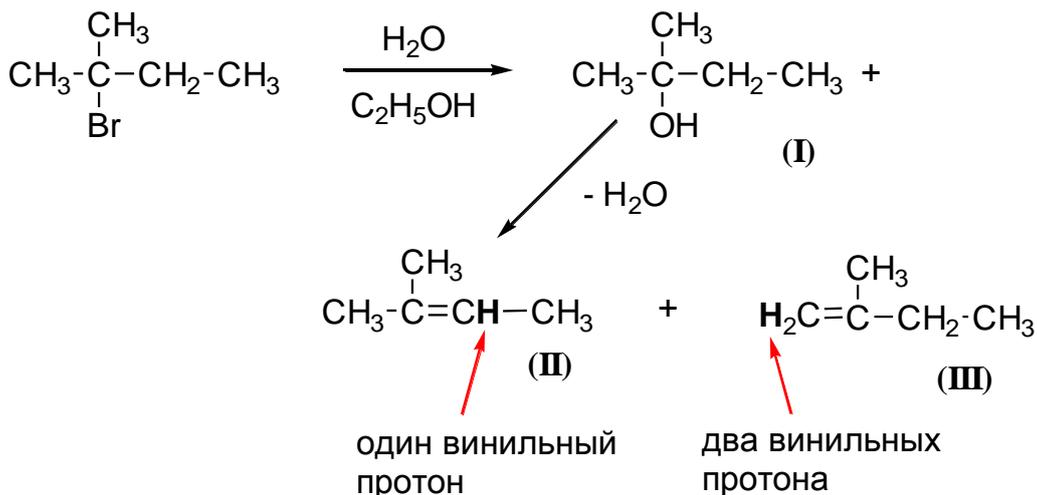
- 2) далее алкилметилен внутримолекулярно отрывает водород от метильной группы с образованием бирадикала и замыканием кольца:



Предложенный механизм соответствует эксперименту с меченым соединением:



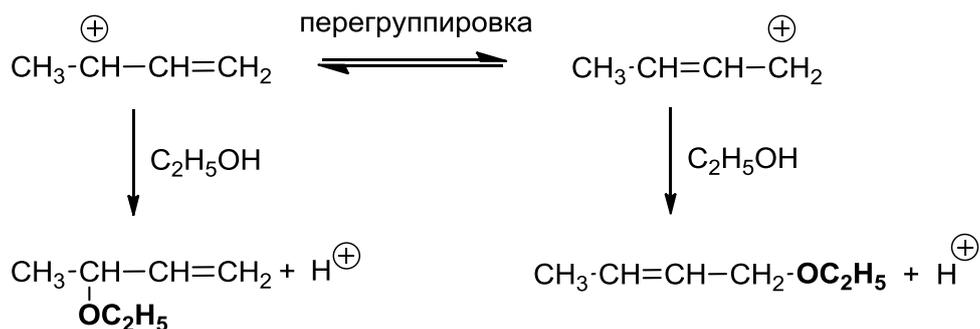
в)



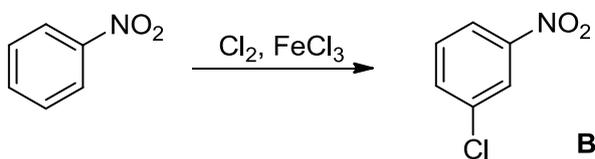
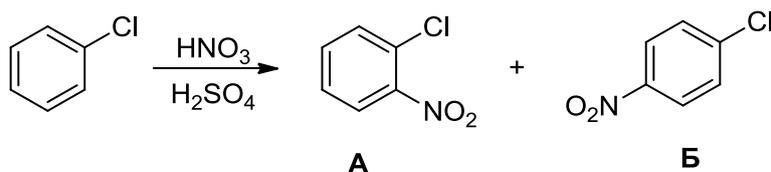
ИК-спектр: 3550–3450 см⁻¹ – соответствует гидроксильной группе; 1670 см⁻¹ – валентные колебания –C=C–связи; 1650 см⁻¹ – валентные колебания –C=C–связи дизамещенных несимметричных этиленов (RR'-C=CH₂); 830 см⁻¹ – неплоские деформационные колебания –C–H связи в трехзамещенных этиленах.

Механизмы S_N1 и E1.

г) Первая из упомянутых реакций протекает по механизму S_N2. Этому способствует использование сильного нуклеофила – C₂H₅O⁻. Во втором случае нуклеофил слабый и реакция идет по механизму S_N1 через образование аллильного карбокатиона, способного к аллильной перегруппировке:

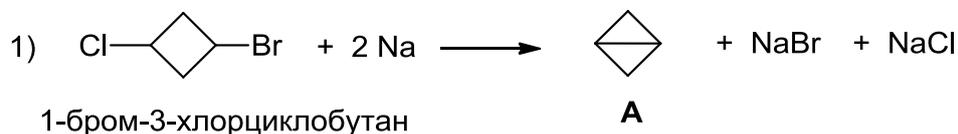


д)

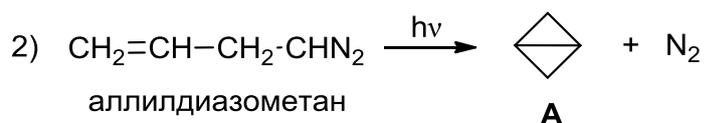


Скорость замещения галогена значительно выше в соединениях А и Б по сравнению с хлорбензолом.

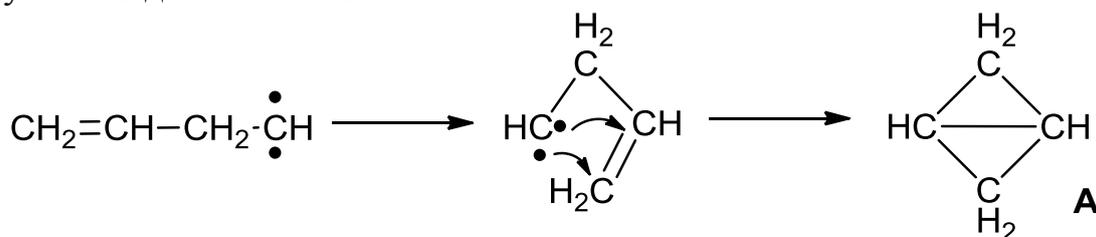
е)



Реакция Вюрца



Из аллилдиазометана образуется аллилкарбен (см. решение задачи б) и далее происходит внутримолекулярное присоединение метиленовой группы по двойной связи:



8. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

Номенклатура и способы получения

Задача 8.1.

Напишите структурные формулы следующих соединений:

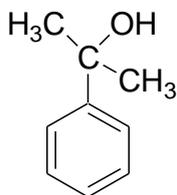
- | | |
|---|----------------------------------|
| а) 3,5-диметил-3-гексанол | б) 2-фенил-2-бутанол |
| в) 1,3-дифенил-2-пропанол | г) <i>трет</i> -бутиловый спирт |
| д) <i>n</i> -гидрокситолуол | е) резорцин |
| ж) пирогаллол | з) 2,2-диметил-3-этил-1-гексанол |
| и) флюороглюцин | к) <i>n</i> -бромфенол |
| л) 2-метилциклопентанол | м) <i>втор</i> -пентиловый спирт |
| н) <i>o</i> -крезол | о) β-нафтол |
| п) аллиловый спирт | р) пирокатехин |
| с) <i>m</i> -крезол | т) винилкарбинол |
| у) <i>o</i> -дигидроксибензол | ф) метилциклогексилкарбинол |
| х) пропаргиловый спирт | ц) α-нафтол |
| ч) метил- <i>втор</i> -бутил-изобутилкарбинол | ш) 4-пентен-1-ол |
| щ) этиленгликоль | э) глицерин |
| ю) 1,2,3-пропантриол | |

Задача 8.2.

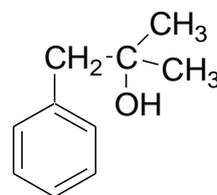
Получите следующие спирты реакцией Гриньяра. Назовите их всеми известными способами.

- а) изопропилметилэтилкарбинол б) 3-метил-3-пентанол

в)

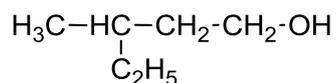


г)

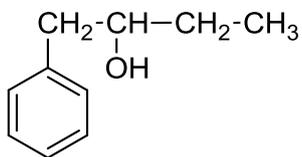


- д) 3,4-диметил-4-гептанол е) метилдиэтилкарбинол
- ж) изопропилэтилкарбинол з) *втор*-бутилметилэтилкарбинол
- и) бензилпропилкарбинол к) 3-метил-1-бутанол

л)



н)



п) бензилметилкарбинол

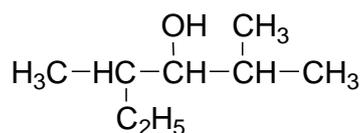
с) изопропилметилфенилкарбинол

у) 3-метил-3-пентанол

х) втор-бутиловый спирт

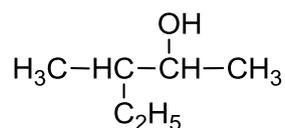
ч) 3,3-диметил-2-бутанол

щ)

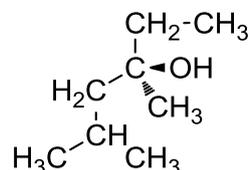


ю) метилциклогексилкарбинол

м)



о)



р) бензилдиметилкарбинол

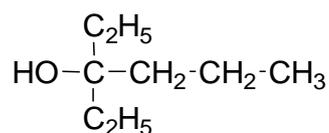
т) трет-бутилэтилкарбинол

ф) изопентиловый спирт

ц) диизобутилкарбинол

ш) бензиловый спирт

э)

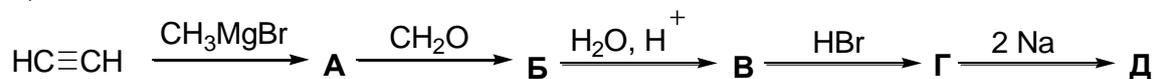


Химические свойства

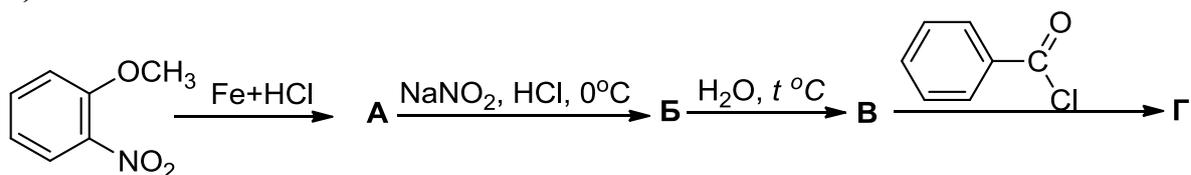
Задача 8.3.

Расшифруйте следующие схемы превращений. Назовите полученные соединения.

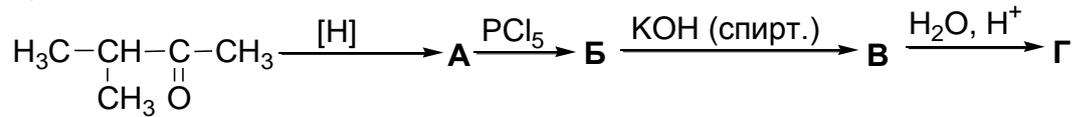
а)



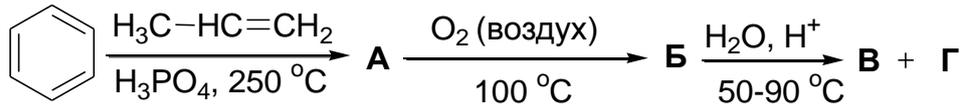
б)



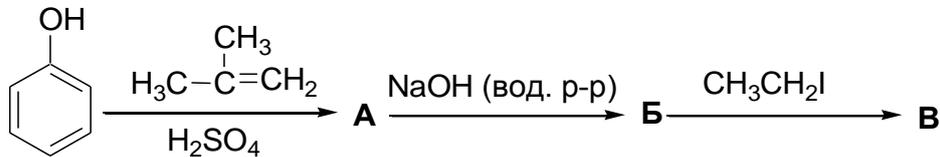
в)



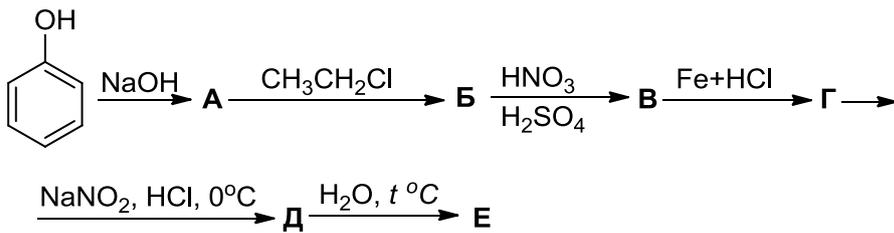
г)



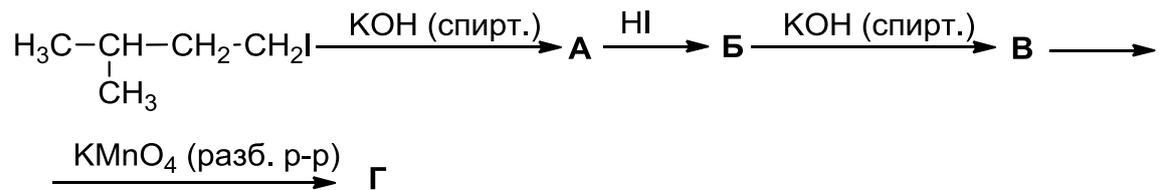
д)



е)



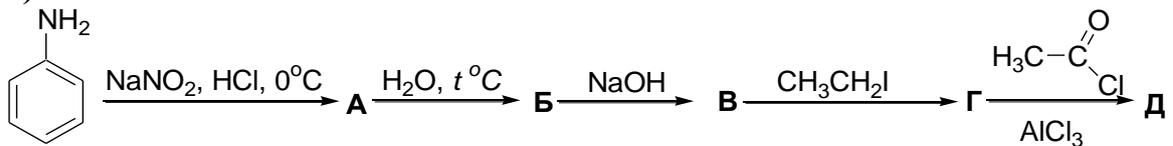
ж)



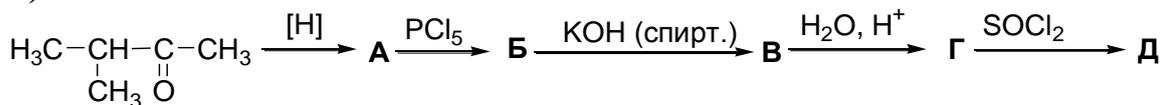
з)



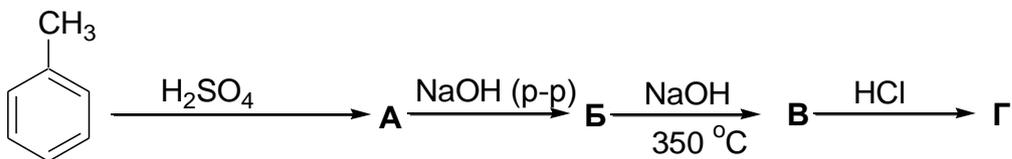
и)



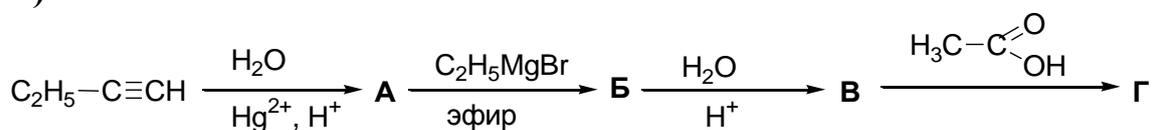
к)



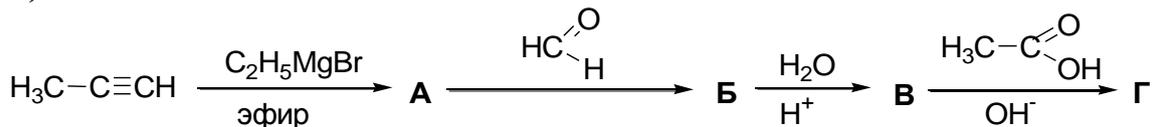
л)



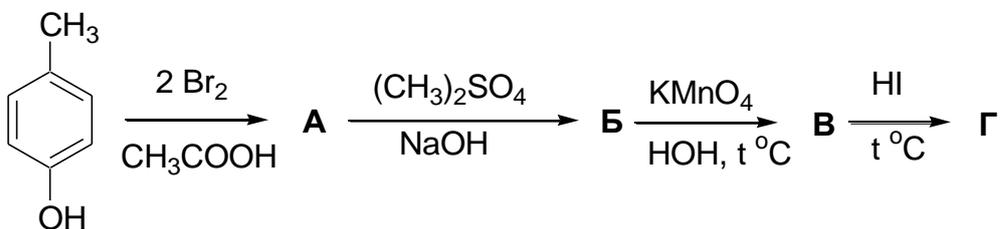
м)



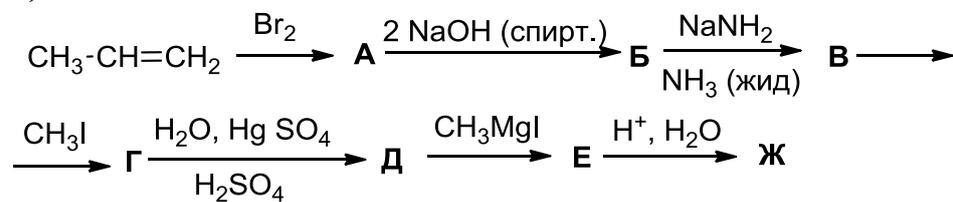
н)



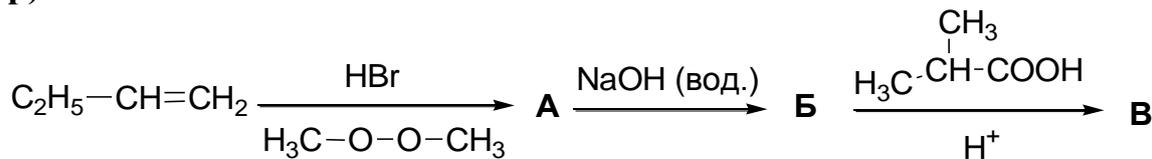
о)



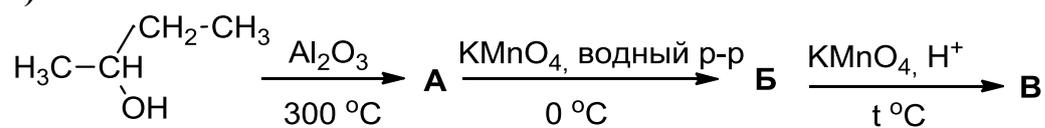
п)



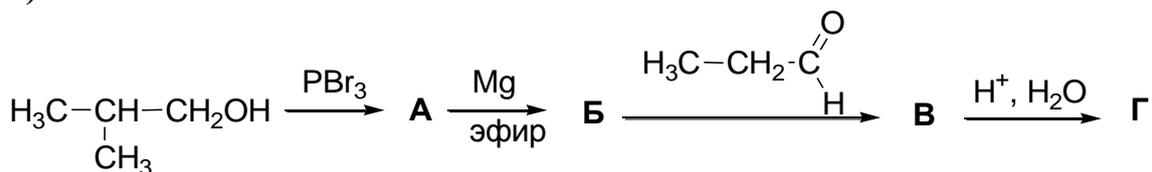
р)



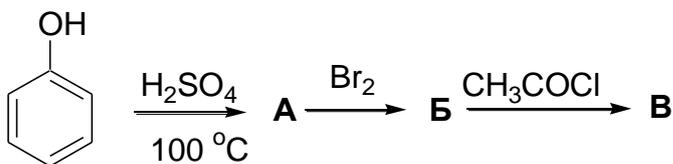
с)



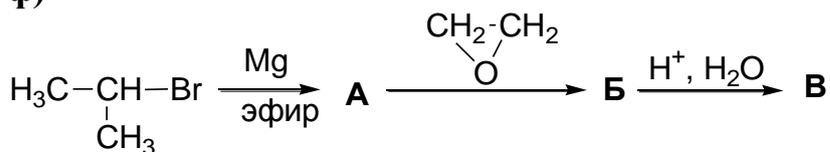
г)



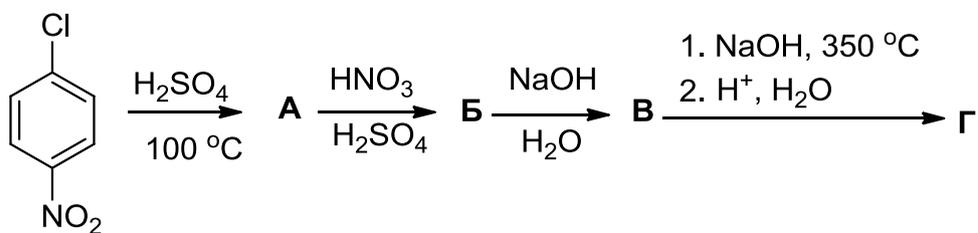
у)



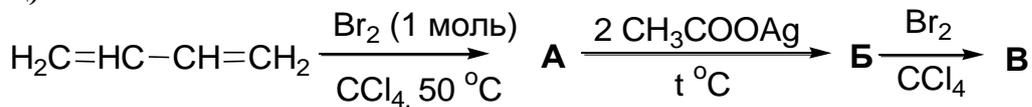
ф)



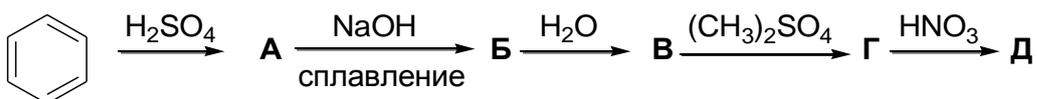
х)



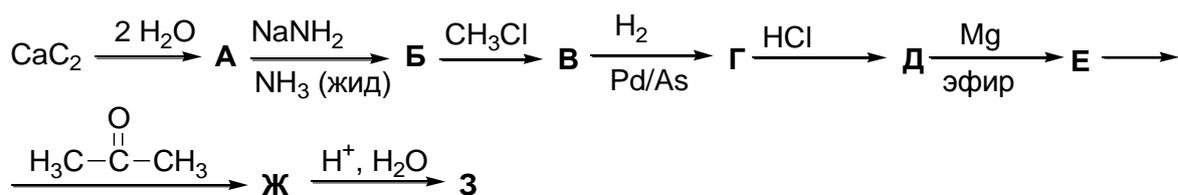
ц)



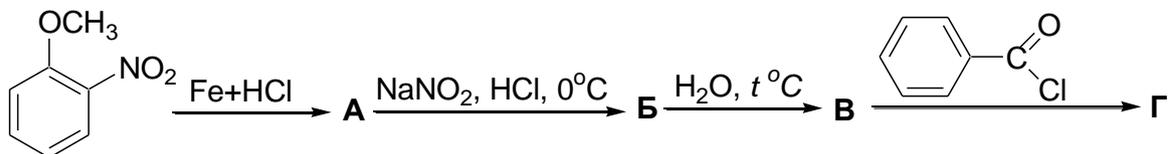
ч)



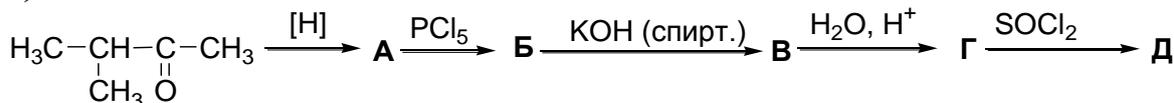
ш)



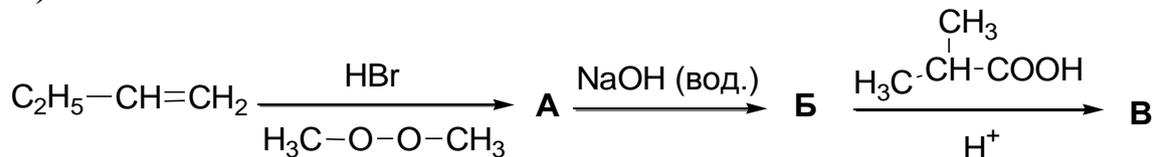
ш)



э)



ю)



Задача 8.4.

Осуществите следующие превращения, назовите типы химических реакций:

а)

1. бензол \longrightarrow *m*-хлорфенол
2. 1,1-дибромбутан \longrightarrow 2-бутанон
3. пропилен \longrightarrow глицерин

б)

1. бензол \longrightarrow *m*-нитрофенол
2. хлористый бутил \longrightarrow 2-бутанол
3. ацетилен \longrightarrow этиловый спирт

в)

1. толуол \longrightarrow *n*-гидроксибензойная кислота
2. изобутиловый спирт \longrightarrow *трет*-бутиловый спирт
- 3.. ацетилен \longrightarrow аллиловый спирт

г)

1. бензол \longrightarrow фенол
2. бензол \longrightarrow бензиловый спирт
3. метилэтилкетон \longrightarrow соответствующий спирт

д)

1. бензол \longrightarrow пикриновая кислота
2. хлористый изопентил \longrightarrow *трет*-пентиловый спирт
3. ацетилен \longrightarrow пропаргиловый спирт

е)

1. бензол \longrightarrow *м*-хлорфенол
2. изоамиловый спирт \longrightarrow диметилэтилкарбинол
3. ацетилен \longrightarrow 2-бутанол

ж)

1. бензол \longrightarrow 2,4,6-трибромфенол
2. 1,1-дибромбутан \longrightarrow 2-бутанол
3. пропилен \longrightarrow глицерин

з)

1. бензол \longrightarrow 4-хлор-3-нитрофенол
2. 1-хлорпентан \longrightarrow 2-пентанол
3. этилен \longrightarrow этиленгликоль

и)

1. нитробензол \longrightarrow *м*-нитрофенол
2. 2-бром-3-метилпентан \longrightarrow 3-метил-3-пентанол
3. ацетилен \longrightarrow глицерин

к)

1. бензол \longrightarrow резорцин (*м*-дигидроксибензол)
2. хлористый изоамил \longrightarrow метилизопропилкарбинол
3. ацетилен \longrightarrow этиловый спирт

л)

1. *о*-хлортолуол \longrightarrow *о*-крезол
2. соответствующий альдегид \longrightarrow бензиловый спирт
3. этилен \longrightarrow этиловый спирт

м)

1. бензол → *m*-бромфенол
2. 3-метил-1-бутанол → 2-метил-2-бутанол
3. пропаргиловый спирт → глицерин

н)

1. бензол → *o*-бромфенол
2. соответствующий кетон → изопропиловый спирт
3. ацетилен → пропаргиловый спирт

о)

1. *n*-толуолсульфокислота → *n*-крезол
2. бромистый этил → этиловый спирт
3. ацетилен → 3-этил-1-пентин-3-ол

п)

1. бензолсульфокислота → резорцин
2. дипропилкетон → соответствующий спирт
3. ацетилен → глицерин

р)

1. бензолсульфокислота → *m*-нитрофенол
2. соответствующий алкен → 3,3-диметил-2-бутанол
3. толуол → бензиловый спирт

с)

1. бензол → *m*-аминофенол
2. метилизобутилкетон → соответствующий спирт
3. хлористый пентил → метилпропилкарбинол

т)

1. бензол → 2,4,6-тринитрофенол
2. 2-бром-3-метилпентан → 3-метил-3-пентанол
3. пропилен → аллиловый спирт

у)

1. бензол \longrightarrow бензиловый спирт
2. 3-метил-1-бутанол \longrightarrow метилизопропилкарбинол
3. соответствующий алкен \longrightarrow 3-метил-2-гексанол

ф)

1. бензол \longrightarrow *m*-гидроксибензойная кислота
2. пропилен \longrightarrow диметилизопропилкарбинол
3. пропилен и этилен \longrightarrow 2-метил-2-бутанол

х)

1. толуол \longrightarrow бензиловый спирт
2. соответствующий альдегид \longrightarrow изопентилловый спирт
3. пропилен и этилен \longrightarrow 3-метил-2-бутанол

ц)

1. хлорбензол \longrightarrow *n*-хлорфенол
2. 3-метил-1-бутанол \longrightarrow 3-метил-2-бутанол
3. пропилен \longrightarrow глицерин

ч)

1. нитробензол \longrightarrow *m*-нитрофенол
2. диэтилкетон \longrightarrow соответствующий спирт
3. бутилен \longrightarrow 3,4-диметил-3-гексанол

ш)

1. бензол \longrightarrow *m*-нитрофенол
2. 1,1-дибромбутан \longrightarrow 2-бутанол
3. пропилен \longrightarrow глицерин

щ)

1. бензол \longrightarrow *m*-нитрофенол
2. хлористый бутил \longrightarrow 2-бутанол
3. фенол \longrightarrow *n*-метокси-*трет*-бутилбензол

э)

1. толуол \longrightarrow *n*-гидроксibenзойная кислота
2. изобутиловый спирт \longrightarrow *трет*-бутиловый спирт
3. ацетилен \longrightarrow пропиловый спирт

ю)

1. бензол \longrightarrow пикриновая кислота
2. хлористый изопентил \longrightarrow *трет*-пентиловый спирт
3. ацетилен \longrightarrow 2-бутанол

Задача 8.5.

Расположите соединения в ряд по уменьшению их кислотности. Дайте объяснения на основании знаний об электронных эффектах в молекуле.

- а) *n*-крезол, *n*-нитрофенол, фенол, *n*-хлорфенол;
- б) изобутиловый, *трет*-амиловый, *втор*-бутиловый спирты;
- в) карбинол, триметилкарбинол, диметилкарбинол, метилкарбинол;
- г) фенол, циклогексанол, *n*-хлорфенол, вода;
- д) бензиловый спирт, *о*-нитрофенол, *о*-крезол, бензойная кислота;
- е) вода, фенол, фенилкарбинол, *о*-бромфенол;
- ж) фенол, этанол, *о*-крезол, *о*-хлорфенол;
- з) 2-метил-2-пропанол, этанол, 2-пропанол, вода;
- и) *n*-хлорфенол, этанол, фенол, триметилкарбинол;
- к) 2,4,6-тринитрофенол, 2,4-динитрофенол, *n*-аминофенол, фенол;
- л) *о*-бромфенол, вода, пропанол, фенол, *о*-крезол;
- м) *о*-этилфенол, 2-нитро-4-хлорфенол, фенол, метилпропилкарбинол;
- н) 2,2-диметилпропанол, угольная кислота, вода, фенол;
- о) циклопентилкарбинол, вода, диметилкарбинол, карбинол;
- п) *n*-пентанол, 2-пропанол, 2-метил-2-пропанол, вода;
- р) вода, метиловый, пропиловый, изопропиловый спирты;
- с) вода, фенол, *о*-бромфенол, 2,4-динитрофенол;
- т) 2-нитро-4-хлорфенол, 2-нитрофенол, 4-аминофенол, фенол;

- у) *o*-аминофенол, *m*-нитрофенол, *o*-нитрофенол, этанол;
- ф) 2,4,6-триметилфенол, 2,4,6-трихлорфенол, фенол, 2-нитрофенол;
- х) *n*-метоксифенол, фенол, *n*-нитрофенол, 2,4-динитрофенол;
- ц) бензилметилкарбинол, фенол, *o*-изопропилфенол, вода;
- ч) фенол, вода, 1-пропанол, *m*-изопропилфенол;
- ш) *n*-пентанол, 2-пропанол, 2-метил-2-пропанол, вода;
- щ) 2,2-диметилпропанол, вода, фенол, *o*-этилфенол;
- э) угольная кислота, вода, фенол, циклопентилкарбинол;
- ю) вода, диметилкарбинол, карбинол, фенилкарбинол.

Задачи на установление строения

Задача 8.6.

- а) Какова структурная формула вещества состава C_7H_8O , если известно, что оно растворимо в водной щелочи, дает окрашивание с хлорным железом, реагирует с хлористым ацетилом, при окислении образует вещество состава $C_7H_6O_3$, при нитровании которого образуется два изомера? Напишите уравнения всех реакций.
- б) Определите строение вещества состава $C_5H_{10}O$, которое обесцвечивает раствор брома и марганцовокислого калия, реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, при гидролизе его озонида образуется смесь уксусного альдегида и 2-гидроксипропаналя $CH_3CH(OH)CHO$. Напишите уравнения всех реакций.
- в) Вещество состава C_7H_8O растворимо в водной щелочи, дает окрашивание с хлорным железом, устойчиво к действию бромистого водорода, при окислении дает вещество состава $C_7H_6O_3$, при нитровании которого получается только один изомер. Предложите структуру соединения C_7H_8O . Напишите уравнения всех реакций.
- г) Напишите структурную формулу вещества состава $C_5H_{12}O$, если известно, что оно реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, при окислении образует кетон состава $C_5H_{10}O$, при дегидратации – 2-метил-2-бутен. Все реакции напишите.
- д) Вещество состава $C_5H_{12}O$ было получено по реакции Гриньяра из галогенида C_4H_9Br и соответствующего альдегида. Это вещество не дает положительной реакции с реактивом Лукаса. Отщепляя молекулу воды, а затем ее вновь присоединяя, это вещество переходит в соединение,

дающее мгновенную положительную реакцию с реактивом Лукаса. Определите структуру исходного вещества. Напишите уравнения всех реакций.

е) Вещество состава $C_8H_{10}O$ растворимо в водной щелочи, дает окрашивание с хлорным железом, реагирует с уксусным ангидридом, при окислении образует вещество состава $C_7H_6O_3$ с совпадающей ориентацией заместителей. Предложите структуру вещества $C_8H_{10}O$. Напишите уравнения всех реакций.

ж) Определите структуру спирта состава $C_5H_{11}OH$, который при окислении превращается в кетон, а при дегидратации – в алкен, который при действии $K_2Cr_2O_7$ образует смесь ацетона и уксусной кислоты.

з) Два спирта состава $C_5H_{12}O$ (I) и (II) образуют соответствующие моноiodпроизводные при реакции с PI_3 ; при дегидроiodировании последних образуется один и тот же 2-метил-2-бутен. Определите структуры спиртов (I) и (II). Какую качественную реакцию можно использовать, чтобы отличить их?

и) Вещество состава $C_5H_{12}O$ реагирует с CH_3MgBr , выделяя метан, при дегидратации образует симметричный метилэтилэтилен, а при окислении – диэтилкетон. Определите структуру этого вещества. Получите его из 1) соответствующего галогенида; 2) реакцией Гриньяра.

к) Установите структурную формулу вещества состава $C_4H_{10}O$, если известно, что оно реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, при дегидратации образует 2-бутен и при окислении – кетон состава C_4H_8O . Напишите все реакции.

л) Какова структурная формула вещества состава C_7H_7OCl , который не дает окрашивания с хлорным железом, при действии PCl_5 превращается в соединение $C_7H_6Cl_2$, а при окислении образует *n*-хлорбензойную кислоту? Напишите уравнения всех реакций.

м) Какова структурная формула вещества состава $C_5H_{12}O$, если известно, что при дегидрировании его на медном катализаторе образуется альдегид, при взаимодействии с C_2H_5MgBr выделяется этан, а при дегидратации – 2-метил-1-бутен? Напишите уравнения всех реакций.

н) Определите структуру вещества состава $C_8H_{10}O$, которое дает соли со щелочами, метилируется диметилсульфатом в щелочной среде. При окислении продукта метилирования образуется *m*-метоксибензойная кислота. Получите исходное соединение из соответствующей толуолсульфокислоты.

о) Вещество состава $C_5H_{12}O$ не реагирует с реактивом Лукаса, при дегидратации образует алкен, при озонировании которого образуются формальдегид и метилэтилкетон. Какова структура исходного вещества? Получите его из 1) соответствующего галогенида; 2) реакцией Гриньяра.

п) Два изомерных вещества имеют общую формулу $C_4H_{10}O$. Одно вещество кипит при $118^\circ C$, реагирует с натрием с выделением водорода и превращается в *n*-бутан при действии избытка HI. Другое вещество кипит при $36^\circ C$, не реагирует с натрием и HI. Какое строение имеют эти вещества? В чем причина их различных физических свойств?

р) Вещество состава $C_5H_{12}O$ реагирует с металлическим натрием с выделением водорода. При нагревании с серной кислотой при $150^\circ C$ образует триметилэтилен и дает мгновенную положительную реакцию с реактивом Лукаса. Какова структурная формула этого вещества? Напишите уравнения всех реакций.

с) Определите структуру вещества состава C_7H_8O , который не дает окрашивания с хлорным железом, при взаимодействии с PCl_5 образует соединение состава C_7H_7Cl , окисляется концентрированным раствором $KMnO_4$ в соединение состава $C_7H_6O_2$, которое растворяется в водном растворе соды с выделением CO_2 ? Напишите уравнения всех реакций. Синтезируйте это вещество из бензола.

т) Определите структурную формулу вещества состава $C_6H_{14}O$, которое при дегидратации образует алкен. При озонировании алкена образуется ацетон. Какова структура исходного вещества?

у) Определите структурную формулу вещества состава $C_8H_{18}O$ со следующими свойствами: 1) реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, образуя соединение $C_8H_{16}O_2Na_2$; 2) при его окислении в жестких условиях получается только метилэтилкетон. Все реакции напишите.

ф) Определите структурную формулу вещества состава $C_7H_{16}O$ со следующими свойствами: 1) при действии метилмагнийиодида выделяет метан, 2) при дегидратации образует углеводород C_7H_{14} , который при озонировании образует смесь уксусного и изовалерианового альдегидов. Напишите уравнения всех реакций.

х) Соединение состава $C_6H_6SO_4$ дает фиолетовое окрашивание с $FeCl_3$, при сплавлении со щелочью и последующем подкислении образует вещество состава $C_6H_6O_2$, которое легко окисляется в *n*-хинон ($C_6H_4O_2$). Напишите уравнения всех реакций.

ц) Окисление вещества состава $C_5H_{12}O$ приводит к веществу состава $C_5H_{10}O$, которое реагирует с фенилгидразином и дает положительную иодоформную реакцию. Исходное вещество при дегидратации образует углеводород C_5H_{10} , одним из продуктов окисления которого является ацетон. Какова структура соединения $C_5H_{12}O$? Напишите уравнения всех реакций.

ч) Вещество состава $C_6H_6SO_4$ дает фиолетовое окрашивание с хлоридом железа, а при сплавлении со щелочью и последующем подкислении превращается в резорцин. Напишите уравнения всех реакций. Получите резорцин из бензола другим методом.

ш) Вещество состава $C_5H_{12}O$ реагирует с металлическим натрием с выделением водорода. При нагревании с серной кислотой при $150\text{ }^\circ\text{C}$ образует триметилэтилен и дает мгновенную положительную реакцию с реактивом Лукаса. Какова структурная формула этого вещества? Напишите уравнения всех реакций.

щ) Соединение состава $C_8H_{10}O_2$ не растворяется в щелочи и не дает окрашивания с $FeCl_3$. При нагревании с иодистоводородной кислотой образуется вещество $C_6H_6O_2$, которое легко окисляется до 1,4-бензохинона. Установите строение исходного соединения.

э) Определите строение углеводорода состава C_5H_{10} , если известно, что при каталитическом гидрировании его получается 2-метилбутан, а при взаимодействии с HCl – вещество, которое, гидролизуясь, превращается в спирт; при окислении спирта образуется кетон. Напишите схемы реакций.

ю) Определите строение вещества состава C_7H_8O , если известно, что оно не дает цветной реакции с хлоридом железа (III), при взаимодействии с бромоводородом образует соединение состава C_7H_7Br , окисляется сильным окислителем в вещество состава $C_7H_6O_2$.

Задачи повышенной сложности

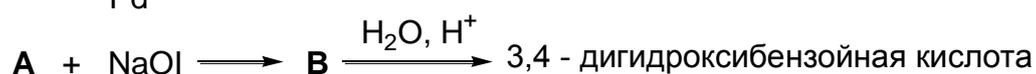
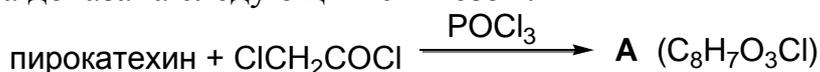
Задача 8.7.

а) При глубоком окислении оптически активного спирта **А** образуются две органические кислоты, а при мягком окислении – вещество **Б** состава $C_5H_{10}O$, не восстанавливающее фелингову жидкость. При обработке **Б** гидросиламином образуется вещество **В**, восстановление которого приводит к веществу **Г**. Если на вещество **Г** подействовать нитритом натрия в избытке HCl , то получается вещество **Д** того же состава, что и

спирт А. Приведите уравнения происходящих реакций. Назовите все вещества.

б) Поли-[2,2-бис-(4-фенилен)]-пропанкарбонат, известный под названием *лексан*, впервые был синтезирован в 1953 г. Этот полимер обладает удивительными свойствами: он прозрачен, как стекло, а по своей прочности не уступает стали. Из лексана изготавливают небьющееся стекло. Представьте структуру лексана в соответствии с приведенным систематическим названием и предложите путь его синтеза, используя в качестве исходных соединений фенол, ацетон и фосген.

в) (-) Адреналин – гормон, выделяемый корой надпочечников, был первым выделенным и первым синтезированным гормоном. Его структура была доказана следующим синтезом:

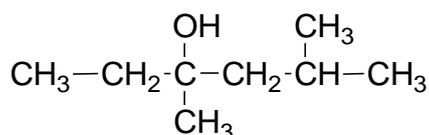


Какова структура адреналина?

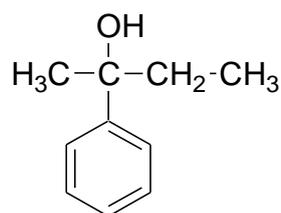
Ответы на раздел «Спирты и фенолы»

Задача 8.1.

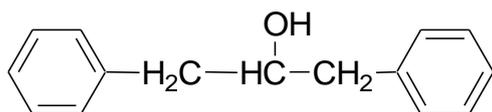
а)



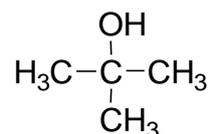
б)



в)

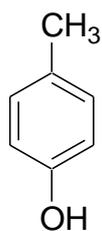


г)

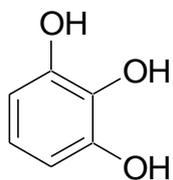


д)

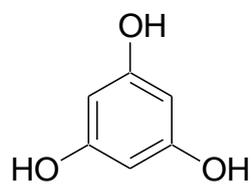
е)



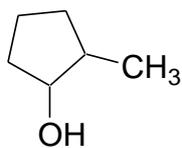
ж)



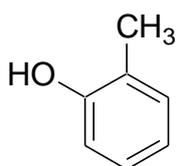
и)



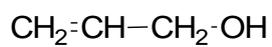
л)



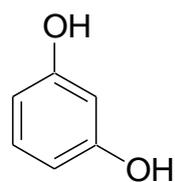
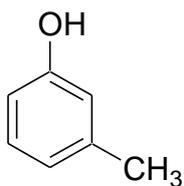
н)



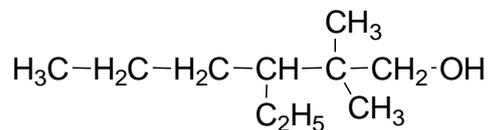
п)



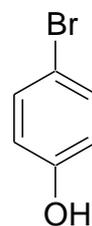
с)



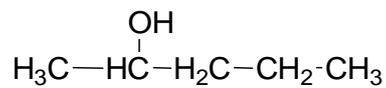
з)



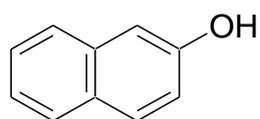
к)



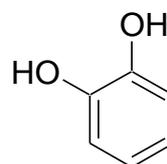
м)



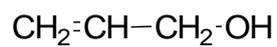
о)



р)

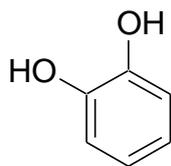


т)

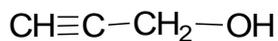


ф)

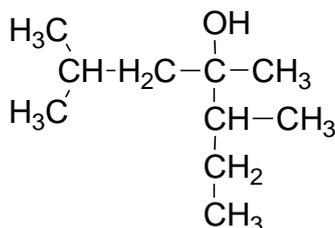
у)



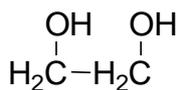
х)



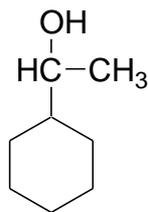
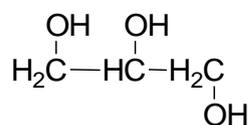
ч)



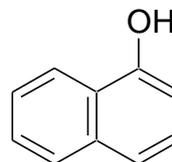
щ)



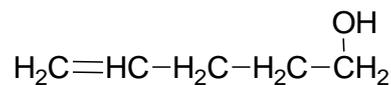
ю)



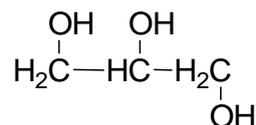
ц)



ш)



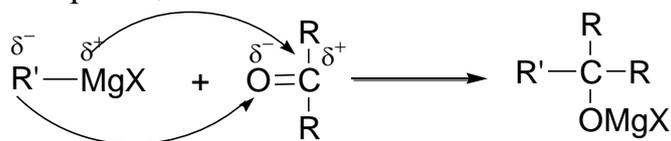
э)



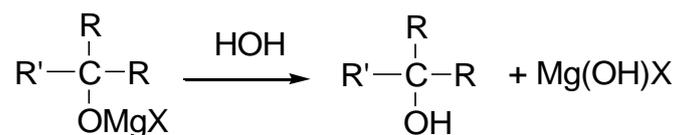
Задача 8.2.

Для получения спиртов используются карбонильные соединения (альдегиды или кетоны), которые, вступая в реакцию с реактивом Гриньяра, образуют магнийгалогеналкоголяты, после гидролиза дающие соответствующие спирты и основные соли магния.

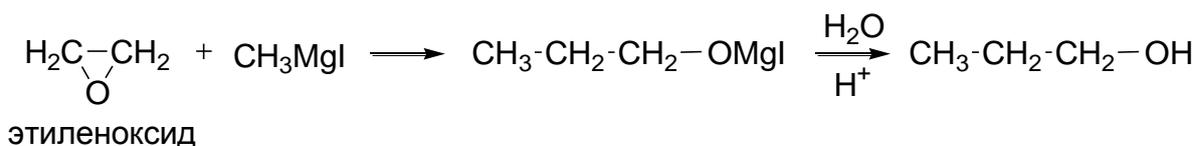
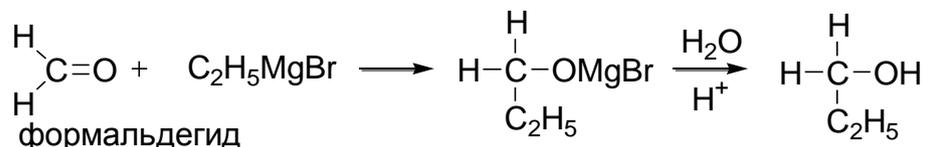
Общая схема реакции:



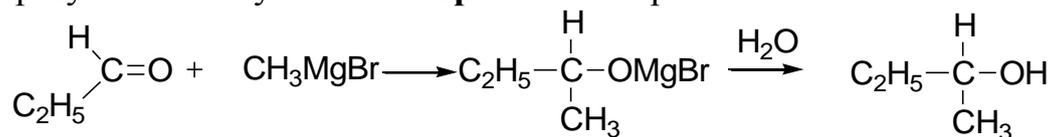
Полученное соединение легко гидролизуется с образованием соответствующего спирта:



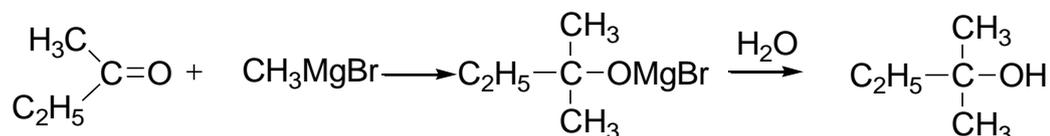
1. Если реактив Гриньяра реагирует с муравьиным альдегидом или этиленоксидом, то в этом случае получается **первичный** спирт:



2. Если реактив Гриньяра реагирует с любым другим альдегидом, то в результате получают **вторичные** спирты:

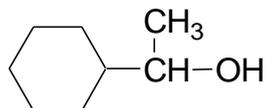


3. Если реактив Гриньяра реагирует с кетонами, то образуются **третичные** спирты:



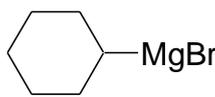
ю) Решение:

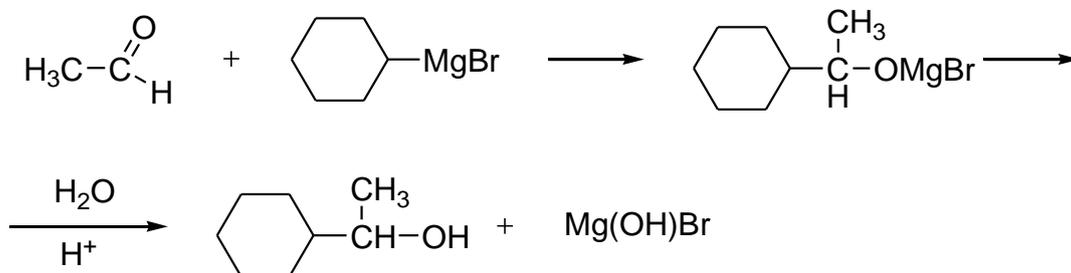
Метилциклогексилкарбинол – это вторичный спирт, следовательно, для его получения в качестве карбонильного соединения нужно использовать альдегид с числом атомов углерода более одного.



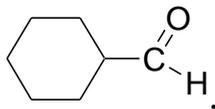
В данном случае возможно два варианта:

1. В качестве карбонильного соединения возьмем уксусный альдегид, тогда реактив Гриньяра, необходимый для реакции, будет иметь формулу

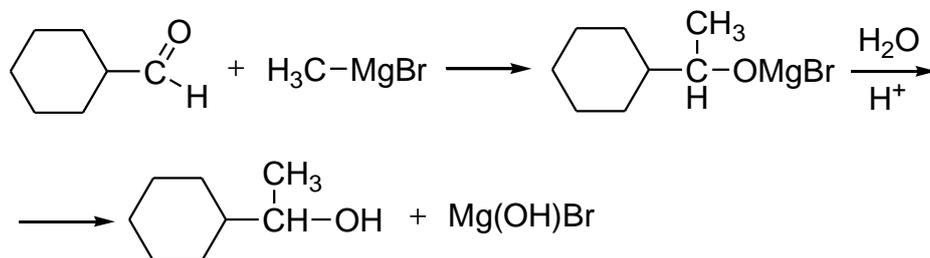
, а общая реакция будет следующая:



2. В качестве карбонильного соединения возьмем альдегид формулы

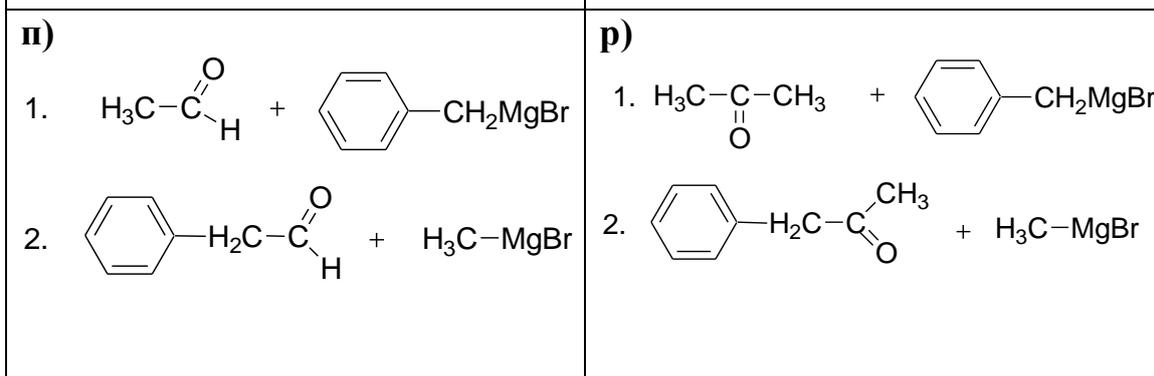
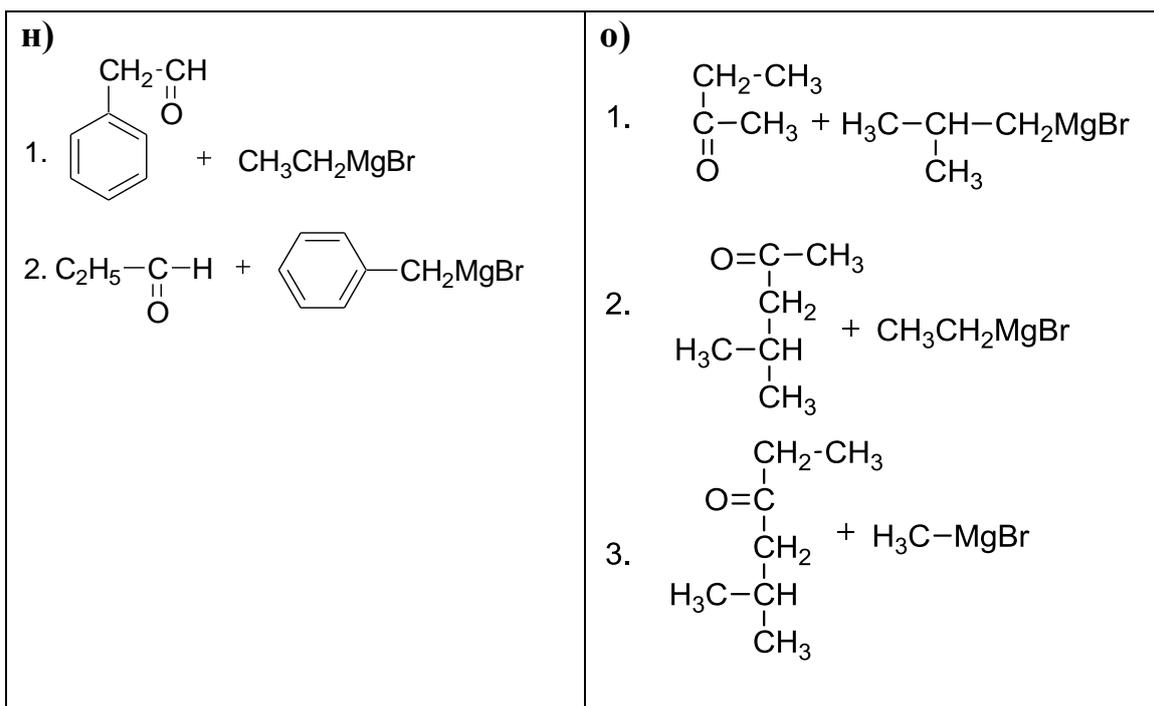
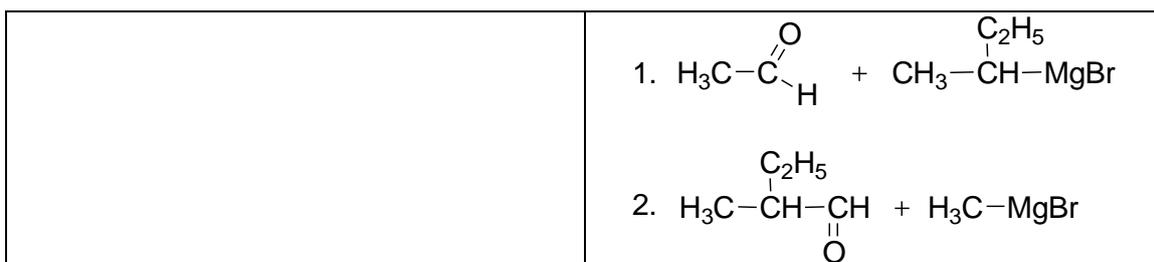


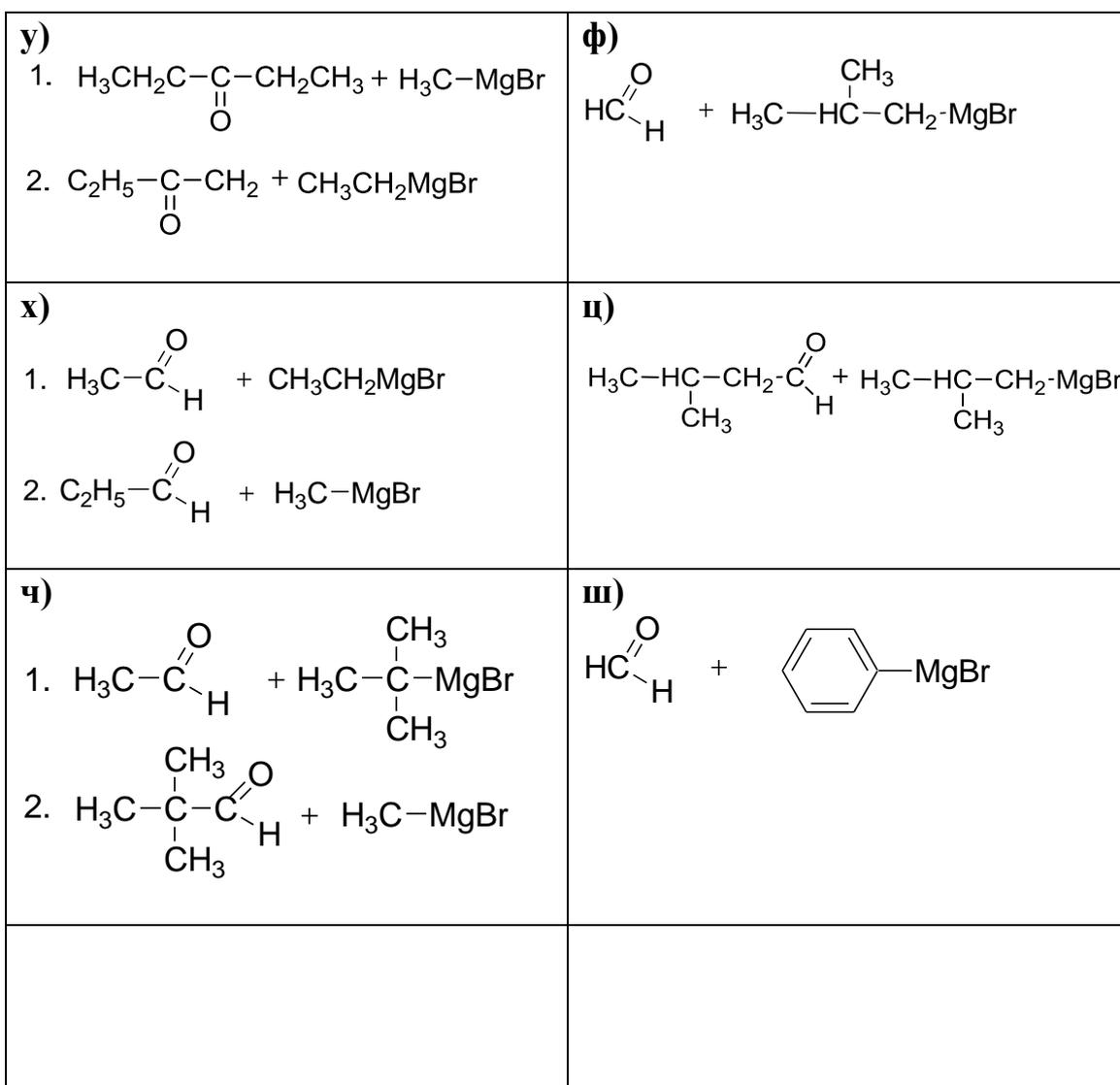
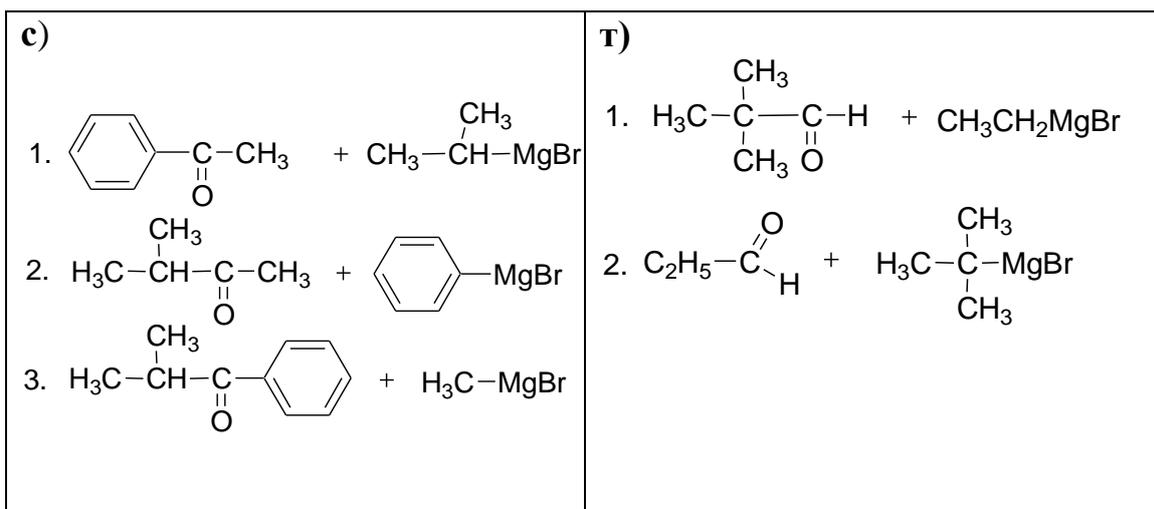
тогда реактив Гриньяра, будет иметь формулу CH_3MgBr . Общая реакция будет иметь вид:

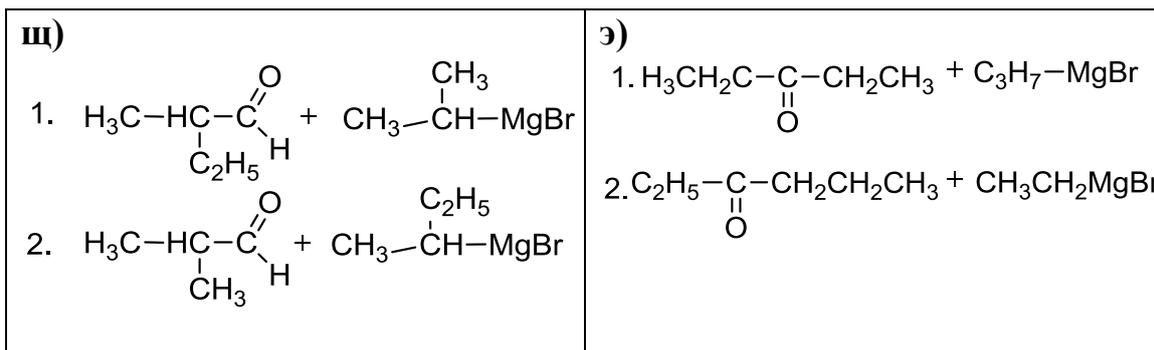


<p>a)</p> <p>1. $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{MgBr}$</p> <p>2. $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_3\text{C}-\text{MgBr}$</p>	<p>б)</p> <p>1. $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5-\text{MgBr}$</p> <p>2. $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_3\text{C}-\text{MgBr}$</p>
--	--

<p>В)</p> <ol style="list-style-type: none"> $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5-\text{MgBr}$ $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\overset{\text{O}}{\parallel} + \text{H}_3\text{C}-\text{MgBr}$ 	<p>Г)</p> <ol style="list-style-type: none"> $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{MgBr}$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\overset{\text{O}}{\parallel} + \text{H}_3\text{C}-\text{MgBr}$
<p>Д)</p> <ol style="list-style-type: none"> $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_3\text{C}-\text{MgBr}$ $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{MgBr}$ 	<p>е)</p> <ol style="list-style-type: none"> $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_3\text{C}-\text{MgBr}$ $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5-\text{MgBr}$
<p>Ж)</p> <ol style="list-style-type: none"> $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{MgBr}$ $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5-\text{MgBr}$ 	<p>З)</p> <ol style="list-style-type: none"> $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_3\text{C}-\text{MgBr}$ $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{MgBr}$
<p>И)</p> <ol style="list-style-type: none"> $\text{C}_3\text{H}_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{MgBr}$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{C}_3\text{H}_7-\text{MgBr}$ 	<p>К)</p> $\text{HC}=\overset{\text{O}}{\parallel} + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{HC}}-\text{CH}_2-\text{MgBr}$
<p>Л)</p> $\text{HC}=\overset{\text{O}}{\parallel} + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{HC}}-\text{CH}_2-\text{MgBr}$	<p>М)</p>

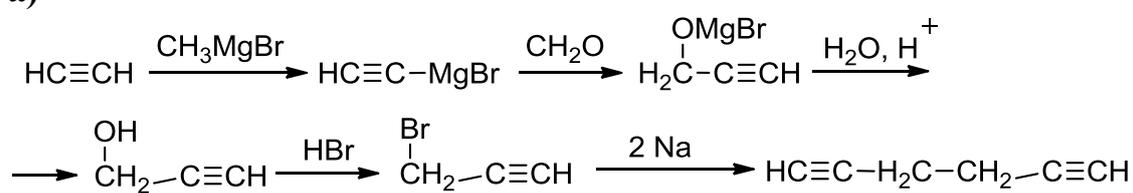




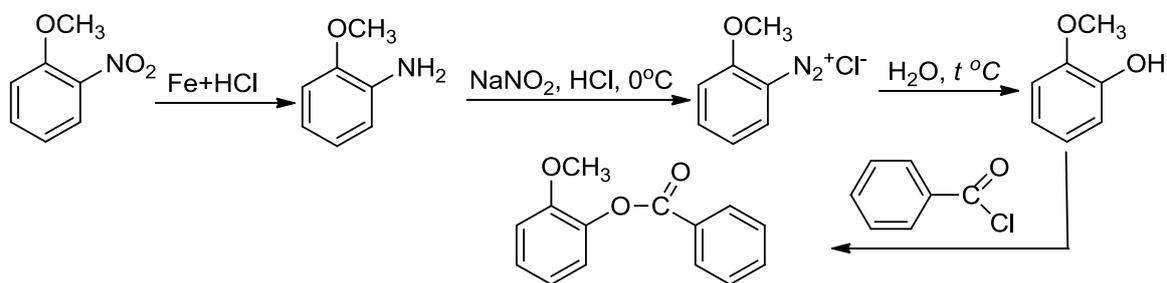


Задача 8.3.

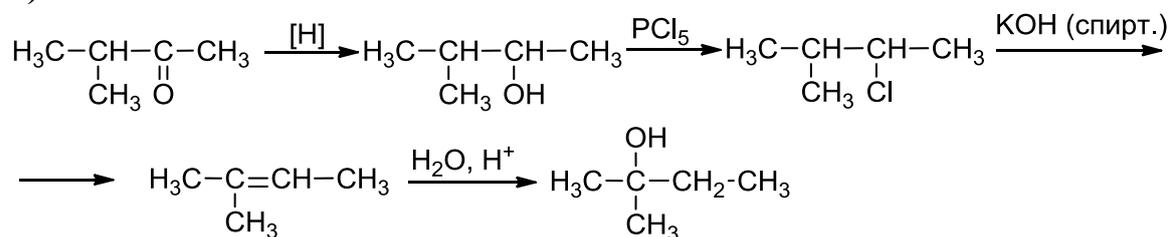
а)



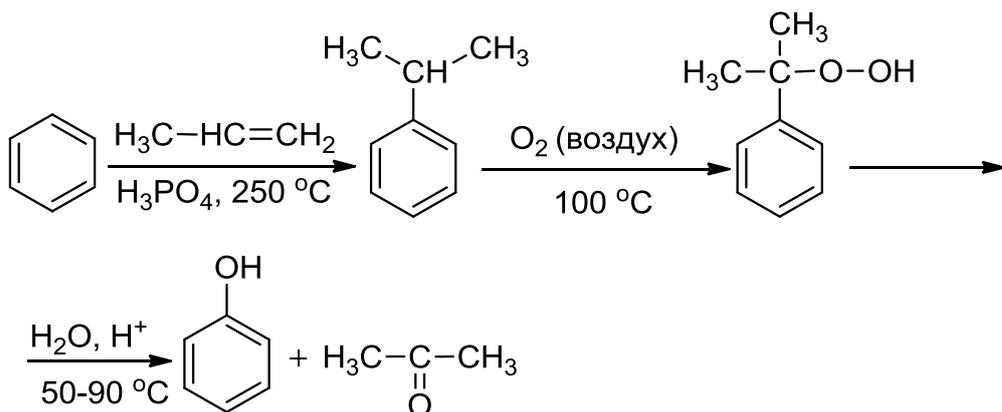
б)



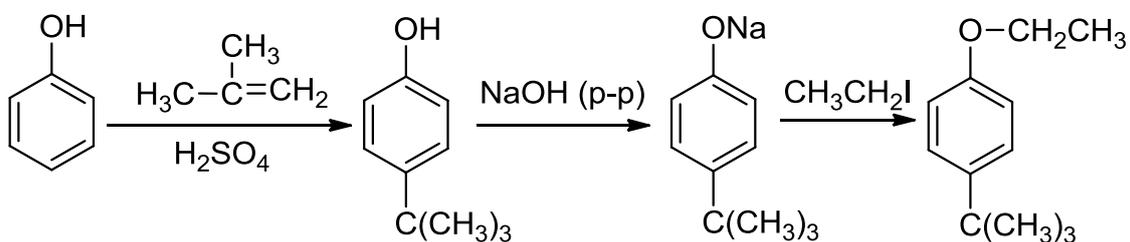
в)



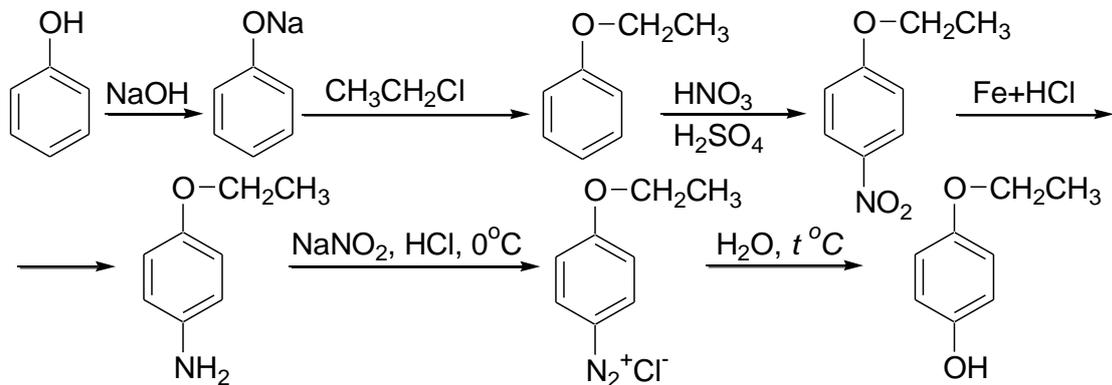
г)



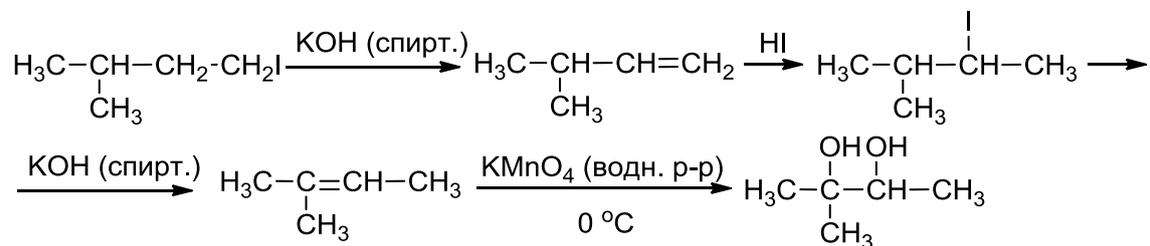
д)



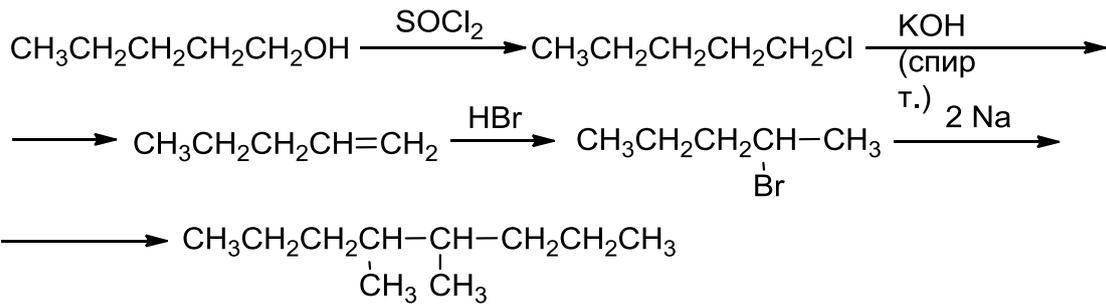
е)



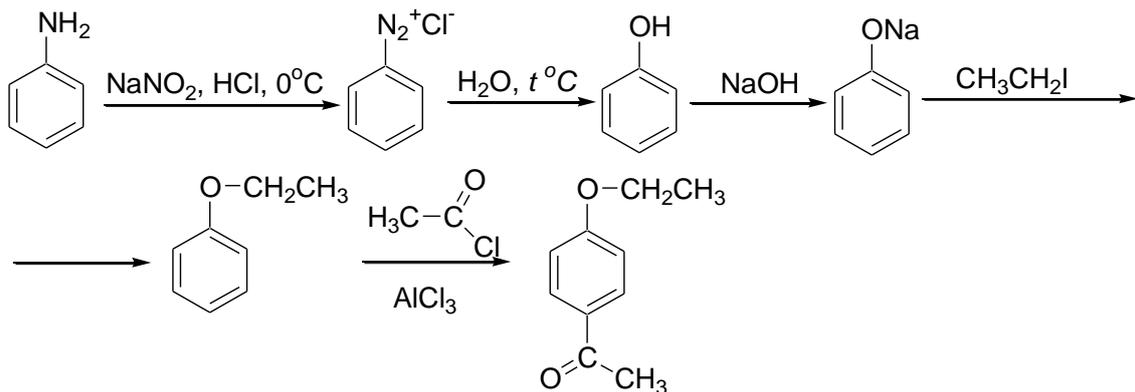
ж)



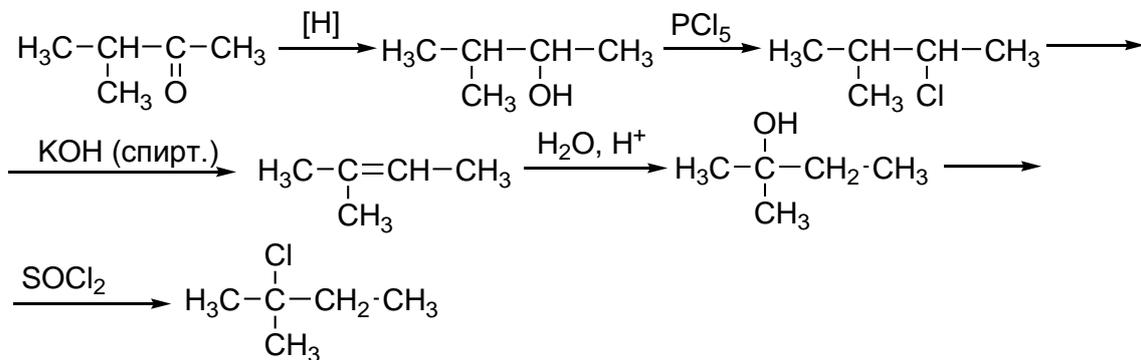
з)



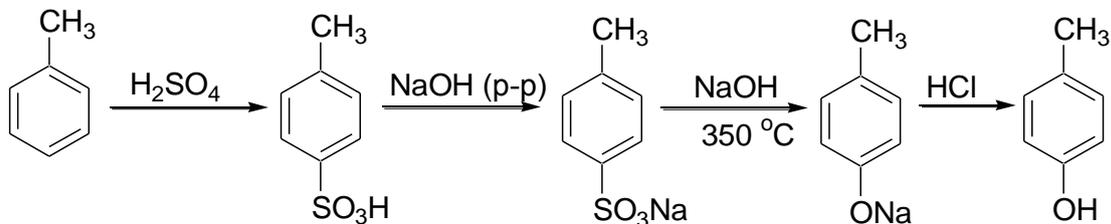
и)



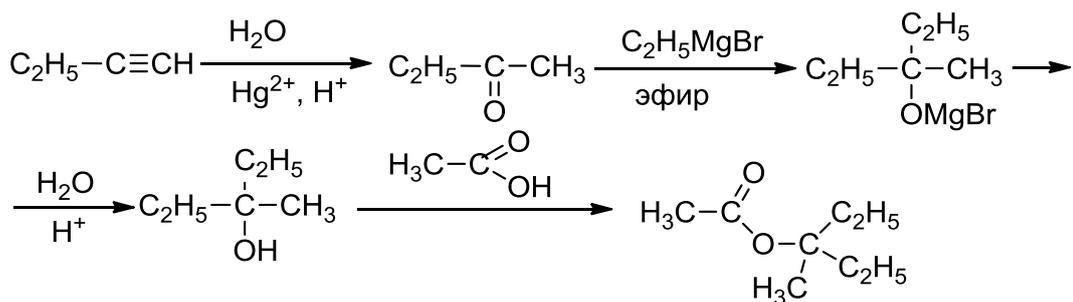
к)



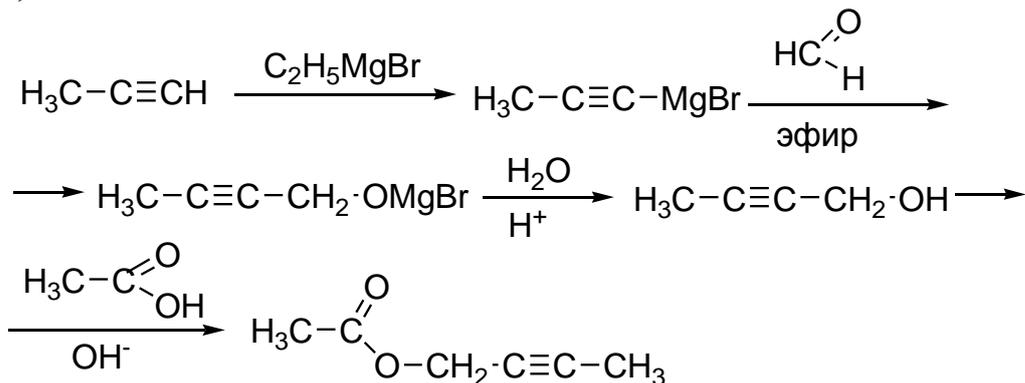
л)



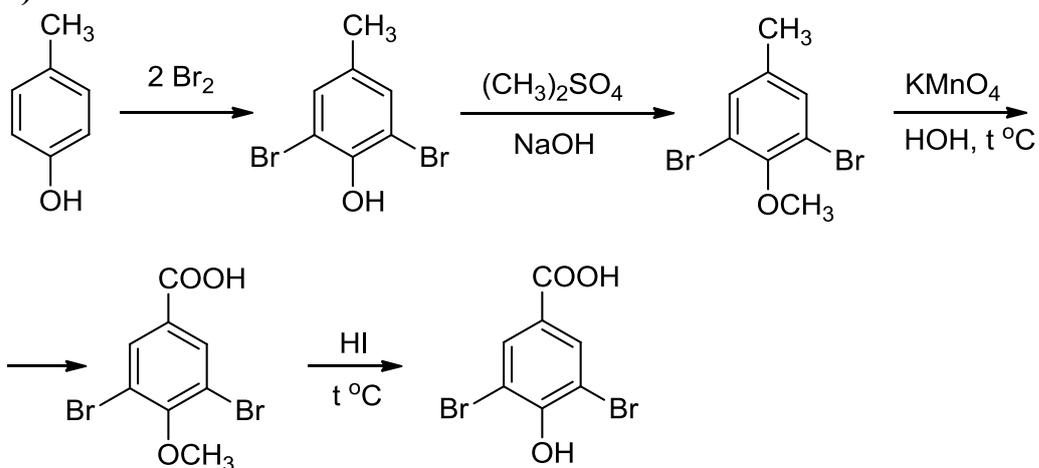
м)



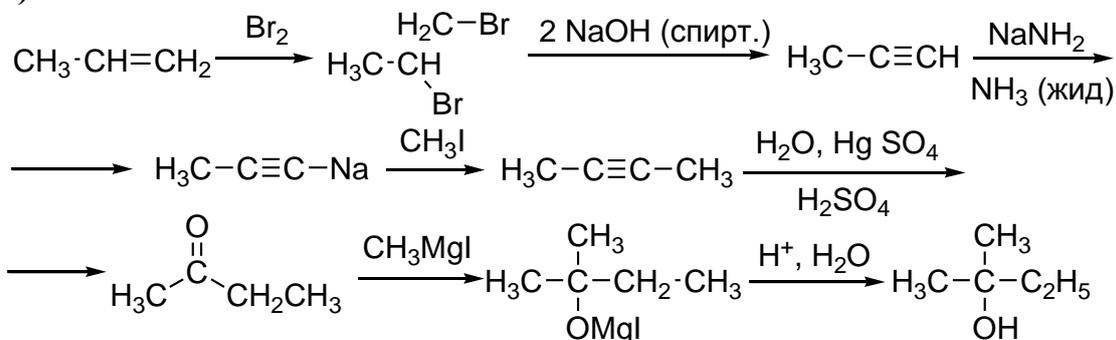
н)



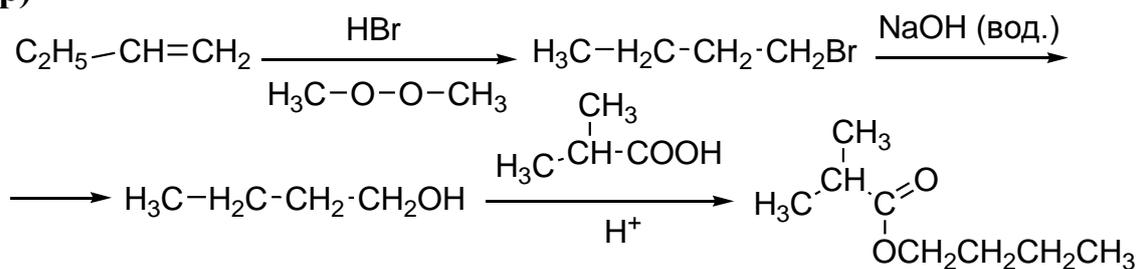
о)



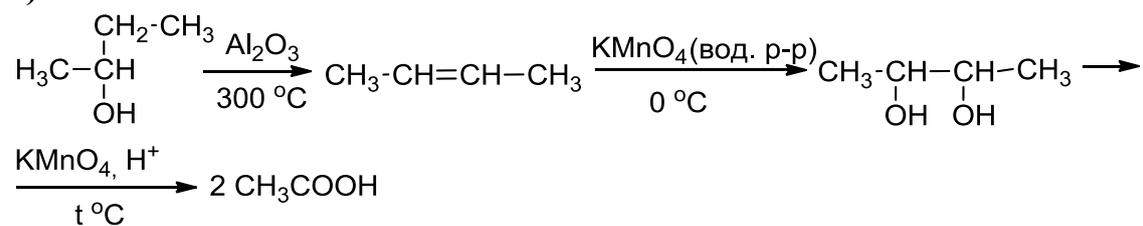
п)



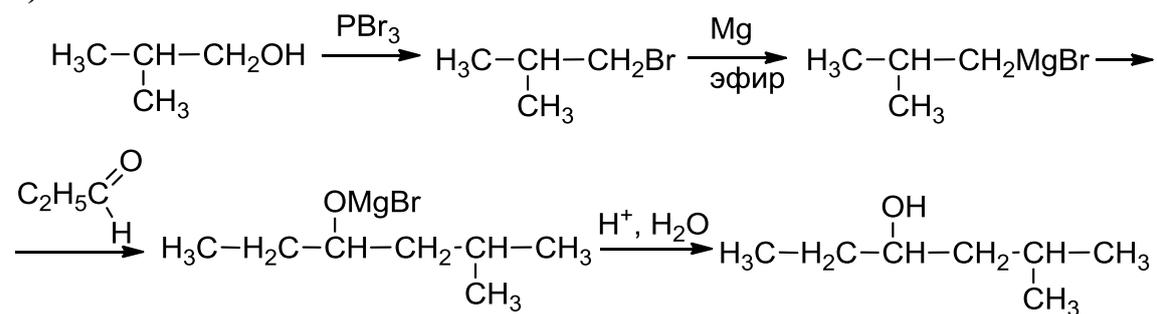
p)



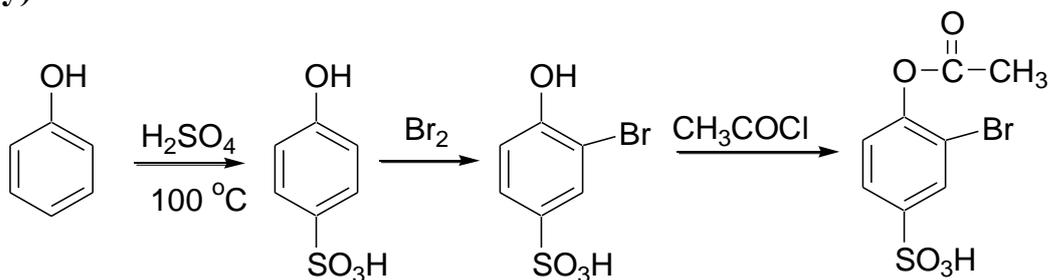
c)



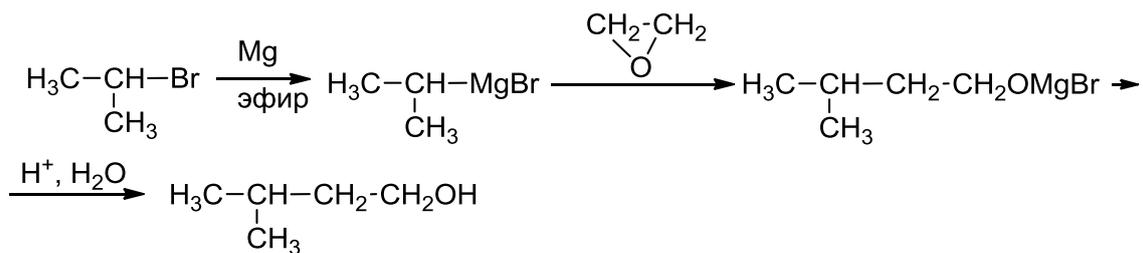
т)



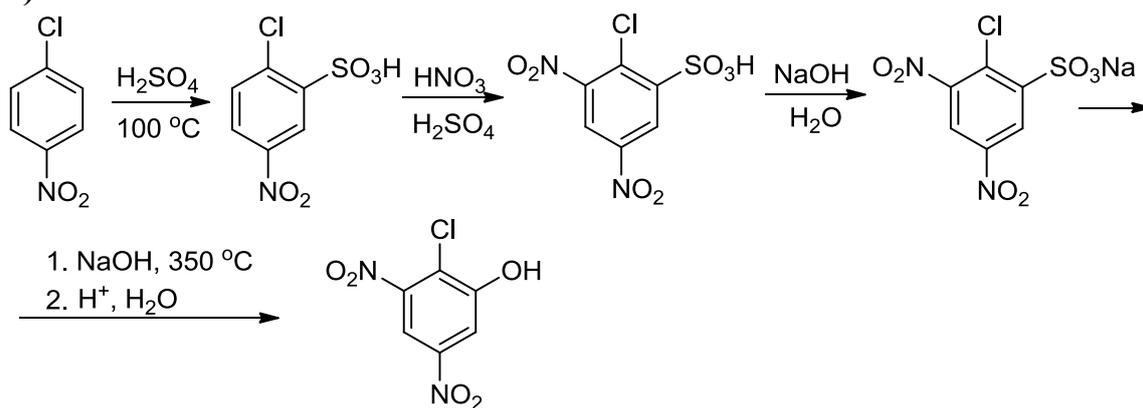
у)



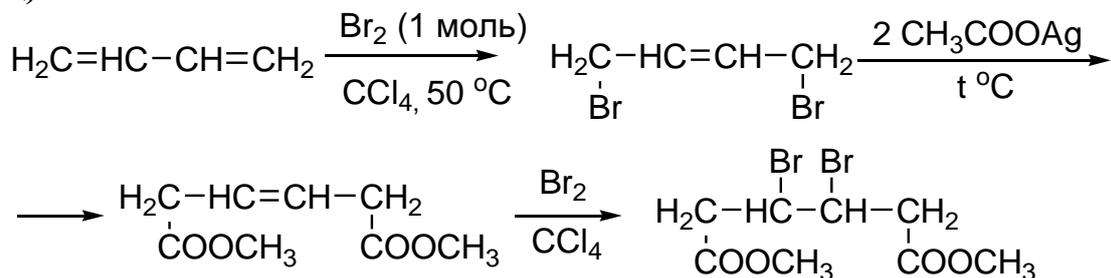
ф)



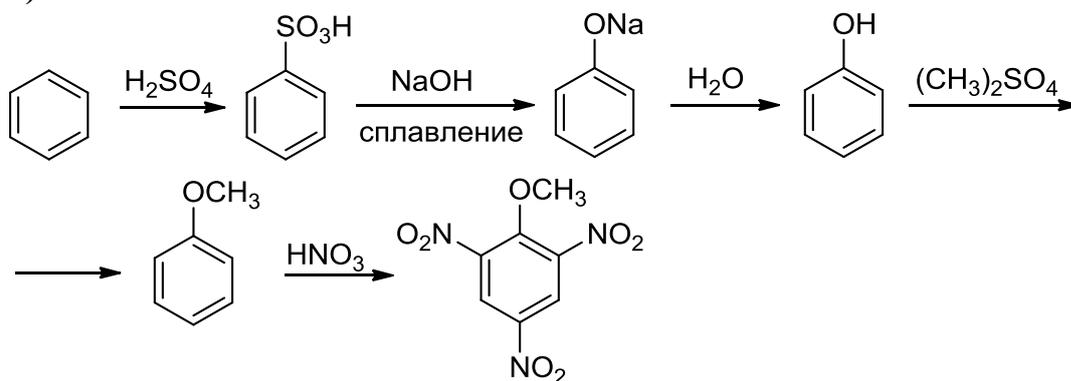
x)



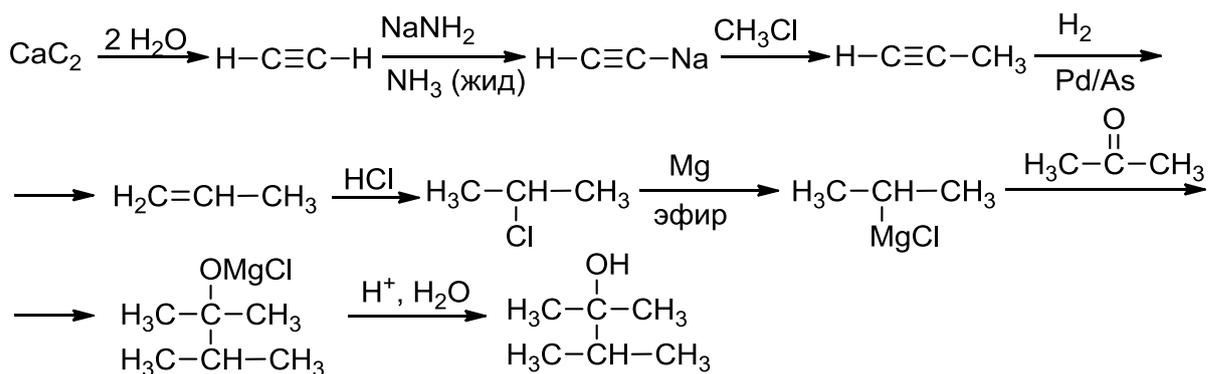
п)



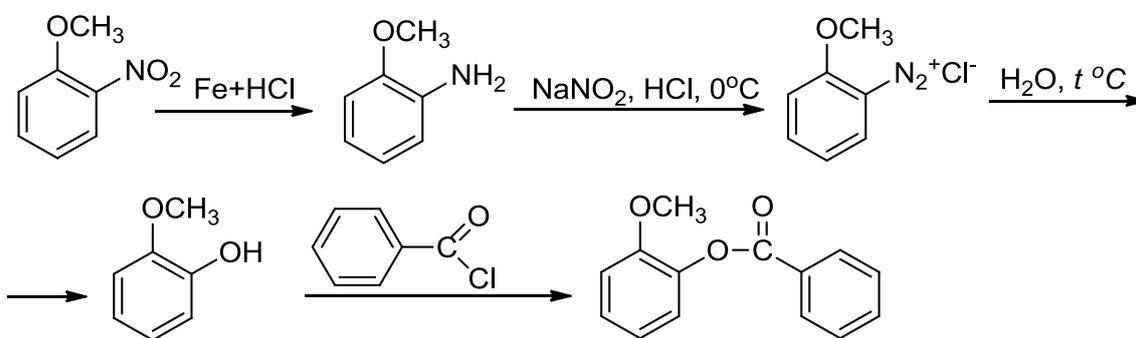
ч)



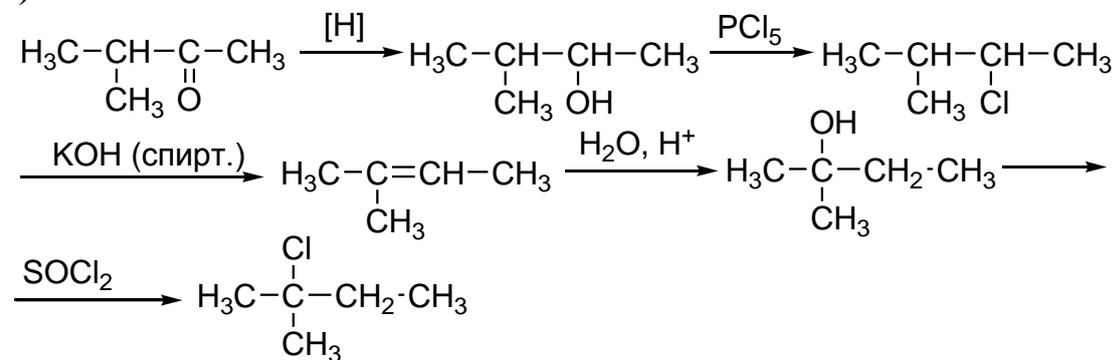
ш)



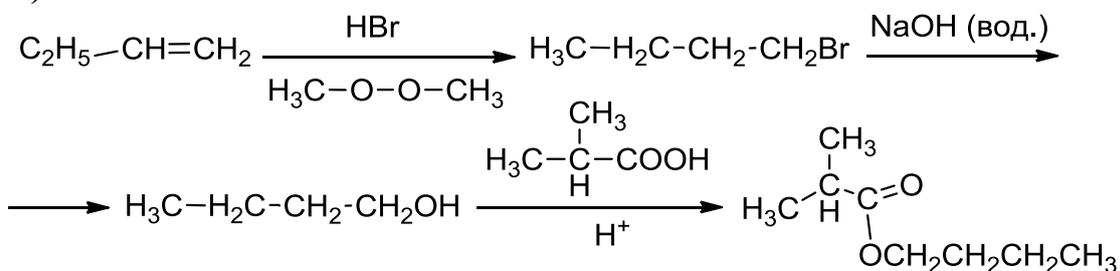
ш)



э)



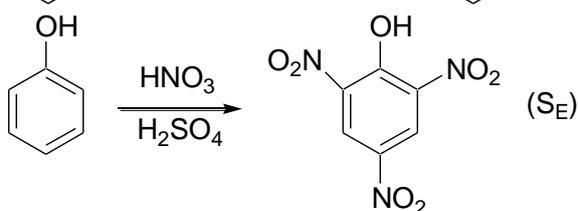
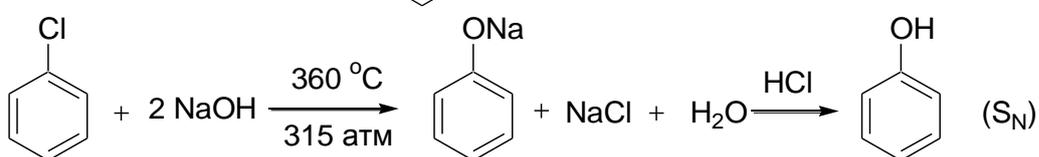
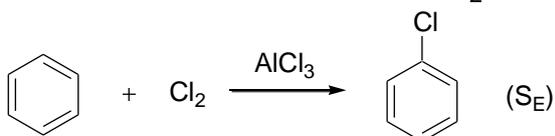
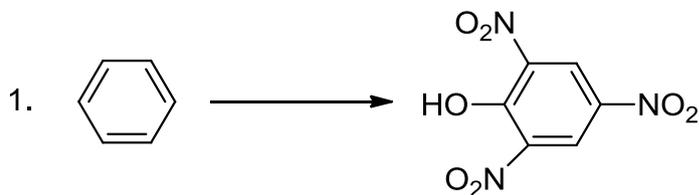
ю)



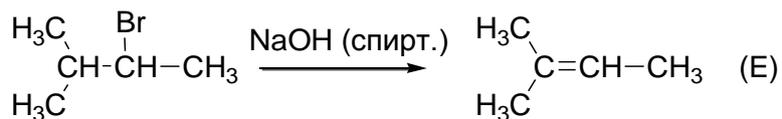
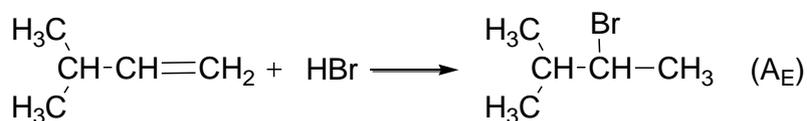
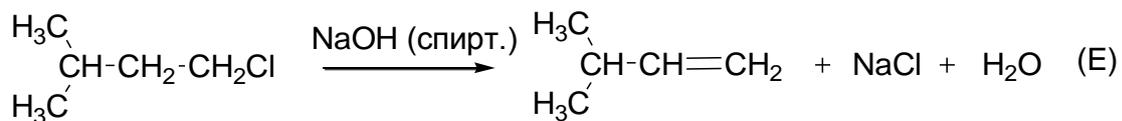
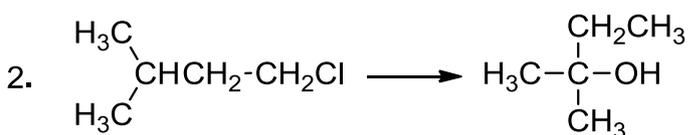
Задача 8.4.

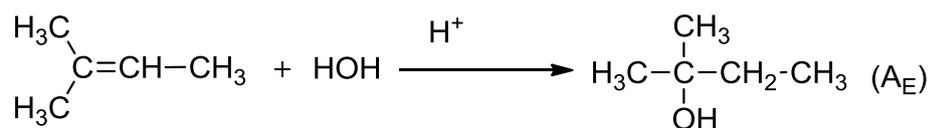
ю) Решение:

1. бензол \longrightarrow пикриновая кислота
2. хлористый изопентил \longrightarrow *трет*-пентильовый спирт
3. ацетилен \longrightarrow 2-бутанол

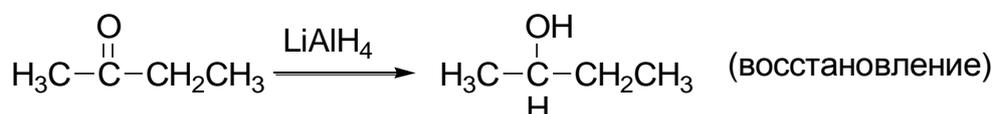
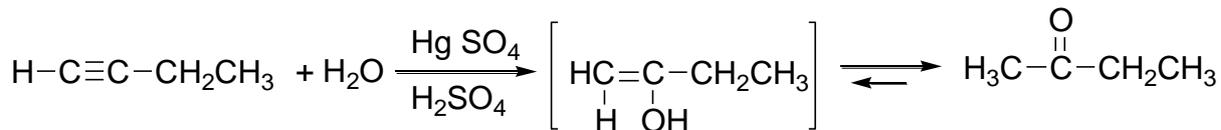
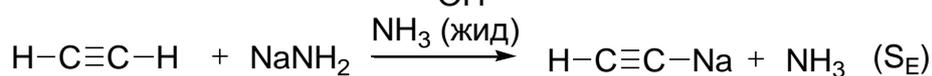
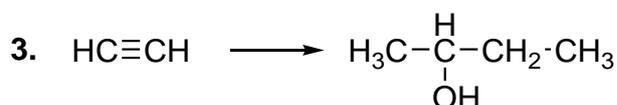


Показан один из возможных вариантов.



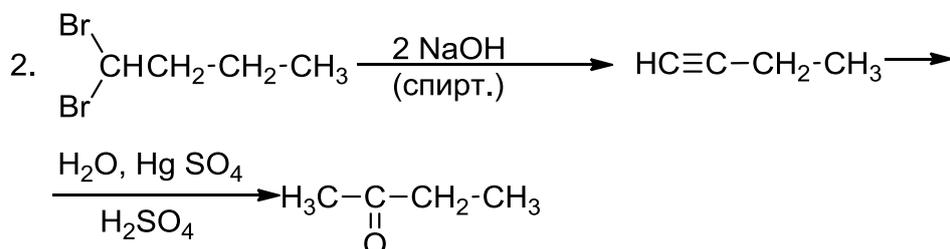
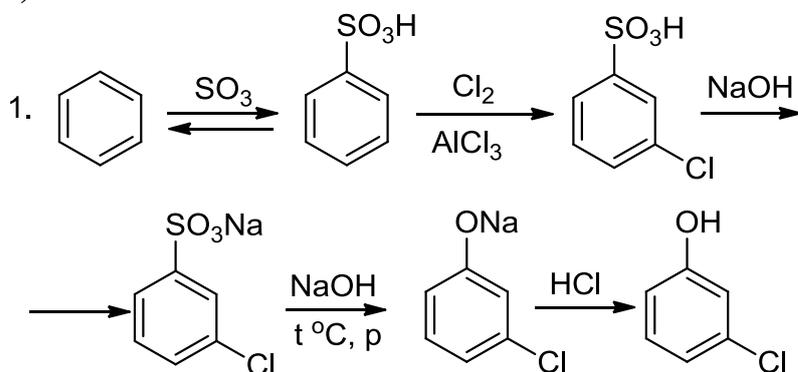


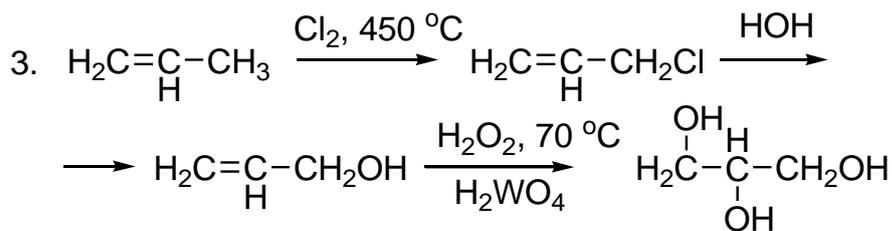
Показан один из возможных вариантов.



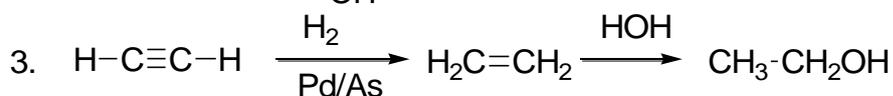
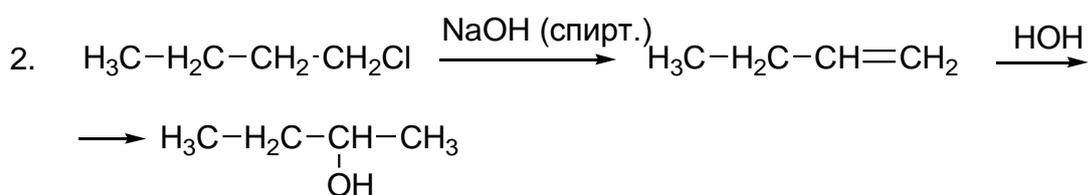
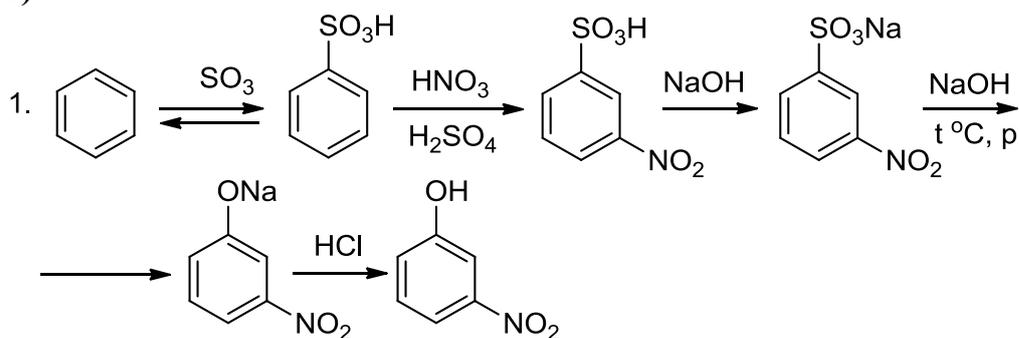
Показан один из возможных вариантов.

a)

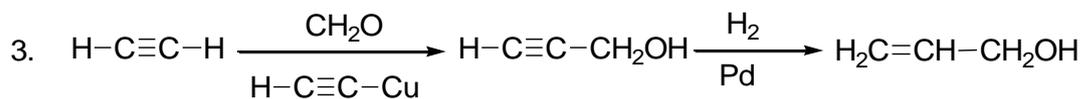
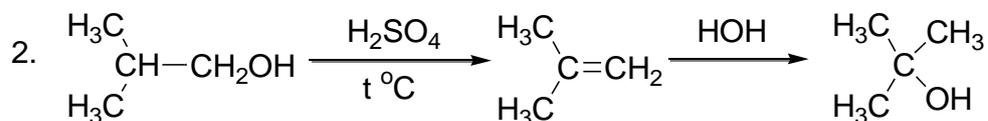
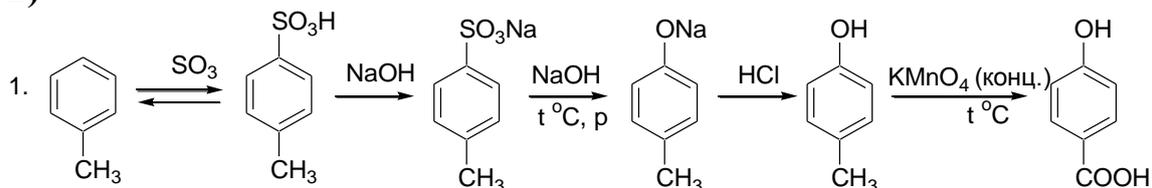




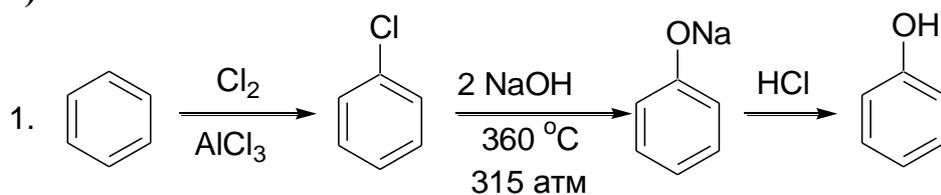
б)

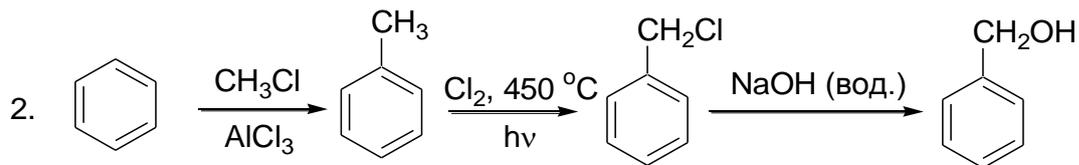


в)

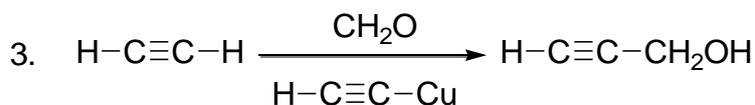
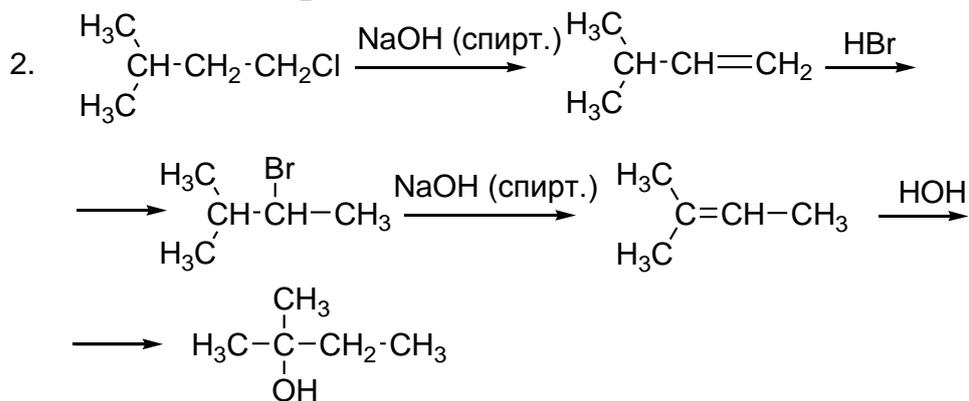
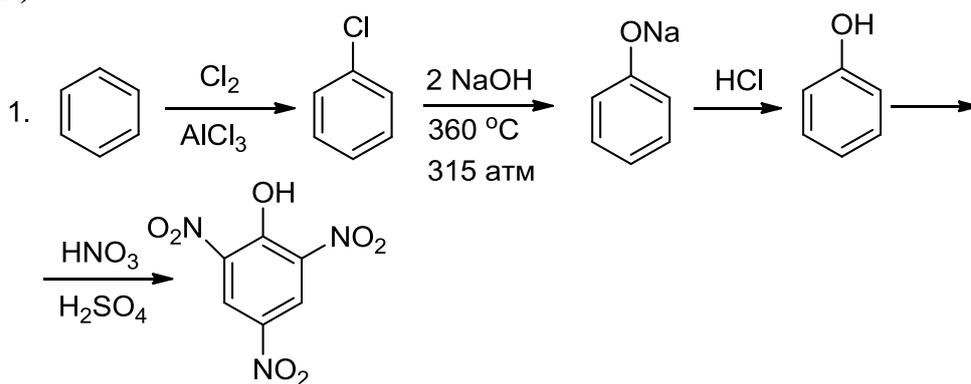


г)

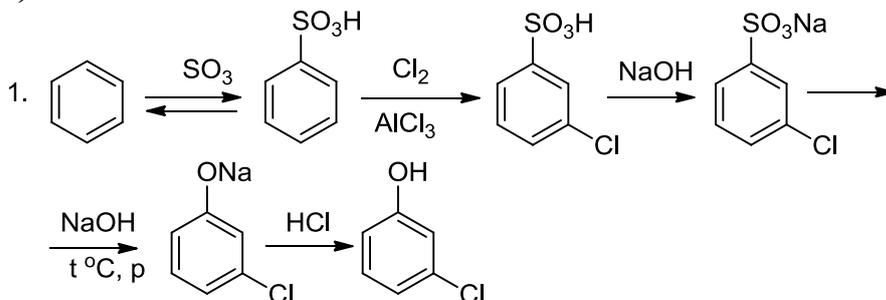


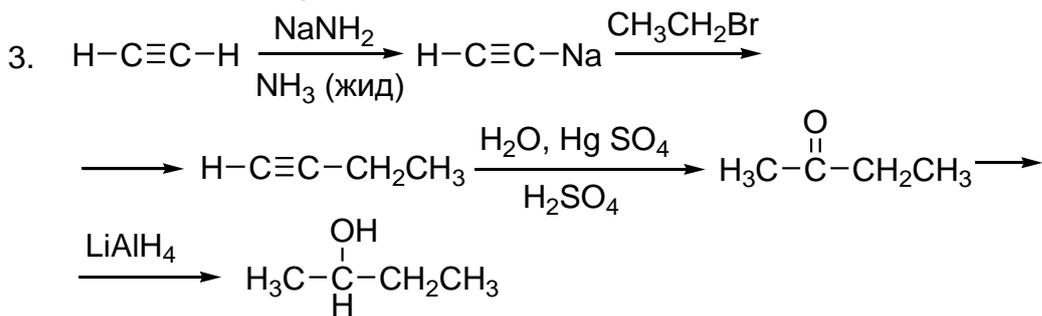
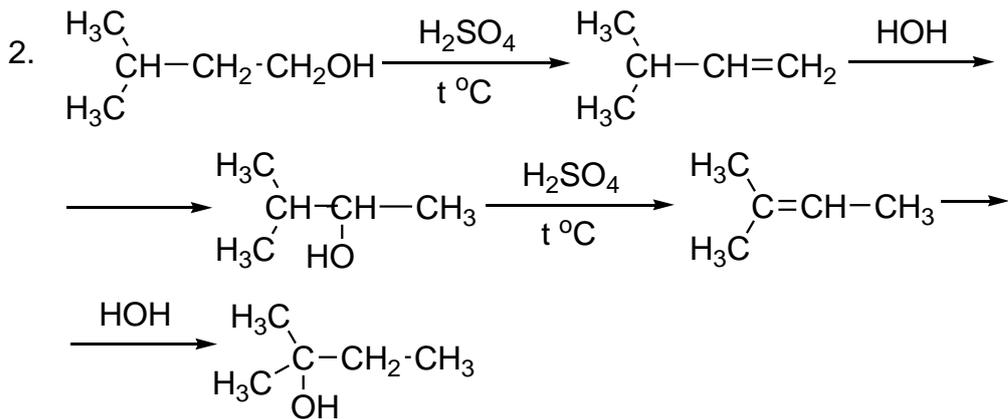


д)

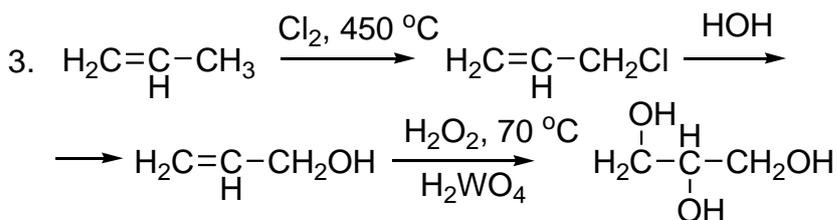
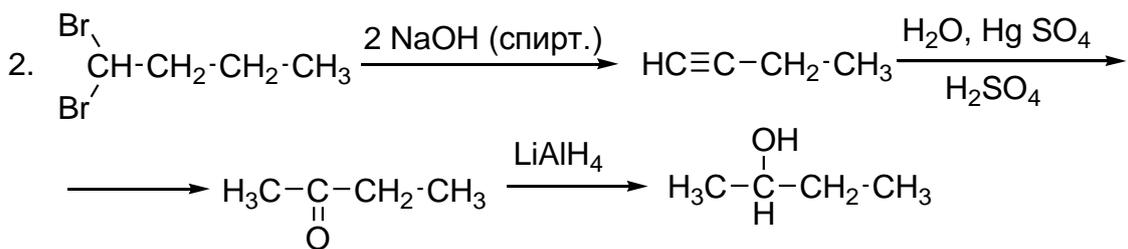
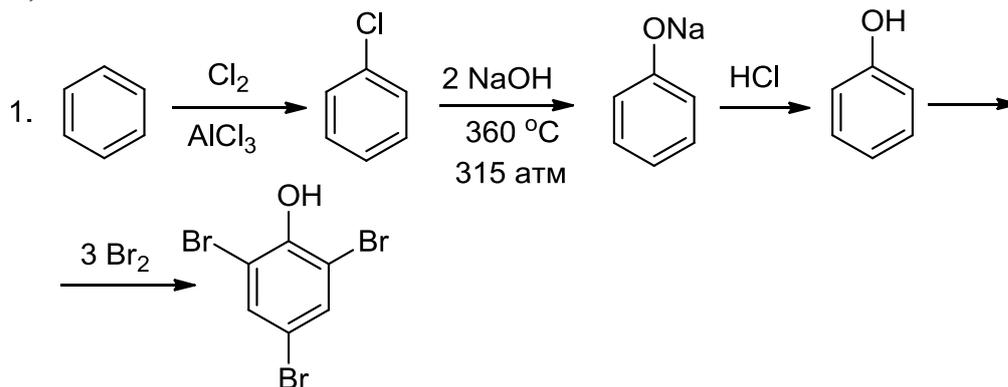


е)

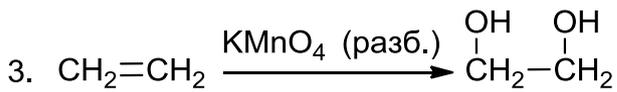
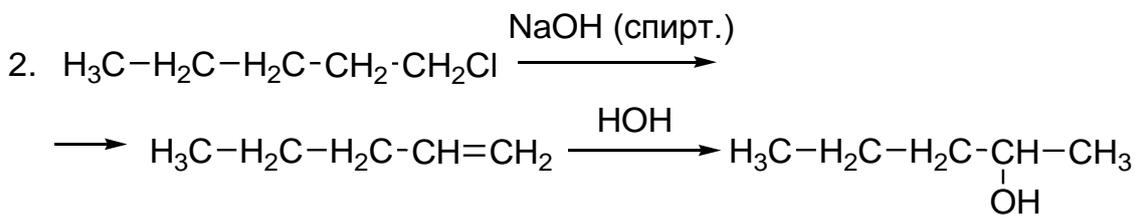
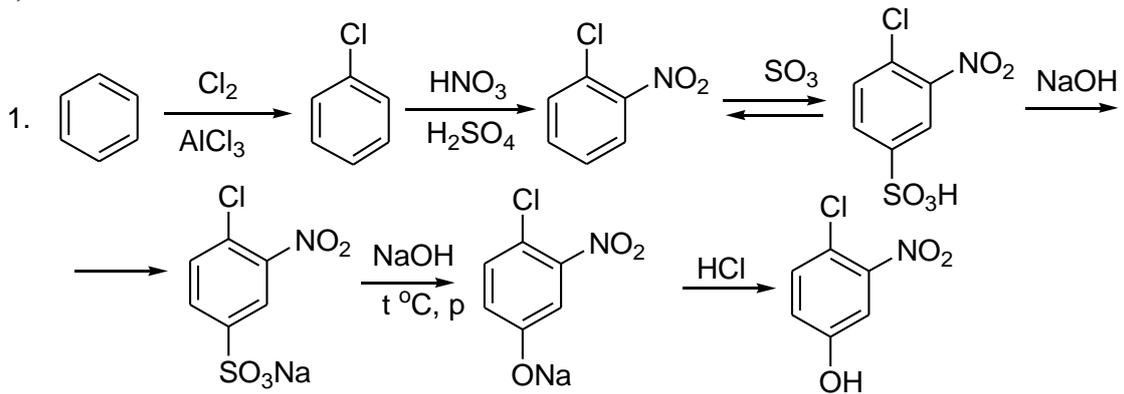




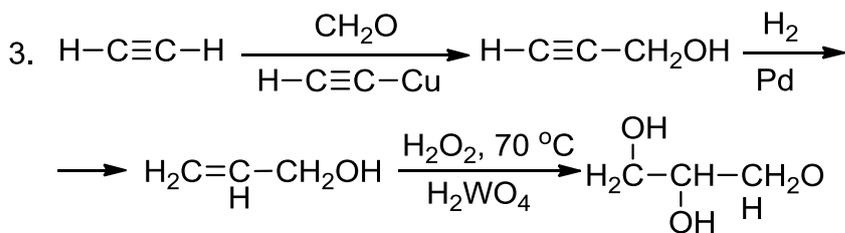
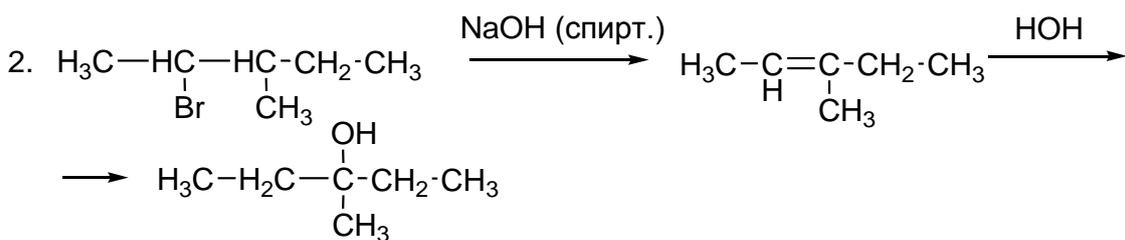
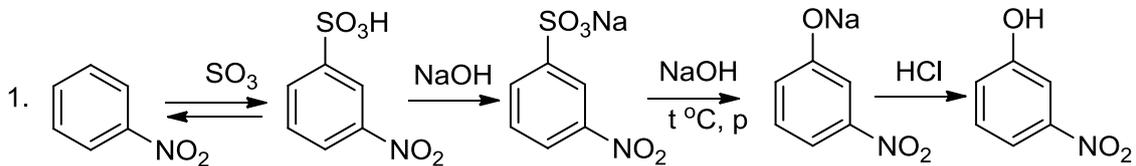
ж)



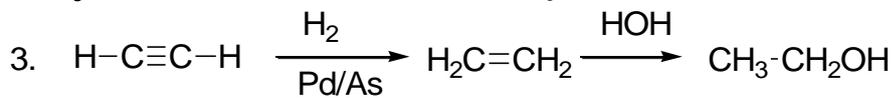
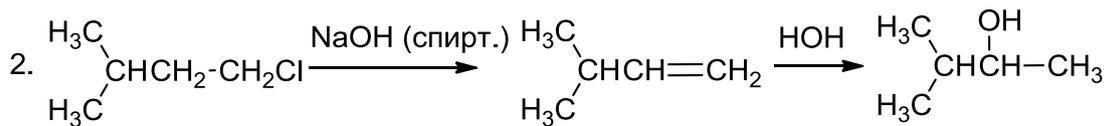
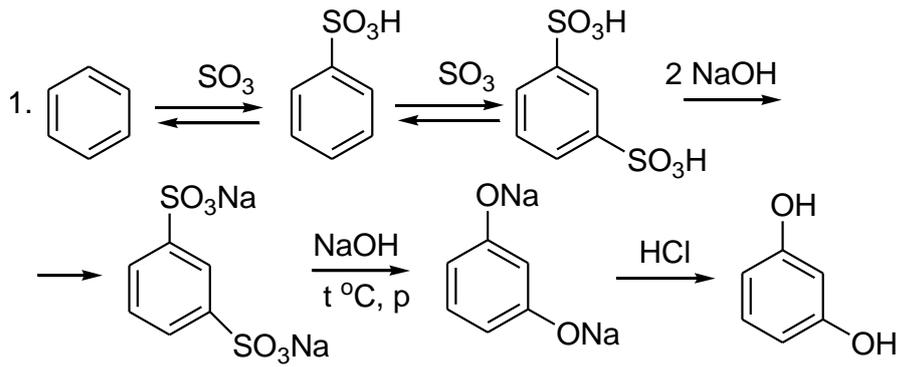
3)



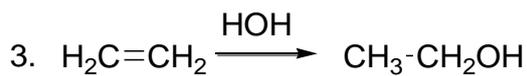
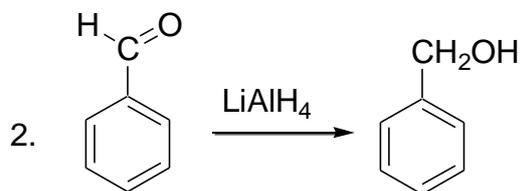
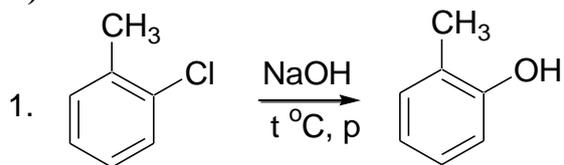
и)



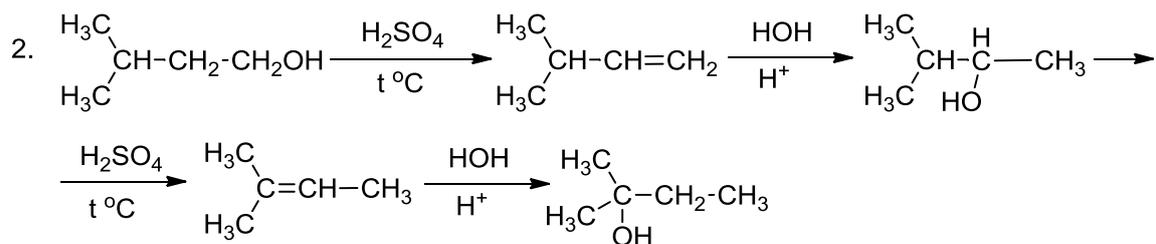
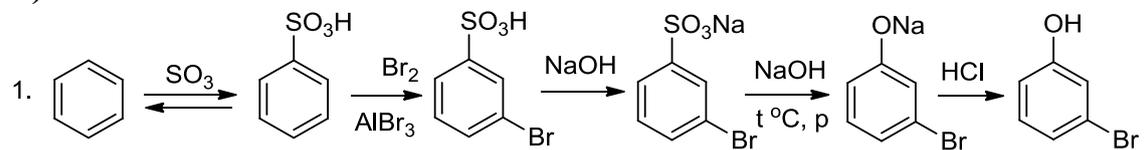
к)

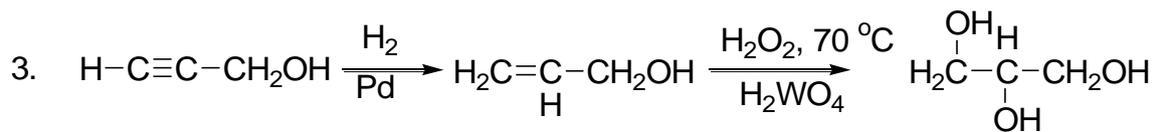


л)

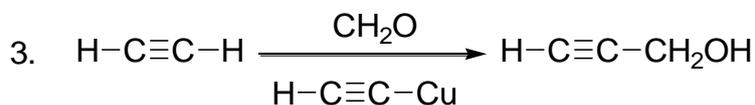
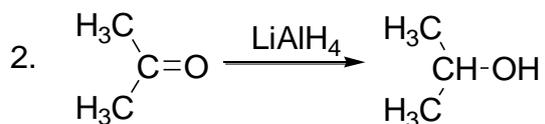
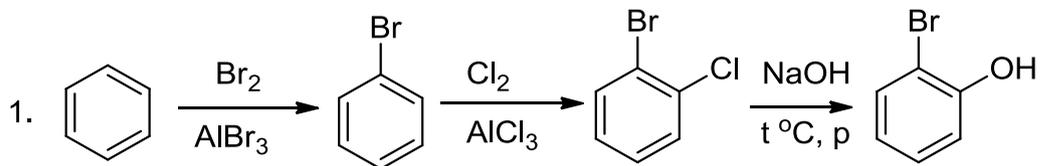


м)

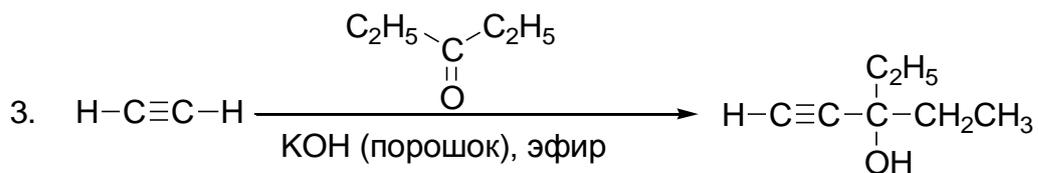
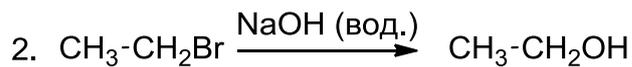
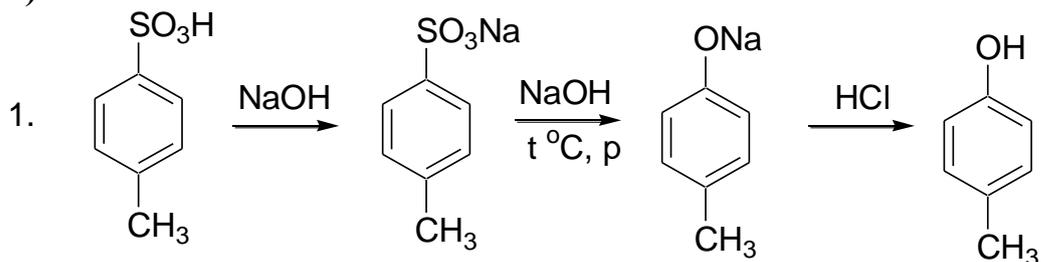




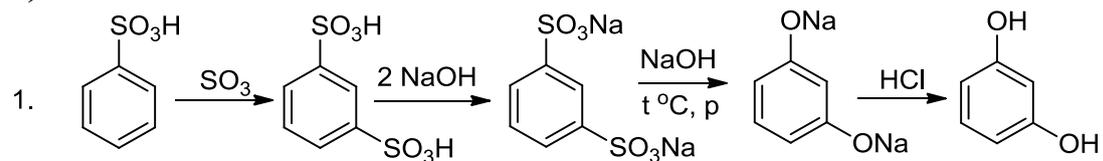
н)

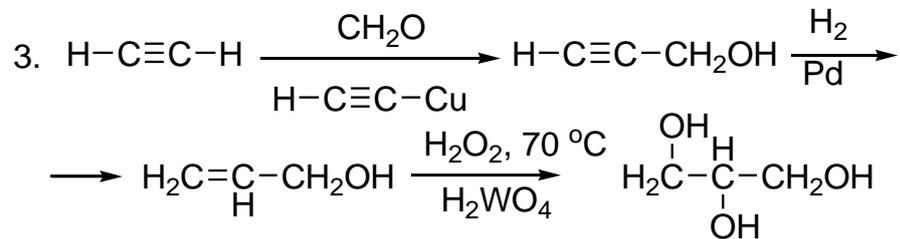


о)

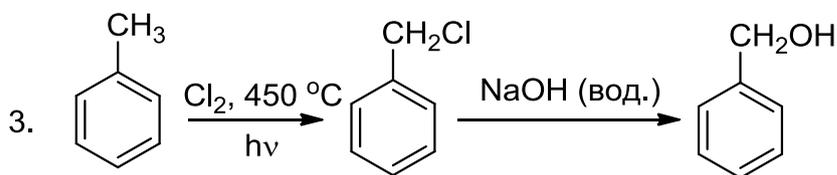
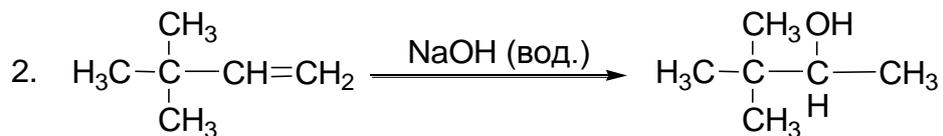
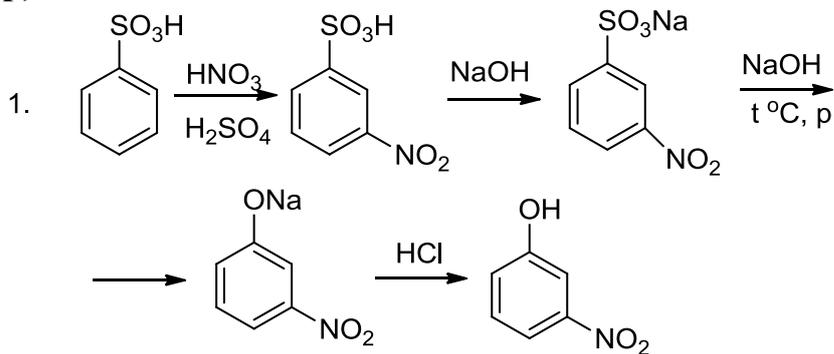


п)

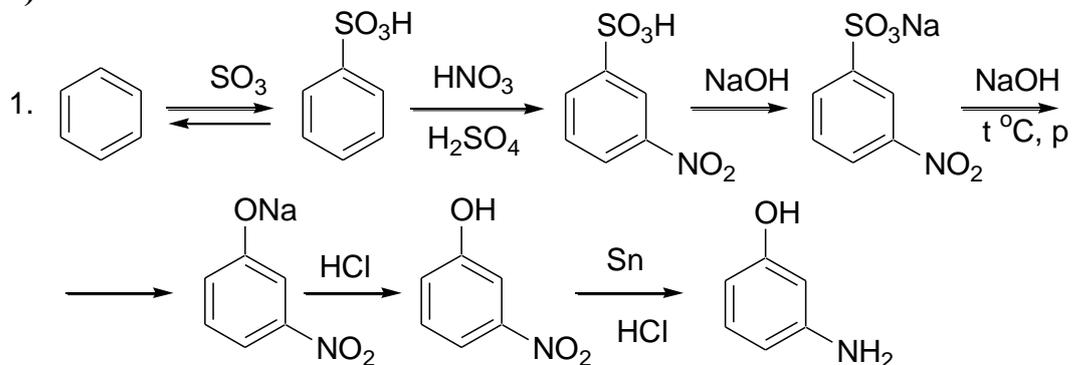


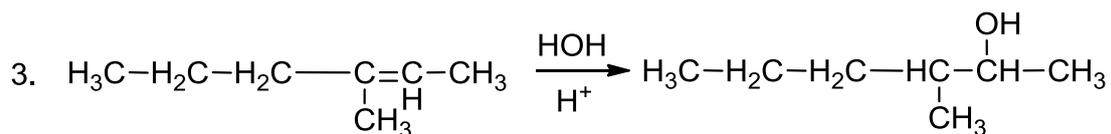


p)

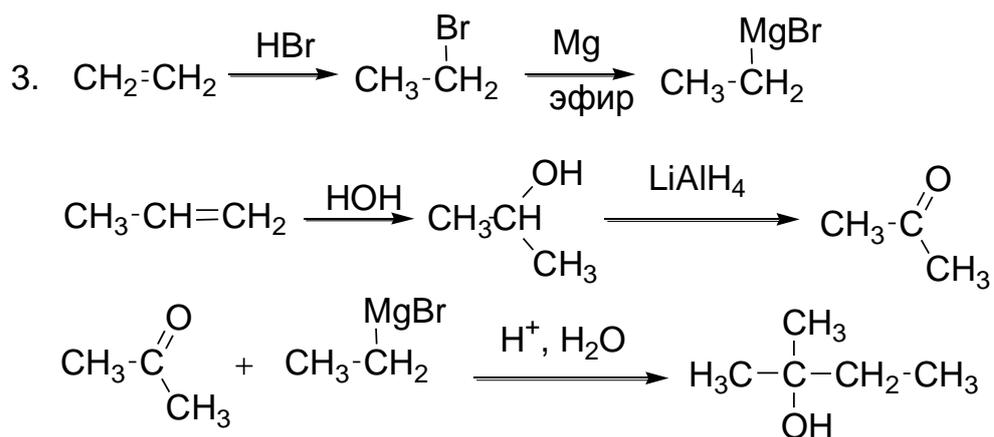
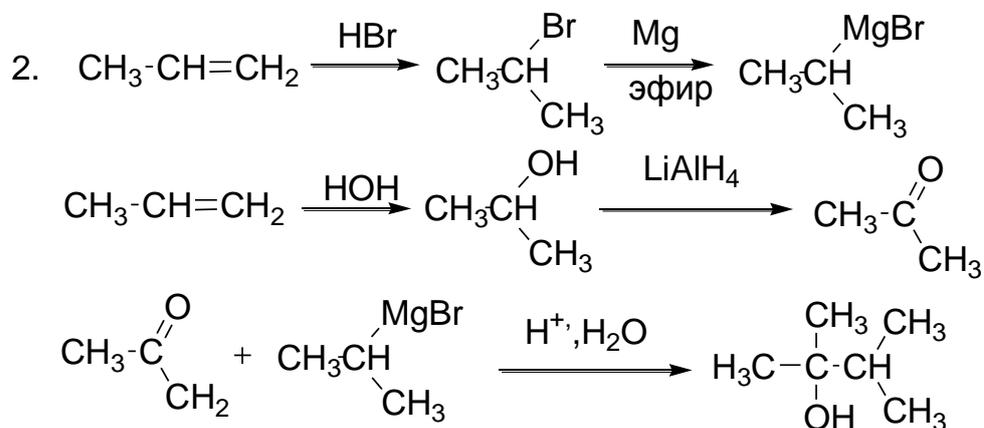
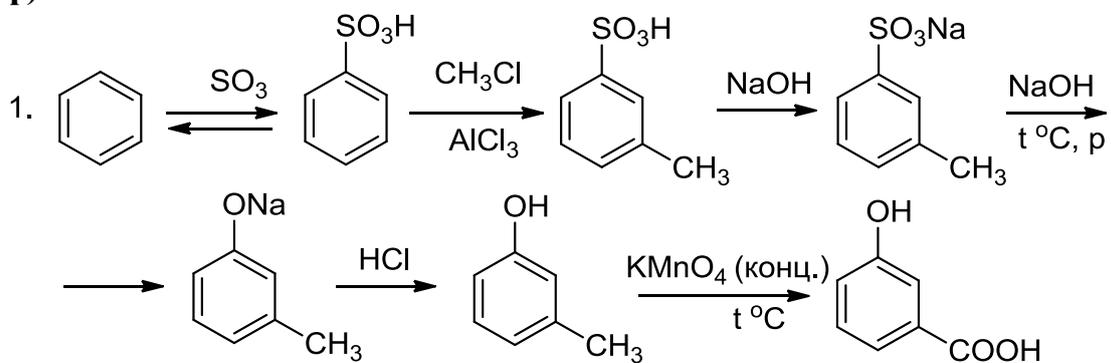


c)

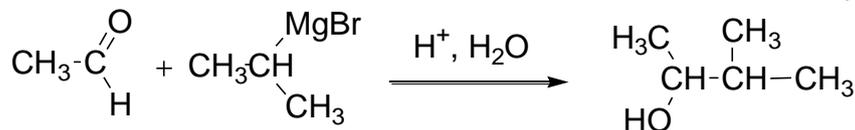
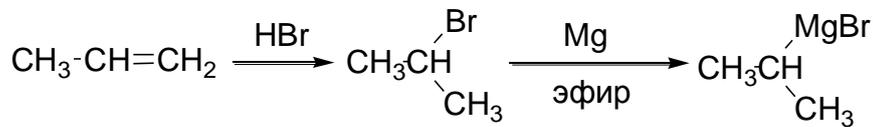
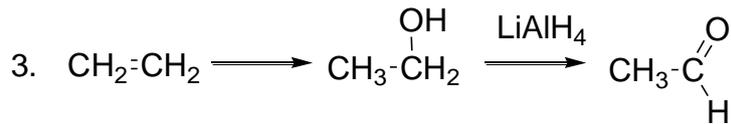
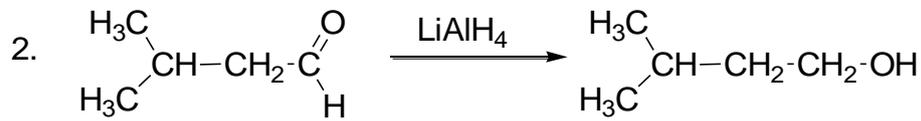
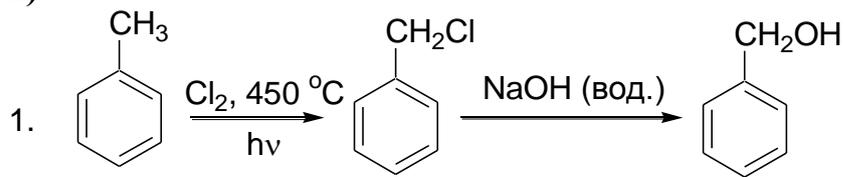




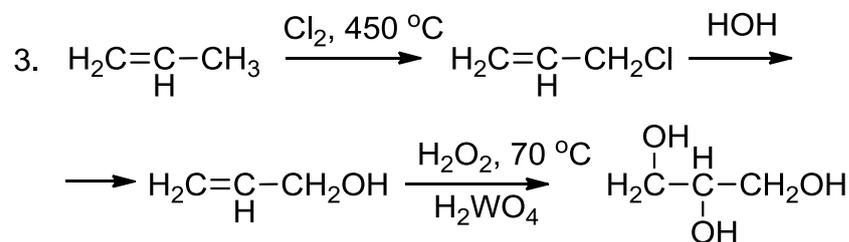
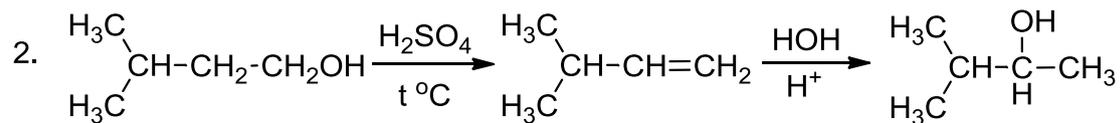
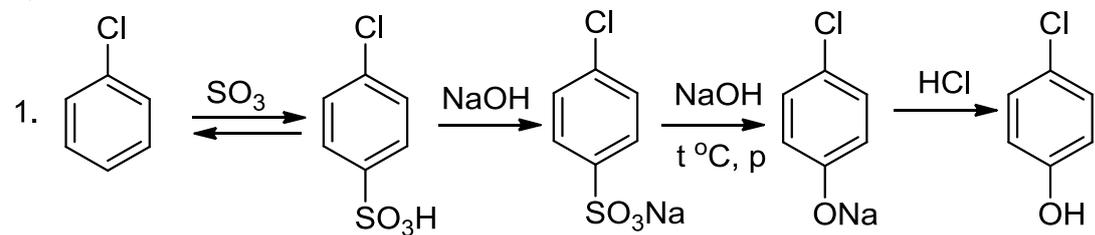
φ)



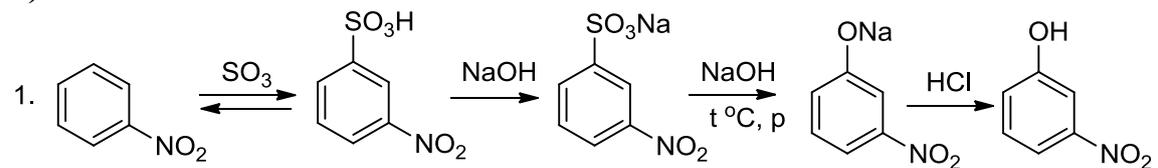
x)

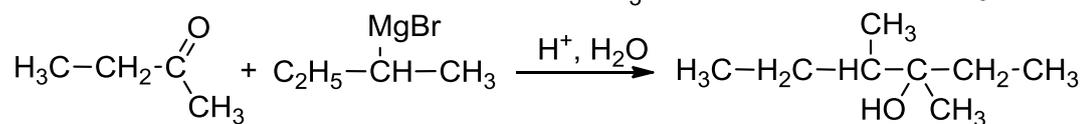
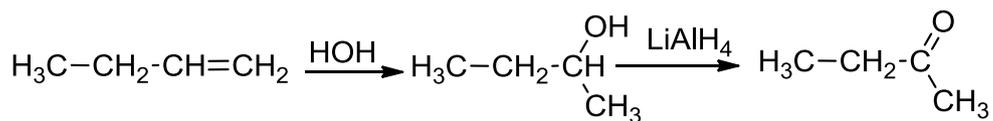
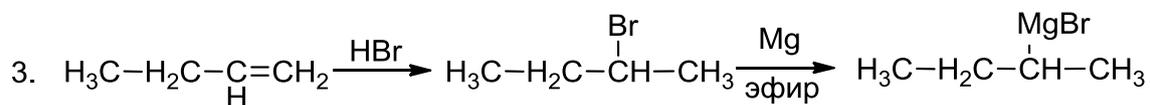
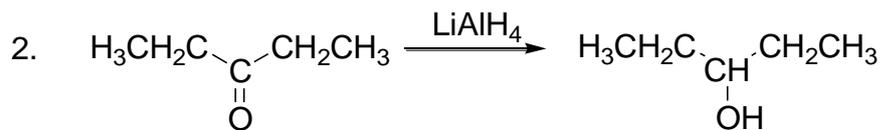


ii)

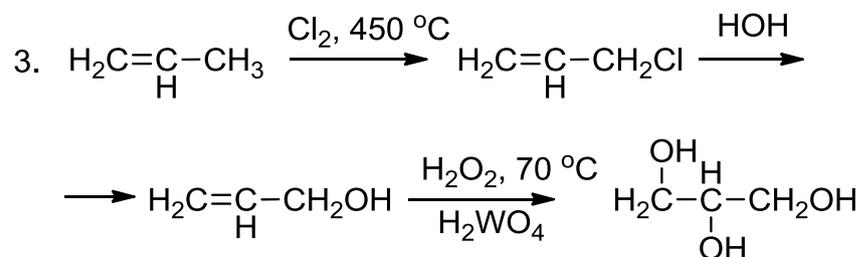
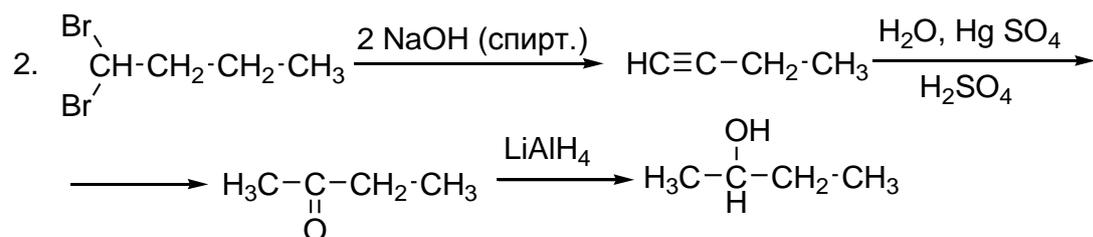
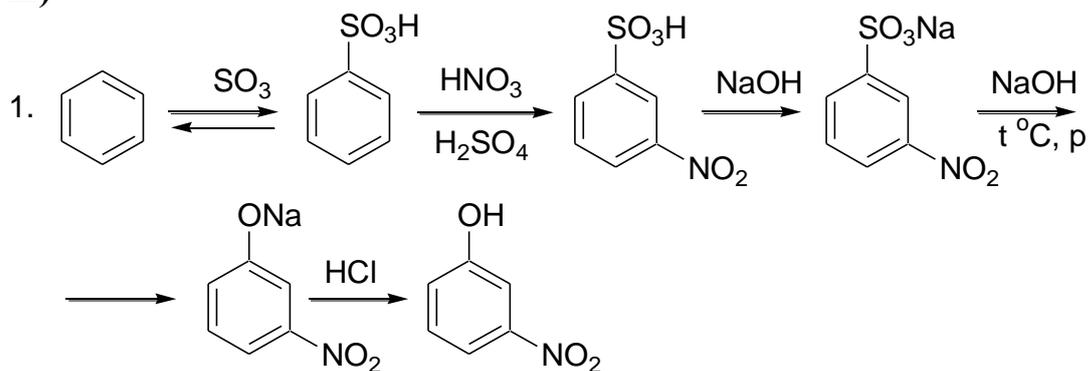


ч)

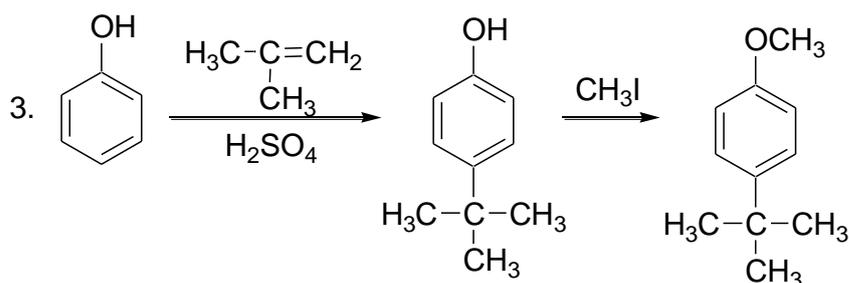
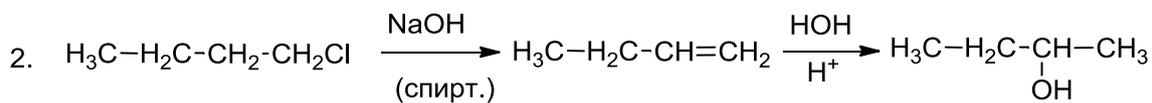
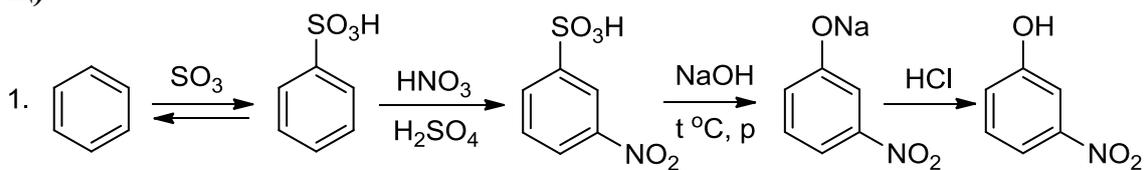




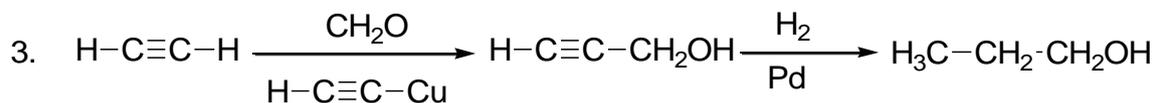
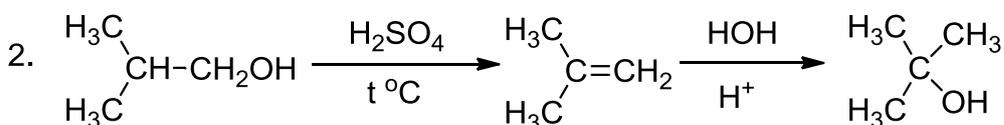
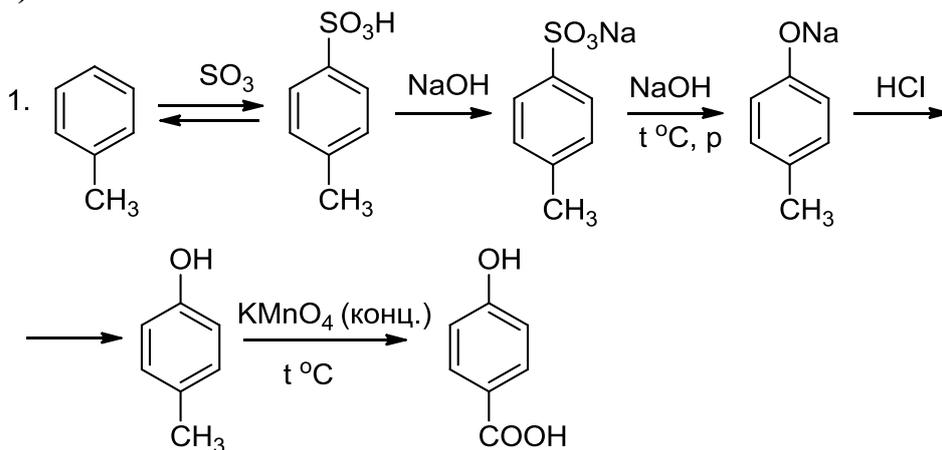
iii)



III)



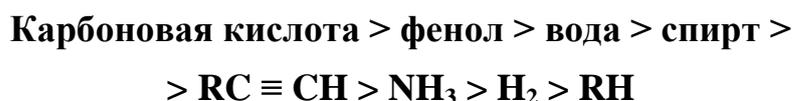
э)



Задача 8.5.

Фенолы – значительно более сильные кислоты, чем вода, но гораздо более слабые кислоты, чем карбоновые кислоты. Константа кислотности фенолов (K_a) составляет 10^{-11} и выше. Спирты – более слабые кислоты, чем вода, следовательно, фенолы более сильные кислоты, чем спирты.

Спирты являются слабыми кислотами, константа кислотности (K_a) большинства спиртов находится в пределах 10^{-18} . Это означает, что спирты гораздо более слабые кислоты, чем вода ($K_a \sim 10^{-16}$), но более сильные кислоты, чем алкины и аммиак:



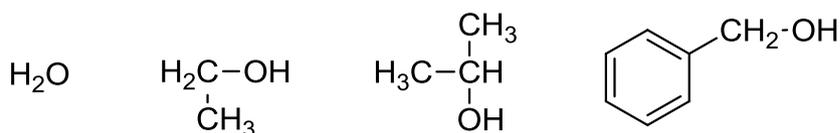
Кроме того, кислотность спиртов в зависимости от строения алкильной группы изменяется в следующем порядке:



Следовательно, ряд изменения кислотности разных классов соединений можно записать в следующем виде:

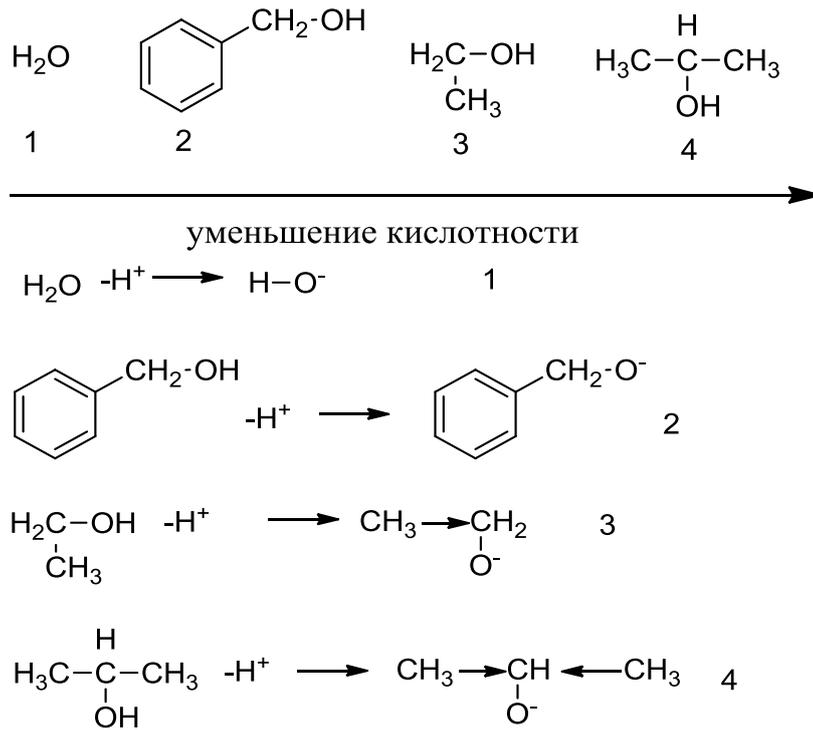


ю) вода, диметилкарбинол, карбинол, фенилкарбинол



Решение.

Кислотность соединения зависит от того, насколько анион может распределить отрицательный заряд. Спирты отличаются от воды наличием алкильной группы. Поскольку алкильная группа имеет тенденцию подавать электроны, она будет увеличивать отрицательный заряд на гидроксильном анионе, и, следовательно, делать анион менее устойчивым. Т. е. индуктивный эффект алкильных групп приводит к тому, что спирты более слабые кислоты, чем вода. Чем больше алкильных групп, тем менее кислым будет спирт. Что касается фенилкарбинола, то отрицательный заряд распределяется по бензольному кольцу, что уменьшает электронную плотность на углероде, откуда кислотность предложенных веществ распределится следующим образом:



a)



б)



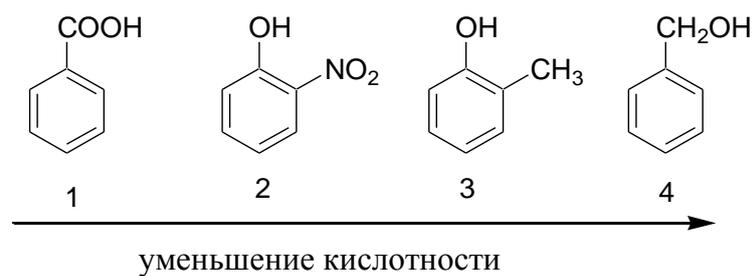
в)



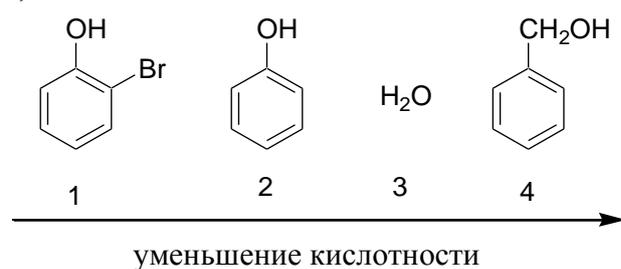
г)



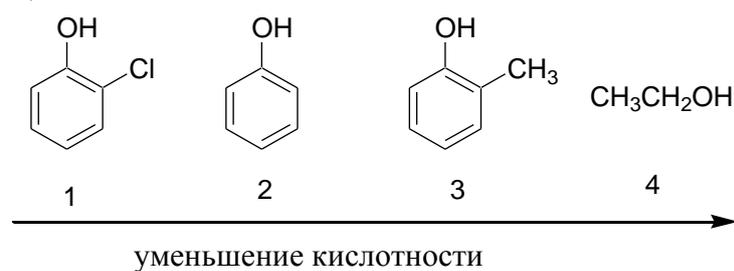
д)



е)



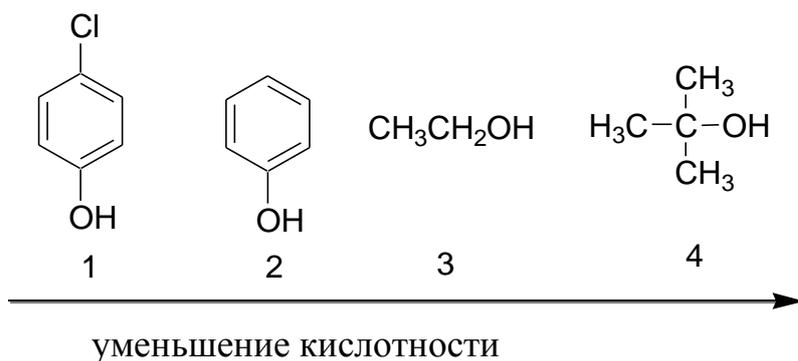
ж)



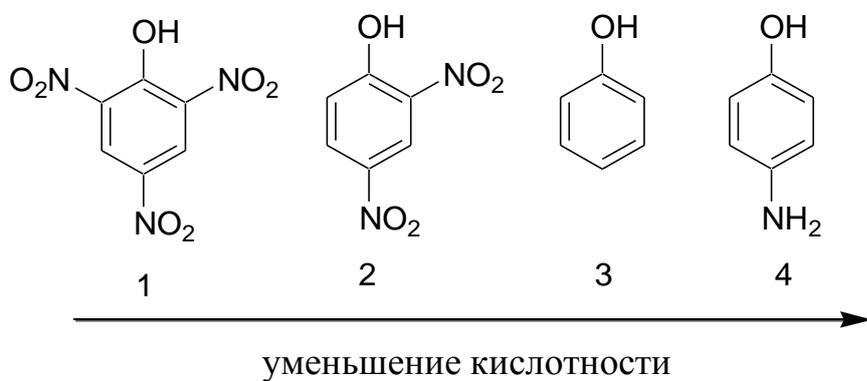
з)



и)



к)



л)



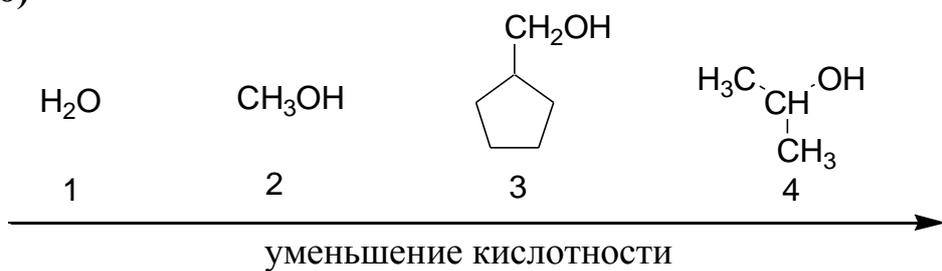
м)



н)



о)



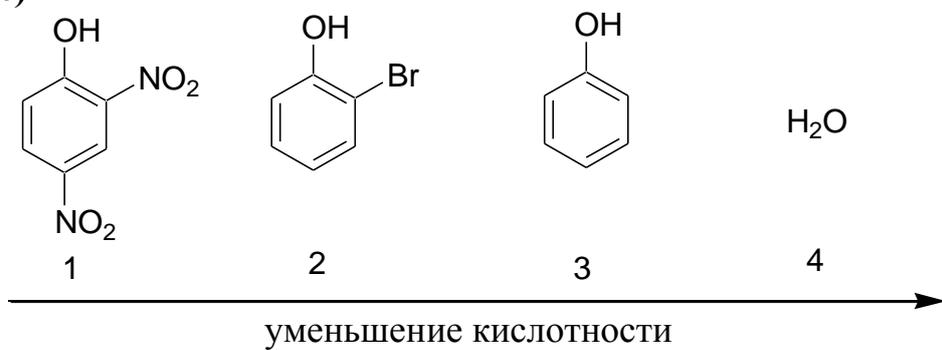
п)



р)



с)



г)



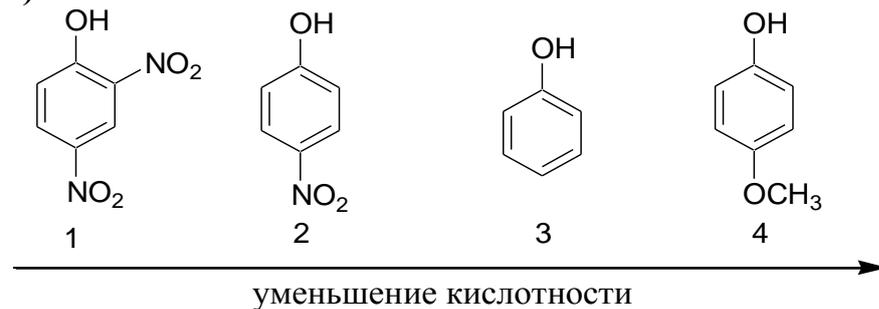
у)



ф)



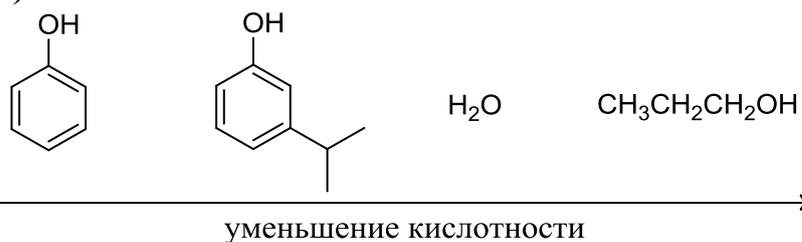
х)



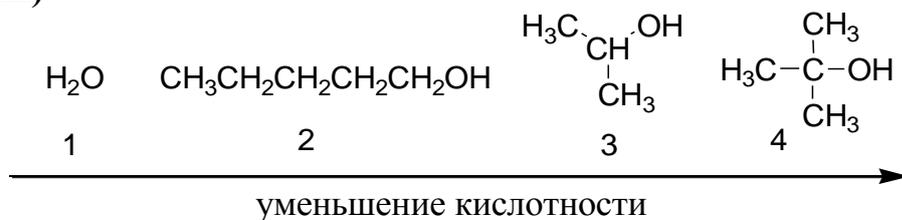
ц)



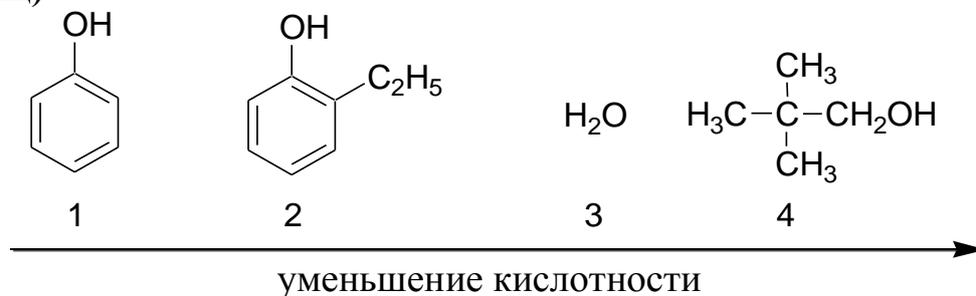
ч)



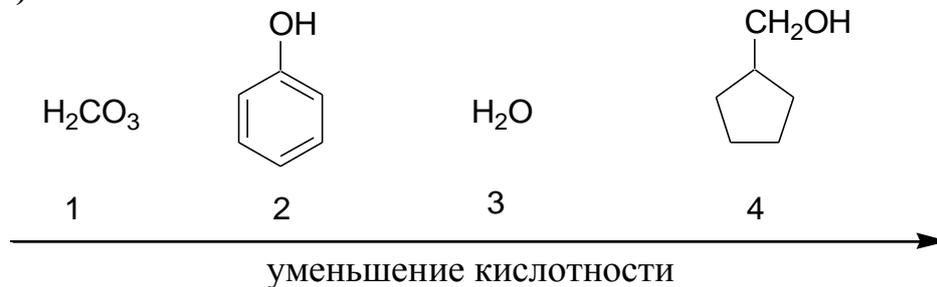
ш)



щ)



э)

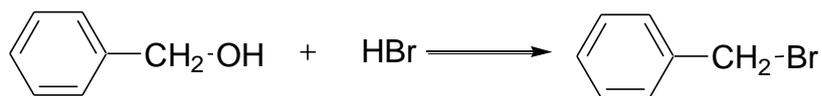


Задача 8.6.

ю) $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$

Решение:

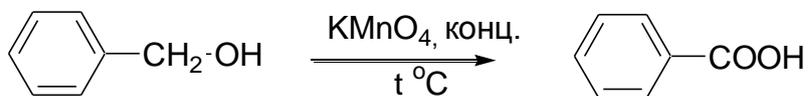
Вещество имеет бензольное кольцо в своем составе, но это не фенол, т. к. оно не дает окрашивания с хлоридом железа (III), поэтому мы можем предположить, что это бензиловый спирт. Для того, чтобы в этом удостовериться, осуществим реакции, которые предложены в задаче:



бензиловый спирт

бензилбромид

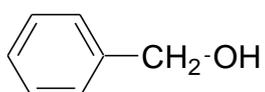
$\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$

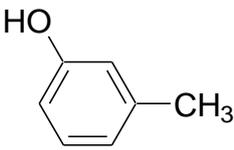
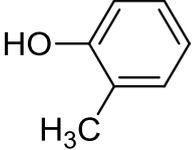
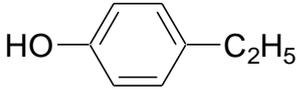


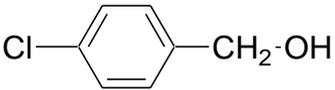
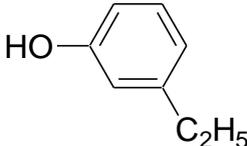
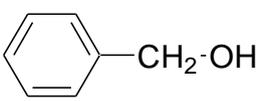
бензойная кислота

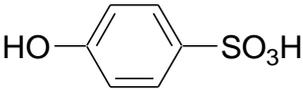
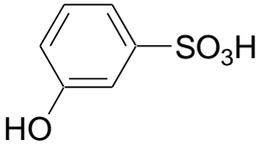
$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$

Исходя из вышеизложенного, можно сказать, что структурная формула вещества $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ – это



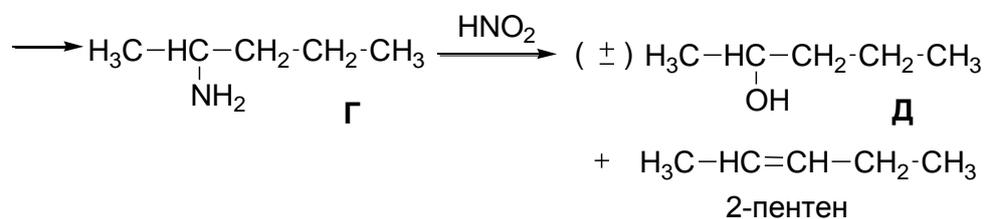
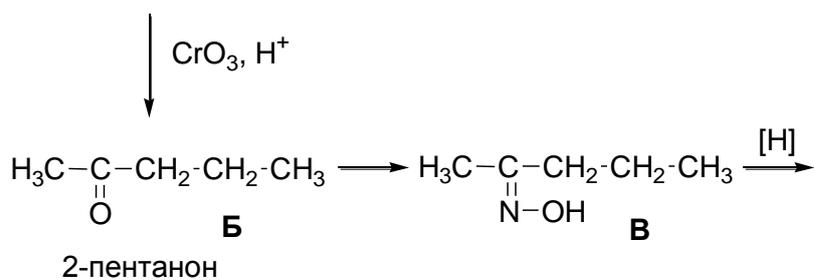
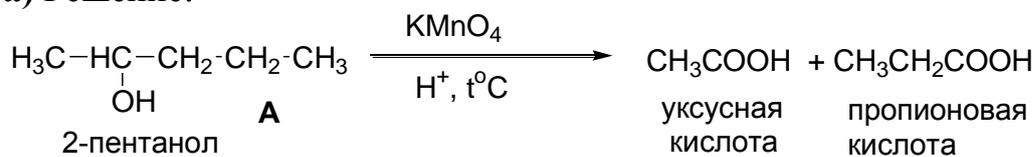
<p>а) $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$</p> 	<p>б) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$</p> $\text{H}_3\text{C}-\text{HC}=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
<p>в) $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$</p>  <p>или</p> 	<p>г) $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$</p> $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{HC}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
<p>д) $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$</p> $\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{HC}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	<p>е) $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$</p> 
<p>ж) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$</p> $\text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\underset{\text{CH}_3}{\text{HC}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_3}$	<p>з) $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ (I) и (II)</p>

	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{HC}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \text{I} \\ \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{II} \end{array}$
и) C₅H₁₂O $\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{HC}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	к) C₄H₁₀O $\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{HC}}-\text{CH}_3$
л) C₇H₇OCl ₁ 	м) C₅H₁₂O $\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{HC}}-\text{CH}_2-\text{OH}$
н) C₈H₁₀O 	о) C₅H₁₂O $\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{HC}}-\text{CH}_2-\text{OH}$
п) C₄H₁₀O (I) и (II) $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{I} \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{II} \end{array}$	р) C₅H₁₂O $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
с) C₇H₈O 	т) C₆H₁₄O $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{HC}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{HC}}-\text{CH}_2\text{OH}$
у) C₈H₁₈O $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	ф) C₇H₁₆O $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{HC}}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$

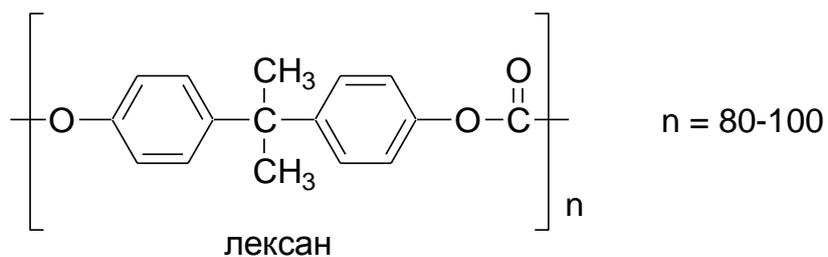
<p>x) C₆H₆SO₄</p> 	<p>ii) C₅H₁₂O</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{HC}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$
<p>ч) C₆H₆SO₄</p> 	<p>iii) C₅H₁₂O</p> $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<p>ш) C₈H₁₀O₂</p> 	<p>э) C₅H₁₀</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{HC}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Задача 8.7.

а) Решение:

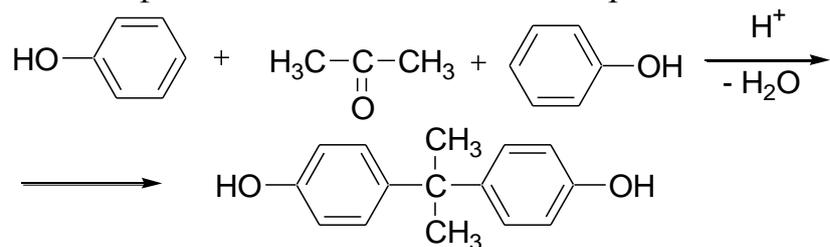


б) Решение:

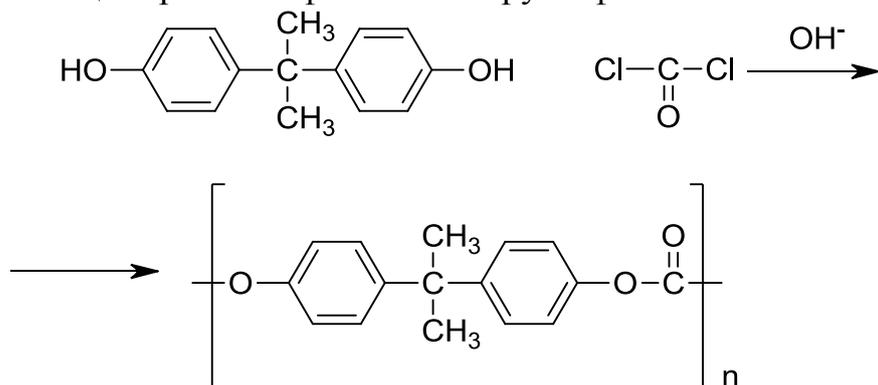


Синтез лексана осуществляется в две стадии.

1. Конденсация фенола с ацетоном в кислой среде:

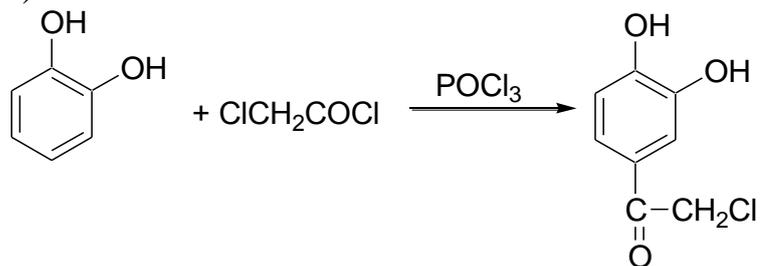


2. Ацилирование фенольных групп фосгеном:

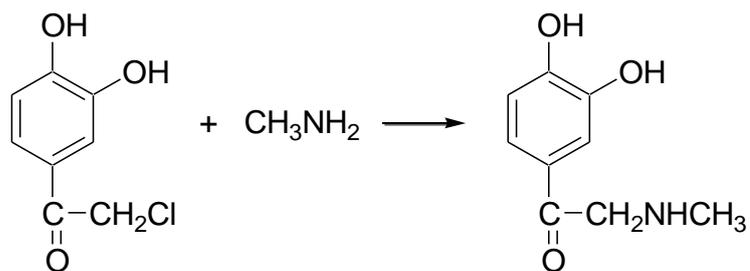


в) Решение:

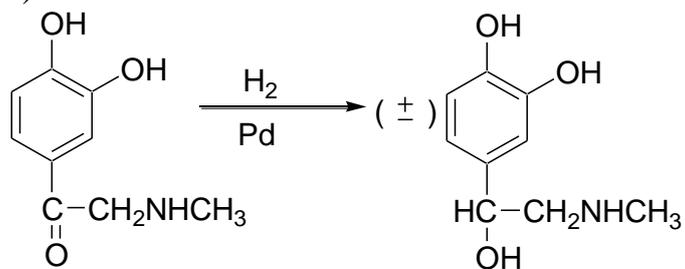
1)



2)



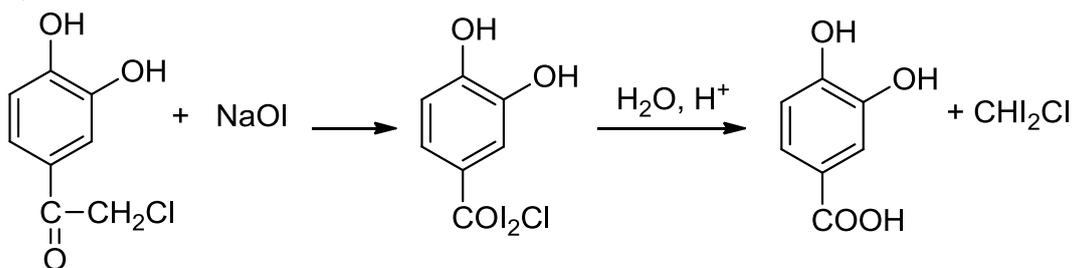
3)



1-(3,4-дигидроксифенил)-2-(N-метиламино)этанол

адреналин

4)



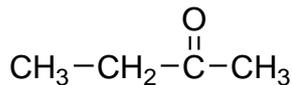
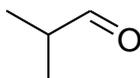
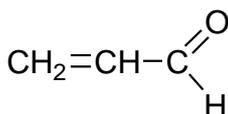
9. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Номенклатура и способы получения

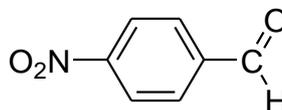
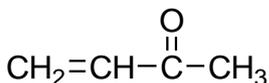
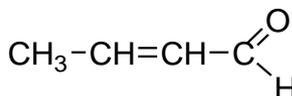
Задача 9.1.

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

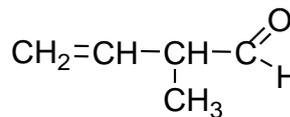
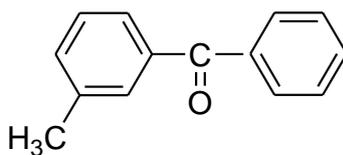
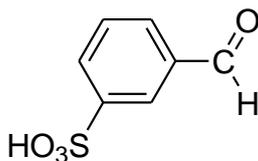
а)



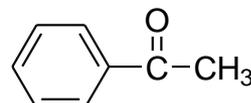
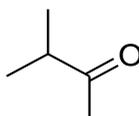
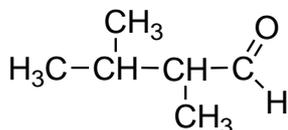
б)



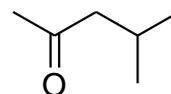
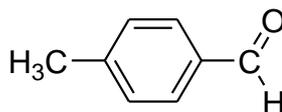
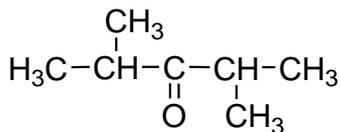
в)



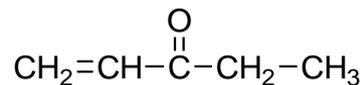
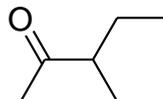
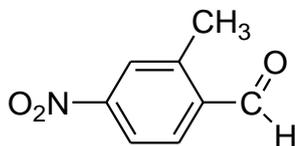
г)



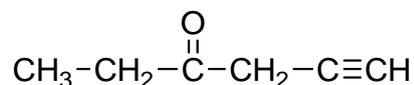
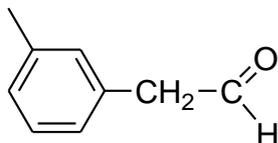
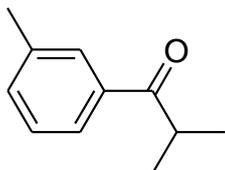
д)



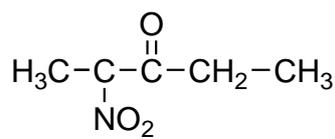
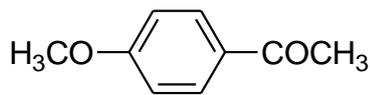
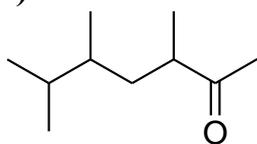
е)



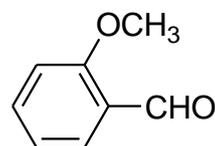
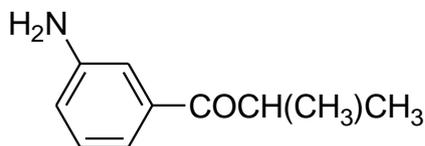
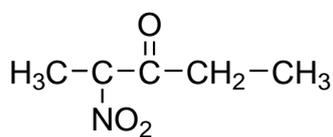
ж)



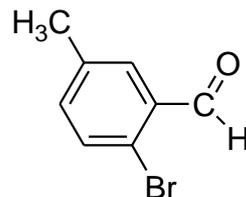
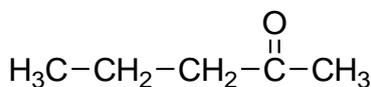
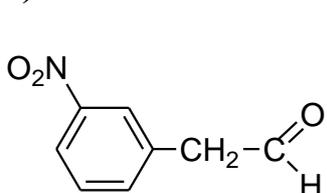
3)



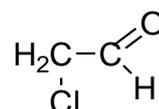
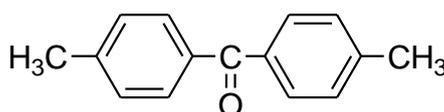
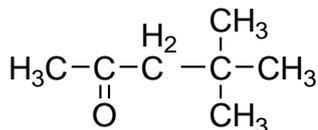
и)



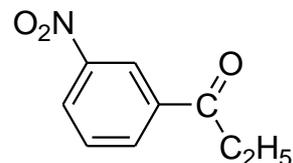
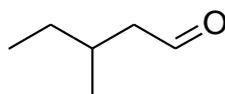
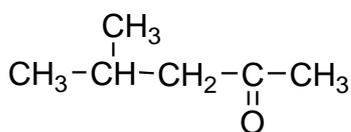
к)



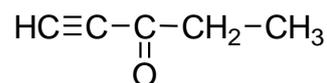
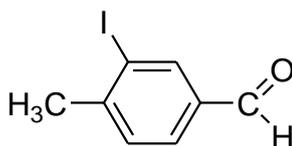
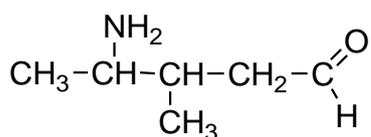
л)



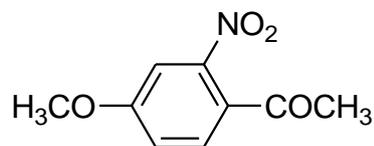
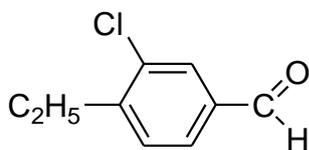
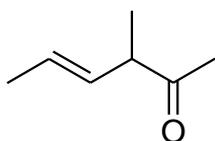
м)



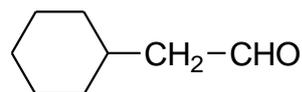
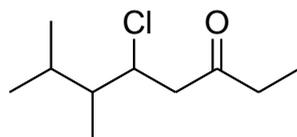
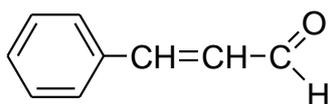
н)



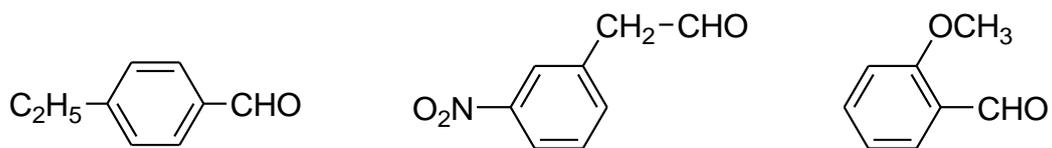
о)



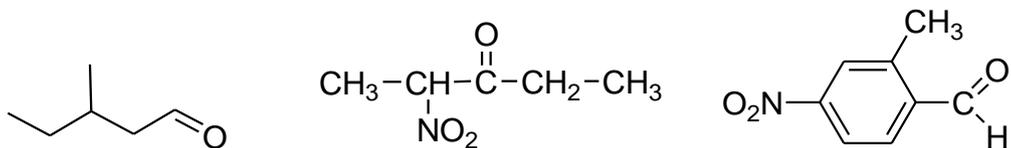
п)



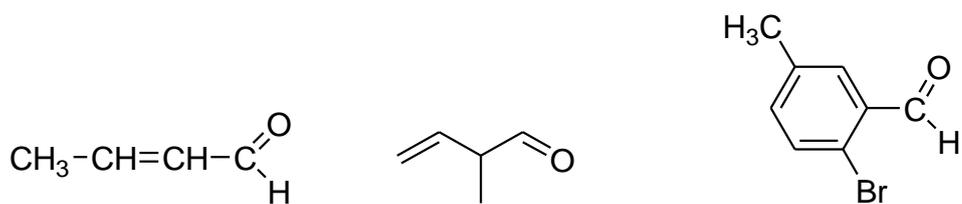
p)



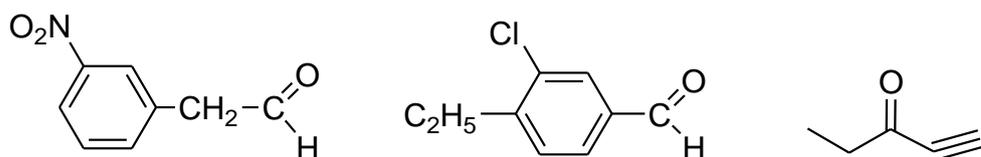
c)



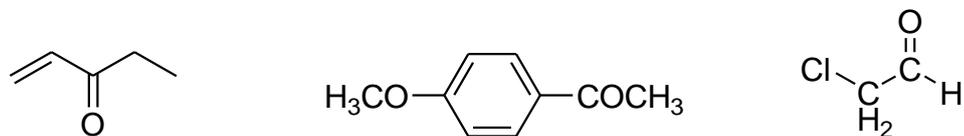
r)



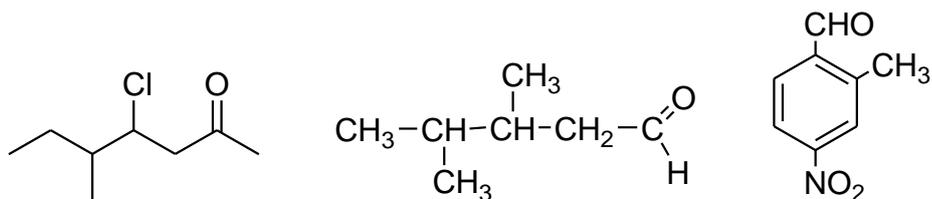
y)



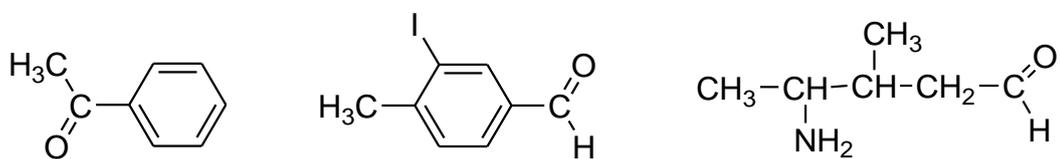
φ)



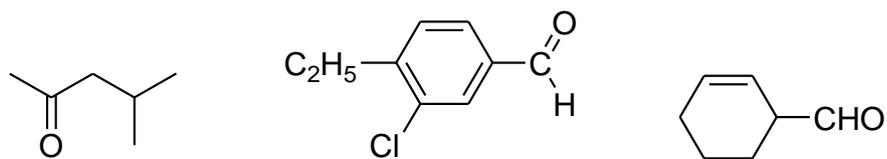
x)



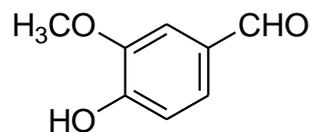
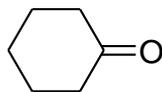
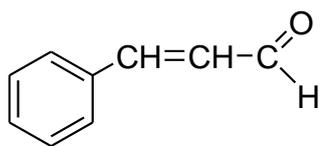
ц)



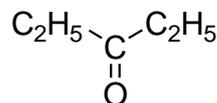
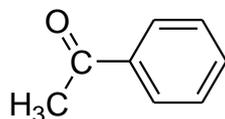
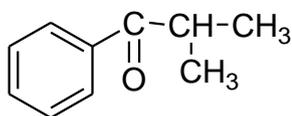
ч)



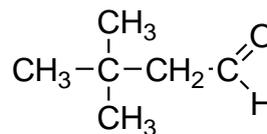
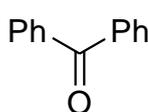
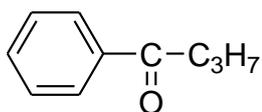
ш)



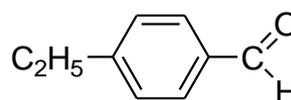
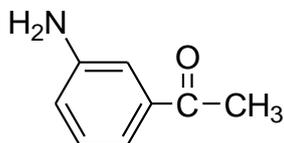
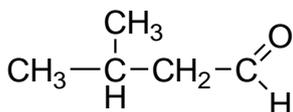
щ)



э)



ю)



Задача 9.2.

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

а) Из бутилового спирта получите метилэтилкетон несколькими способами.

б) Из соответствующего галогенпроизводного, используя магнийорганический синтез, получите 3,3-диметилбутаналь.

в) Реакцией Гриньяра получите 3-метил-2-пентанон.

г) Напишите схему получения дипропилкетона из бутилового спирта.

д) Получите фенил-*n*-толилкетон двумя различными способами.

е) Получите 2-бутанон двумя способами.

ж) Какой дигалогенид следует использовать для синтеза соединения, которое в реакции Кучерова позволит получить изопропилметилкетон?

з) Предложите схемы получения *m*-метоксибензальдегида из *m*-крезола.

и) Получите изопропил-*n*-толилкетон из соответствующих реагентов, используя кадмийорганический синтез.

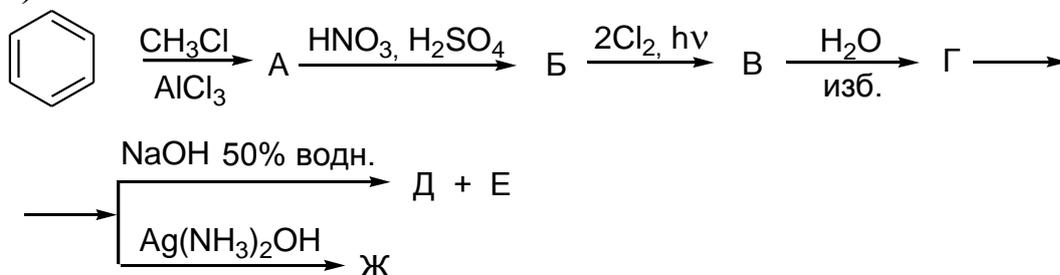
- к) Используя кадмийорганические соединения, получите 3-метил-2-бутанон.
- л) Получите этил-*м*-толилкетон.
- м) Гидратацией соответствующего ацетиленового углеводорода получите 4,4-диметил-2-пентанон.
- н) Из этанола и неорганических реагентов получите 2-бутанон.
- о) Из 2-бромпентана и неорганических реагентов получите 3-метил-2-гексанон.
- п) Из этанола и других необходимых реагентов получите *п*-нитрофенилэтилкетон.
- р) Используя кадмийорганический синтез, из соответствующих реагентов получите 1-*м*-толил-1-пропанон.
- с) Напишите схему получения соответствующего альдегида из 3-метилбутилбромида и формальдегида.
- т) Из соответствующего дигалогенида получите ацетиленовое соединение и используйте его для получения диэтилкетона.
- у) Получите 2-метил-3-гексанон, исходя из бромбутана.
- ф) Напишите схемы получения пентанала и 2-пентанона из органических соединений различных классов (приведите по два метода синтеза для каждого соединения).
- х) Используя реакцию Фриделя – Крафтса из соответствующих реагентов получите изопропил-*м*-нитрофенилкетон.
- ц) Используя магнийорганический синтез получите 3-метил-2-пентанон.
- ч) Составьте схему получения 4-нитробензальдегида из бензола.
- ш) Получите из 1-бутена бутаналь, используя неорганические реагенты.
- щ) Из бензола получите *м*-метилацетофенон.
- э) Из 3-метилфенилацетилена получите 3-ацетилбензойную кислоту.
- ю) Используя ацетилен и органические реагенты, получите ацетофенон.

Химические свойства

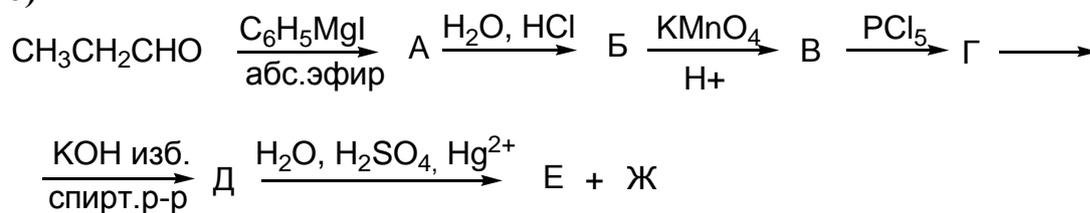
Задача 9.3.

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

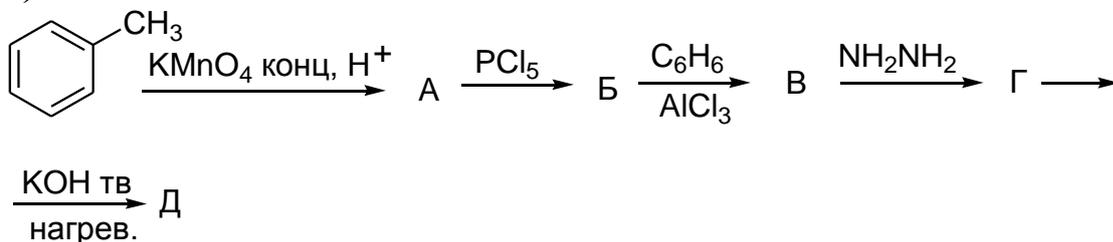
а)



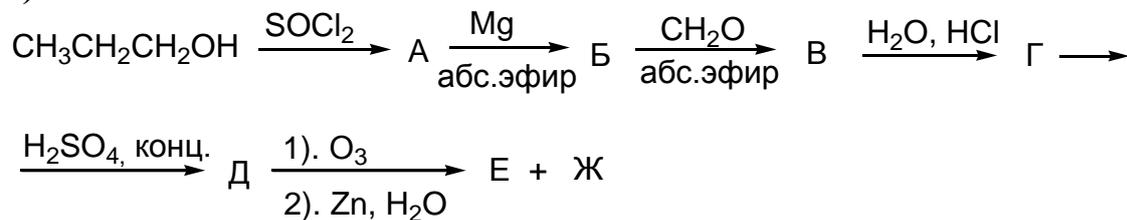
б)



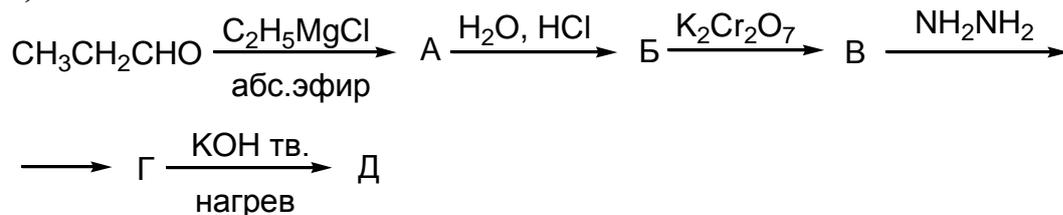
в)



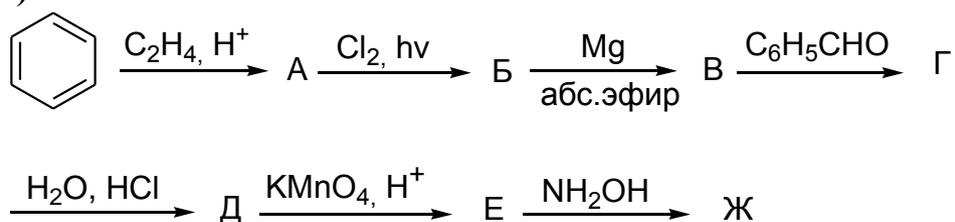
г)



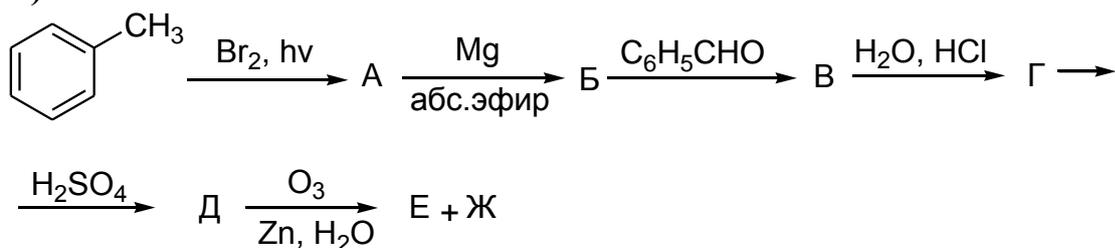
д)



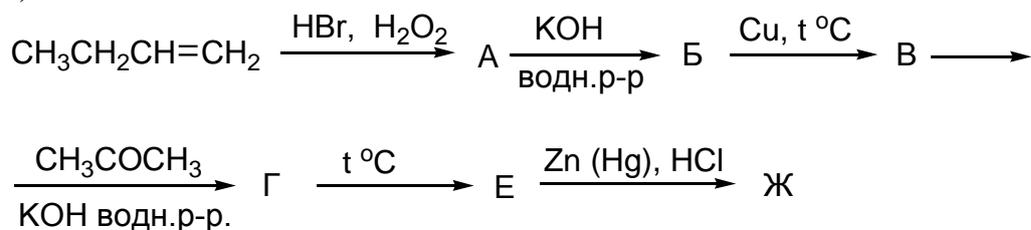
е)



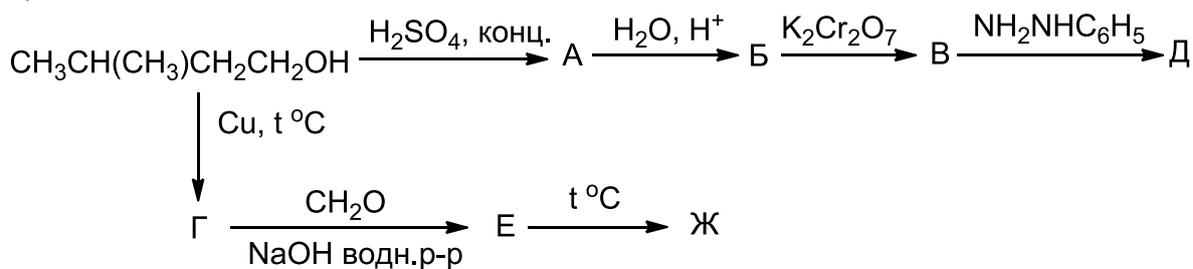
ж)



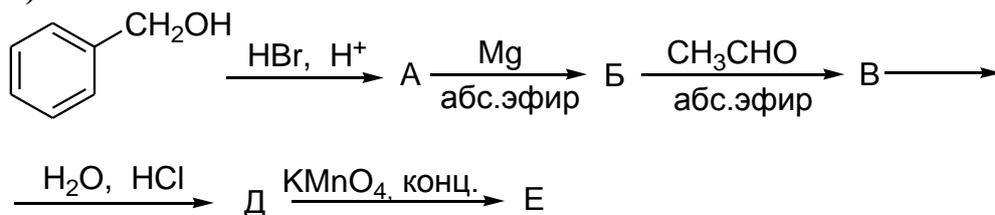
з)



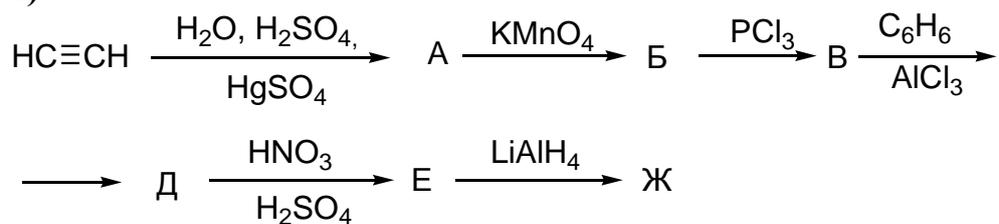
и)



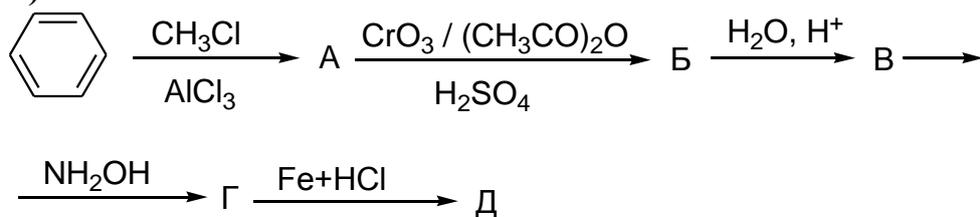
к)



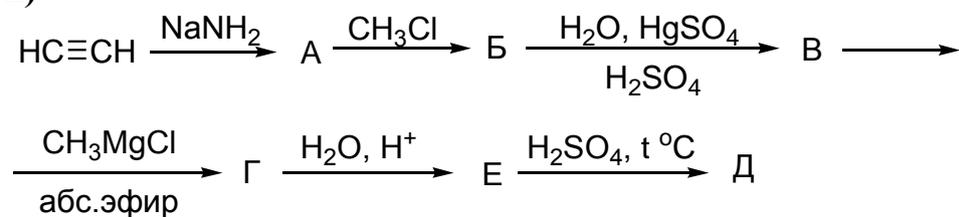
л)



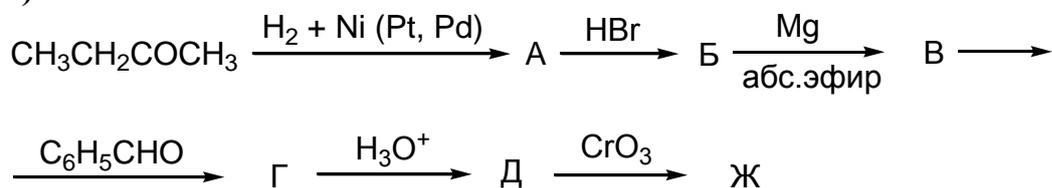
м)



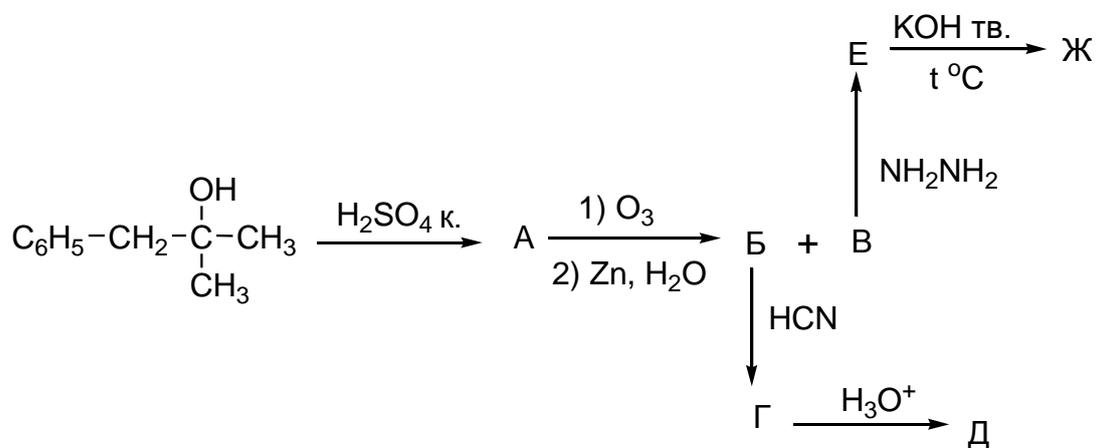
н)



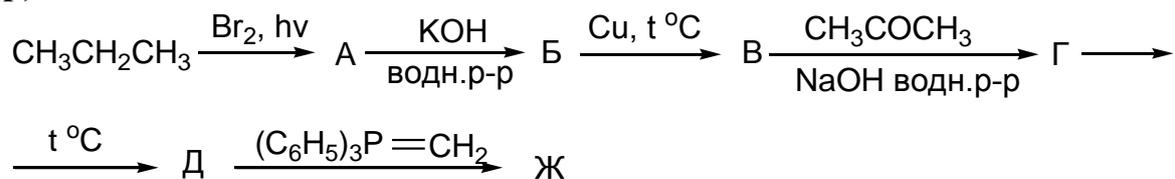
о)



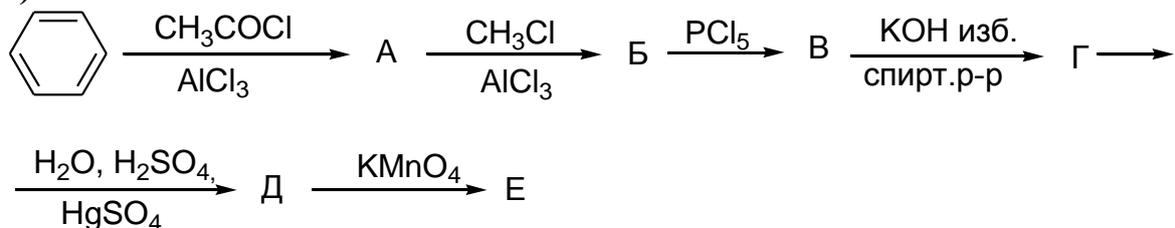
п)



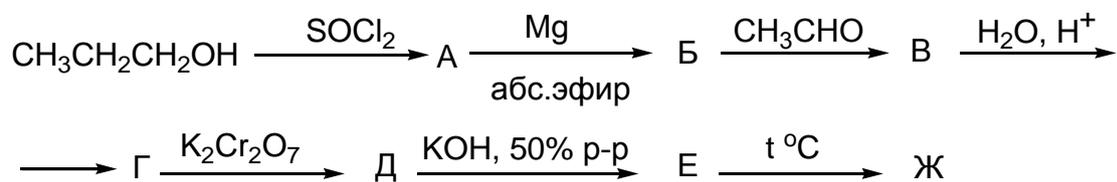
р)



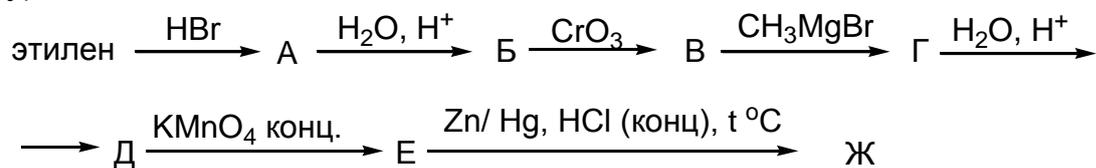
с)



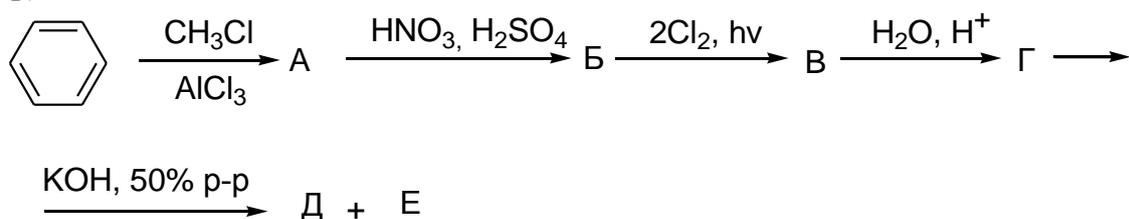
т)



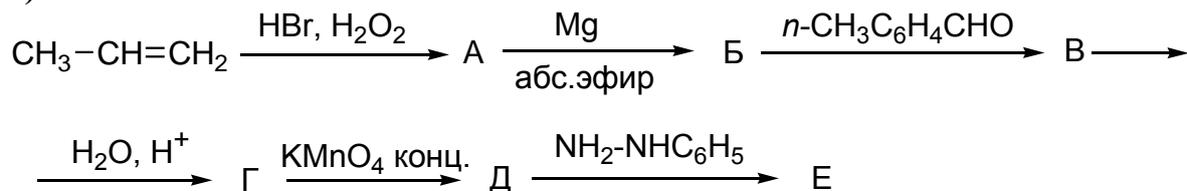
у)



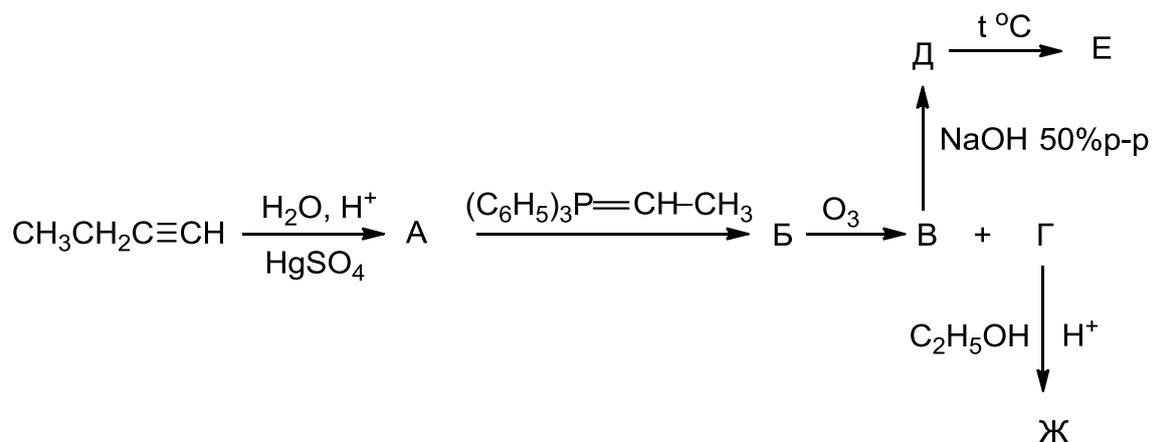
ф)



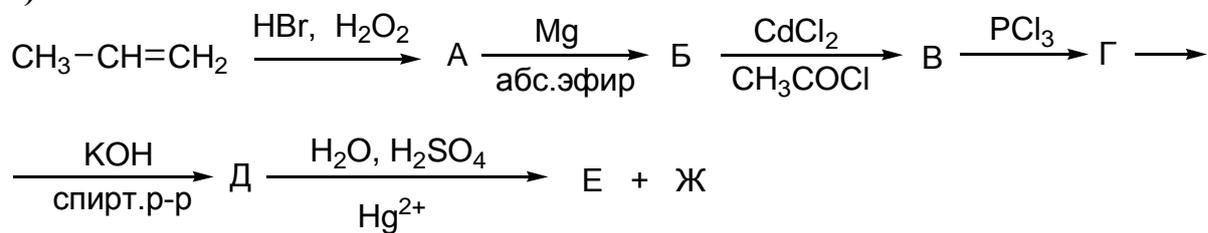
х)



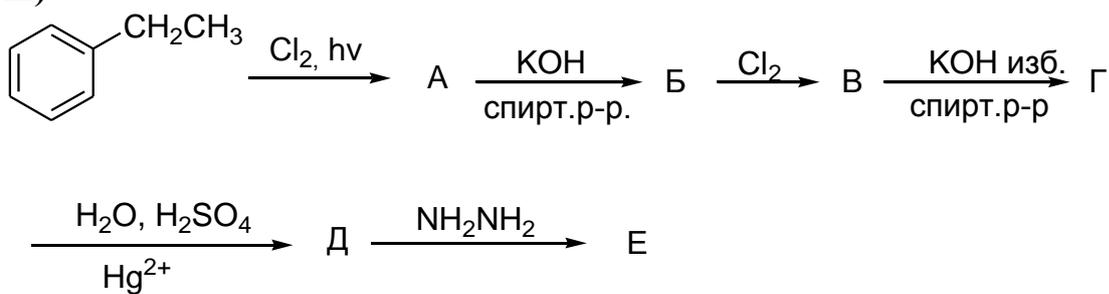
ц)



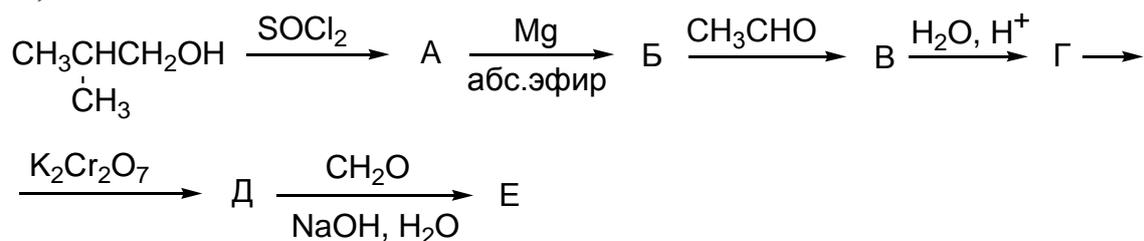
ч)

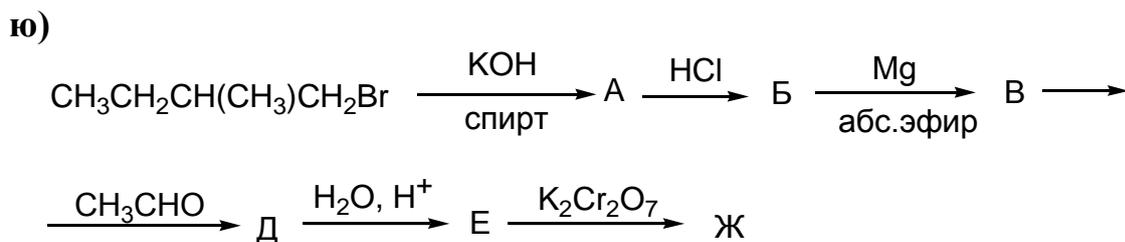
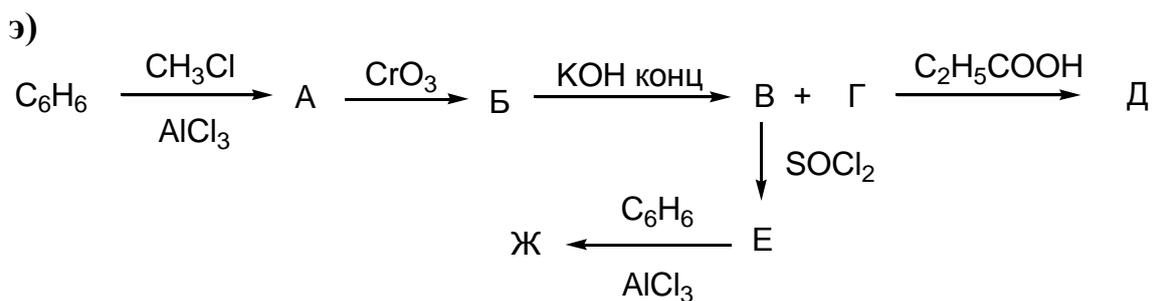


ш)



щ)





Задача 9.4.

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

а) Рассмотрите механизм альдольной и кротоновой конденсации на примере пропионового альдегида. Назовите полученное соединение.

б) Напишите уравнение реакции Канниццаро для *m*-толуилового альдегида. Приведите механизм.

в) Напишите уравнение реакций альдольной и кротоновой конденсации масляного альдегида с диэтилкетонем. Отметьте, какое соединение играет роль карбонильный, а какое – метиленовый компонент. Отрадите механизм реакции альдольной и кротоновой конденсации.

г) Рассмотрите механизм «перекрестной» реакции Канниццаро для формальдегида и *n*-метоксibenзальдегида. В чем ее преимущество перед обычной реакцией Канниццаро?

д) Напишите уравнение реакции конденсации формальдегида с ацетоном и последующей дегидратации полученного соединения. Приведите механизм альдольной конденсации.

- е) Напишите схему бензоиновой конденсации *o*-толуилового альдегида. Приведите механизм. В чем специфичность применяемого катализатора?
- ж) Какие из перечисленных ниже альдегидов могут вступать в реакцию альдольной конденсации: а) диметилуксусный, б) триметилуксусный, в) бензойный? Для выбранных соединений приведите механизм альдольной конденсации.
- з) Напишите схемы альдольной и кротоновой конденсации между изопентиловым альдегидом и диметилкетонем. Полученный продукт назовите.
- и) Напишите уравнения реакций *n*-метилбензальдегида со спиртовым раствором цианида калия и концентрированным раствором КОН. Отрадите механизм бензоиновой конденсации.
- к) В результате реакции Канниццаро получена смесь *n*-метоксибензойнокалиевой соли и *n*-гидроксиметилметоксибензола. Какой альдегид подвергся конденсации? Рассмотрите механизм реакции.
- л) Напишите реакции альдольной и кротоновой конденсации для изобутилового альдегида. Отрадите механизм реакции.
- м) Какие превращения будут происходить с пропионовым альдегидом в водно - щелочной среде. Дайте объяснения.
- н) Напишите реакцию диспропорционирования (реакцию Канниццаро) бензойного альдегида. Опишите механизм. Какая особенность в строении предопределяет участие бензальдегида в этой реакции?
- о) Напишите реакцию взаимодействия уксусного альдегида с этиламином. По какому механизму она протекает?
- п) Рассмотрите механизм альдольной и кротоновой конденсации на примере метилизопропилкетона. Назовите полученные соединения.
- р) Напишите реакцию последовательного получения полуацетала и диэтилацетала уксусного альдегида. Объясните роль катализатора.
- с) Напишите реакцию взаимодействия диметилкетона с синильной кислотой (HCN) в кислой среде. Опишите механизм.
- т) Напишите реакцию взаимодействия бензальдегида с этиламином. По какому механизму она протекает?

у) Рассмотрите механизм альдольной и кротоновой конденсации на примере этилизопропилкетона и муравьиного альдегида. Опишите механизм.

ф) Напишите реакцию взаимодействия формальдегида с оксидом серебра в водном растворе аммиака. Для чего используется данная реакция?

х) Напишите реакцию альдольной конденсации пропионового альдегида. Механизм опишите.

ц) Напишите реакцию диспропорционирования (реакцию Канниццаро) муравьиного альдегида. Опишите механизм. Какая особенность в строении предопределяет участие формальдегида в данной реакции?

ч) Какой из альдегидов – пропионовый или триметилуксусный - будет вступать в реакцию альдольного присоединения. Напишите реакцию и опишите механизм.

ш) Какой из альдегидов – уксусный или бензойный – будет вступать в реакцию альдольного присоединения. Напишите реакцию и опишите механизм. Какие структурные особенности предопределяют участие альдегида в данной реакции?

щ) Напишите внутримолекулярную реакцию, проходящую с 3-гидроксипентаналем в кислой среде. По какому механизму протекает данная реакция?

э) Напишите реакцию диспропорционирования (реакцию Канниццаро) 2,2-диметилпропаналя. Опишите механизм. Какая особенность в строении предопределяет участие формальдегида в данной реакции

ю) Укажите условия, которые позволят провести конденсацию метилэтилкетона с пропионовым альдегидом. Напишите структуру полученного продукта

Реакции нуклеофильного присоединения

Задача 9.5.

а) Расположите в ряд по уменьшению электрофильной активности карбонильной группы следующие соединения: 1) изомасляный альдегид; 2) 2-нитропропионовый альдегид; 3) 3-хлорпропионовый альдегид; 4) ацетон.

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

а) CH_3COCH_3 ; б) $\text{H}-\text{CHO}$; в) $(\text{CH}_3)_2\text{COC}(\text{CH}_3)_2$; г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$.

Выбранный ряд обоснуйте.

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

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

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

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

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

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

5) CH_3COCH_3 . Выбранный ряд обоснуйте.

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

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

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

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

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

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

- 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ и CH_3COCH_3
- 2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$ и $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$
- 3) CH_3CHO и $\text{CH}_2\text{ICH}_2\text{CHO}$.

м) Расположите в ряд по уменьшению электрофильной активности карбонильной группы соединения: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CHO}$; CH_3COCH_3 ; $\text{CH}_3\text{CHClCHO}$.

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

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

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

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

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

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

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

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

- 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ и $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$
- 2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$ и $\text{CH}_2\text{ICH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$
- 3) CH_3CHO и $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ICH}_2\text{CHO}$.

х) В какой последовательности возрастает активность карбонильной группы у нижеприведенных соединений в реакциях нуклеофильного присоединения: 1) *m*-нитробензальдегид; 2) бензальдегид; 3) *m*-метоксибензальдегид; 4) *n*-аминобензальдегид? Выбранный ряд обоснуйте.

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

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

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

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

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

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

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

Задачи на установление строения

Задача 9.6

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

б) Установите строение вещества состава C_4H_8O , которое реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, C_2H_5OH (H^+) и гидразином, при восстановлении образует спирт, межмолекулярная дегидратация которого приводит к образованию дибутилового эфира. Приведите схемы всех реакций, назовите полученные соединения

в)

Определите строение вещества состава C_8H_8O , если известно, что оно реагирует с фенилгидразином, гидроксиламином, но не подвергается бензоиновой конденсации, а при окислении хромовой смесью образует кислоту состава $C_7H_6O_2$.

г) При гидратации алкина было получено соединение состава C_3H_6O , которое в присутствии водного раствора щелочи образует продукт состава $C_6H_{12}O_2$, которое при нагревании превращается в непредельное кислородсодержащее соединение $C_6H_{10}O$, вступающее в реакцию с фенилгидразином. Определите строение исходного соединения. Приведите схемы реакций.

д) Установите строение соединения состава C_7H_6O , которое образует оксим, окисляется аммиачным раствором оксида серебра, а под воздействием концентрированного раствора KOH превращается в два вещества состава C_7H_8O и $C_7H_6O_2$.

е) Реактив Гриньяра состава C_3H_7MgCl при взаимодействии с соединением C_2H_4O дает продукт, окисление которого приводит к образованию карбонильного соединения. При добавлении к реакционной массе раствора щелочи и последующем нагревании образуется вещество – 3-этил-4-метил-3-гептен-2-он. Определите строение исходного соединения. Приведите схемы реакций.

ж) Определите строение вещества состава C_8H_8O , которое дает производное с $C_6H_5NHNH_2$ и $NaHSO_3$, вступает в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра, а при окислении образует терефталевую кислоту.

з) Напишите структурную формулу соединения состава $C_9H_{10}O$, которое реагирует с гидроксиламином, дает реакцию серебряного зеркала, а при окислении превращается в вещество состава $C_8H_6O_4$. При нитровании исследуемого соединения получается лишь один изомер. Приведите схемы реакций.

и) В результате последовательных реакций дегидратации и гидратации соединения состава $C_4H_{10}O$ образуется продукт, окисление которого приводит к образованию соединения состава C_4H_8O , которое реагирует с гидросиламином, но не вступает в реакцию серебряного зеркала. Определите структурную формулу исходного вещества и приведите уравнения реакций.

к) Определите строение соединения состава $C_6H_{12}O$, которое образует гидросульфитное соединение, вступает в реакцию с метилмагниййодидом, образуя продукт, который при добавлении серной кислоты и нагревании превращается в непредельное соединение состава C_7H_{14} . При окислении последнего образуется ацетон и метилэтилкетон.

л) Установите строение вещества состава C_4H_8O , оно реагирует с фенилгидразином, $NaHSO_3$ и при нагревании с $Cu(OH)_2$. Гидрирование исходного соединения приводит к образованию спирта, межмолекулярная дегидратация которого приводит к образованию диизобутилового эфира. Приведите схемы всех реакций, назовите полученные соединения.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ц) Какое из перечисленных веществ, являясь продуктом гидратации ацетиленового соединения, вступает в реакцию серебряного зеркала: а) пропан; б) пропаналь; в) муравьиный альдегид; г) уксусная кислота, д) ацетальдегид.

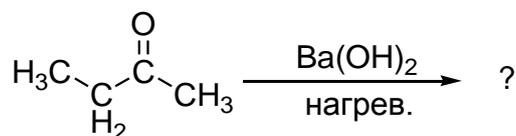
ч) Напишите структурную формулу соединения состава C_8H_8O , если известно, что оно реагирует с гидросиламином и фенилгидразином, а при окислении образует изофталевую кислоту.

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

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

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

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



Задачи повышенной сложности

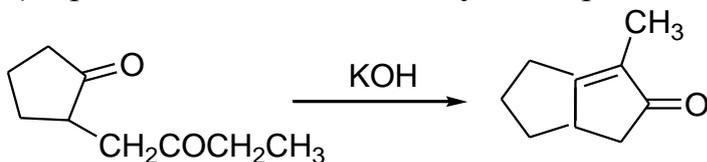
Задача 9.7.

а) В промышленности метилизобутилкетон, используемый как растворитель, получают в результате конденсации, катализируемой основанием, широко известного как в лаборатории, так и в промышленности карбонильного соединения. При дегидратации продукта конденсации в кислой среде образуется непредельное соединение. Далее, при гидрировании полученного соединения на металлическом катализаторе образуется метилизобутилкетон. Определите, какое строение имел исходный реагент. Напишите схему реакций.

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

HOOC-COOH и левулиновая кислота $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Предположите структуру для цитраля.

в) Приведите механизм следующей реакции:



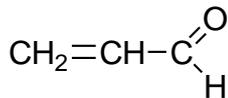
г) Соединение состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ взаимодействует с цианистым водородом, этиленгликолем, гидроксиламином и фенилгидразином; при восстановлении дает 3-метилпентанол-2; в щелочной среде конденсируется само с собой. Напишите структурную формулу этого соединения и уравнения перечисленных реакций.

Ответы на раздел «Альдегиды и кетоны»

Задача 9.1.

а) Ответ:

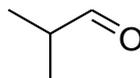
1)



Систематическая номенклатура: Пропеналь;

Рациональная номенклатура: Пропеновый альдегид

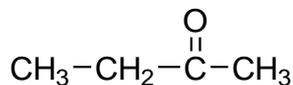
2)



Систематическая номенклатура: 2-метилпропаналь;

Рациональная номенклатура: Изобутиловый альдегид

3)



Систематическая номенклатура: 2-Бутанон;

Рациональная номенклатура: Метилэтилкетон;

б)

1) 2-бутеналь;

2) 3-бутен-2-он;

в)

1) 3-формилбензолсульфо кислота;

2) *m*-толилфенилкетон;

3) 4-нитробензальдегид

3) 2-метил-3-бутеналь

г)

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

д)

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

е)

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

ж)

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

з)

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

и)

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

к)

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

л)

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

м)

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

н)

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

о)

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

п)

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

р)

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

с)

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

т)

- 1) 2-бутеналь;

у)

- 1) 2-(3-нитрофенил)ацетальдегид;

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

- 2) 3-хлор-4-этилбензальдегид;
3) 1-пентин-3-он

ф)

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

х)

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

ц)

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

ч)

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

ш)

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

щ)

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

э)

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

ю)

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

Задача 9.2.

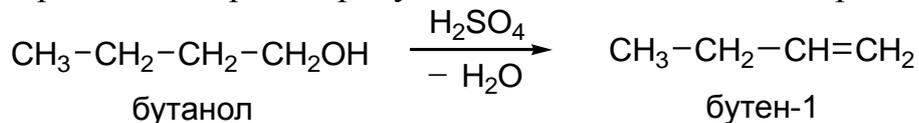
а)

Ответ:

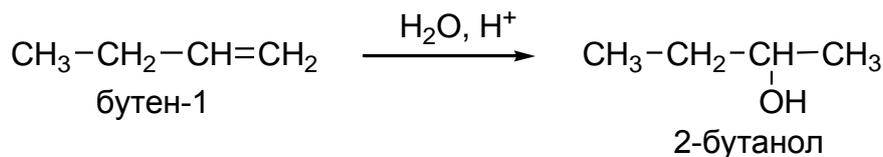
Для получения заданного кетона из спирта можно использовать несколько способов. Например:

Способ 1:

а) Дегидратация спирта в присутствии водоотнимающего реагента:

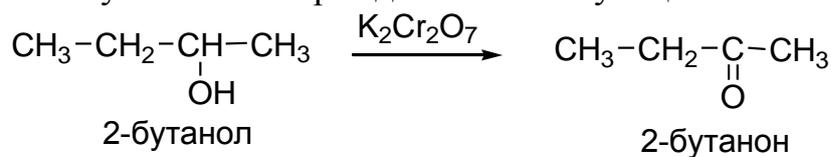


б). Последующая гидратация алкена в присутствии протонной кислоты:

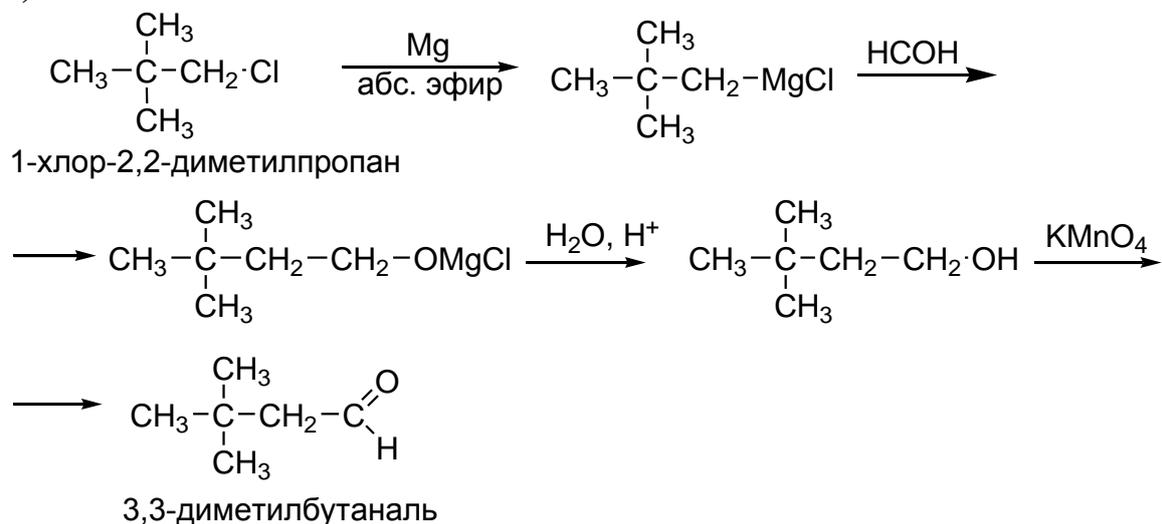


Способ 2:

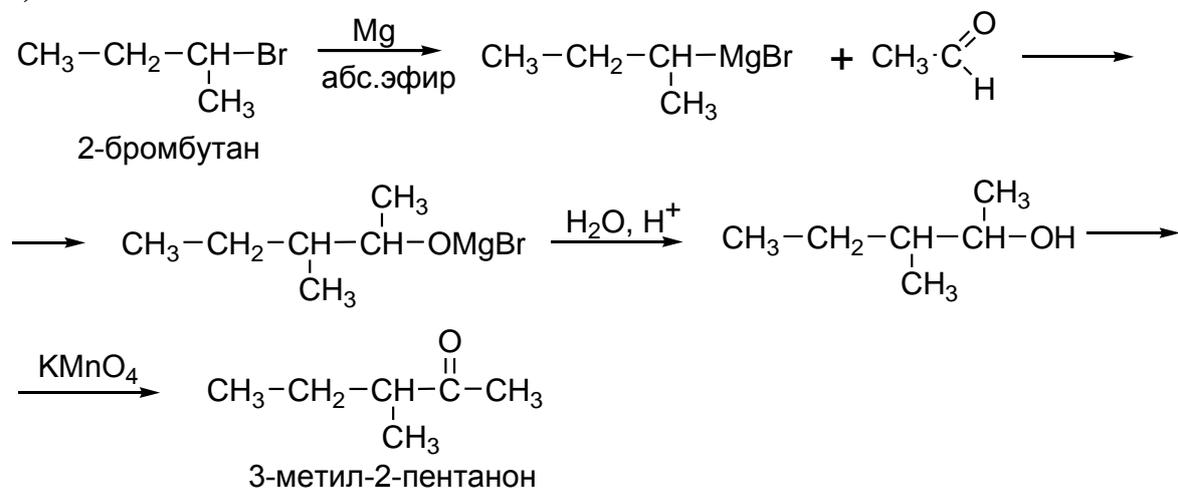
Окисление полученного спирта до соответствующего кетона:



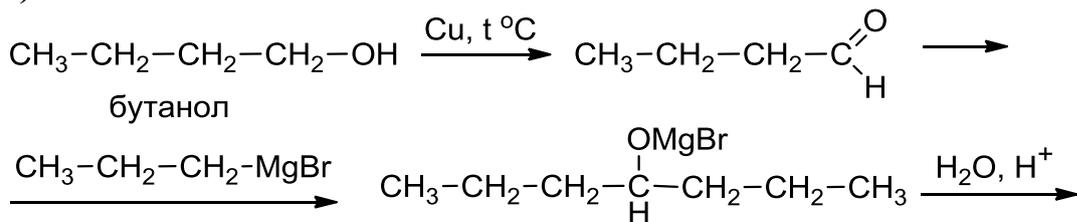
б)

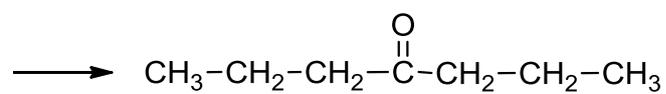
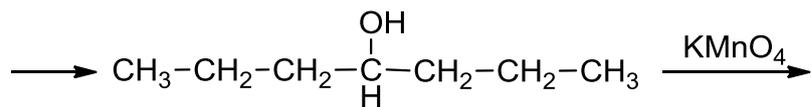


в)



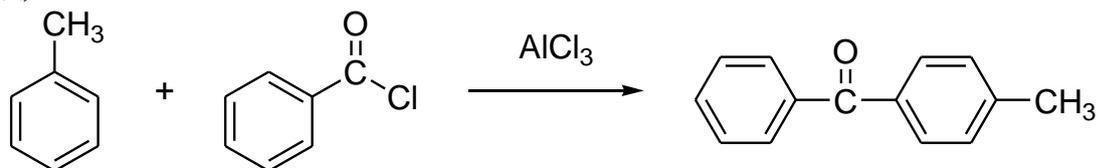
г)





4-гептанон

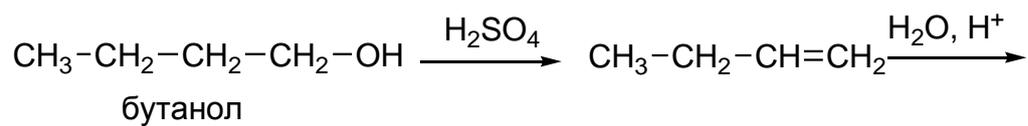
д)



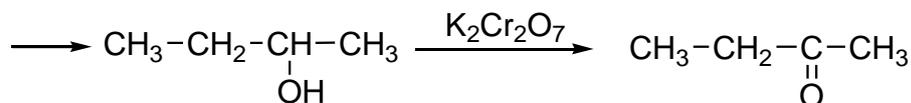
толуол

фенил(*p*-толил)метанон

е)

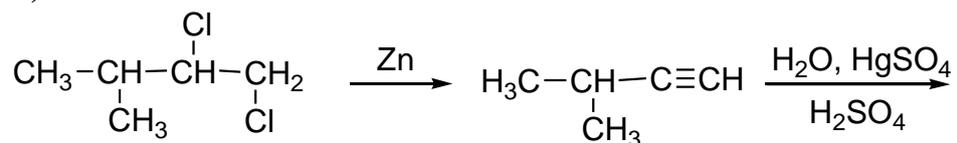


бутанол

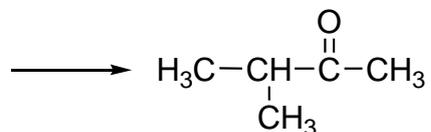


2-бутанон

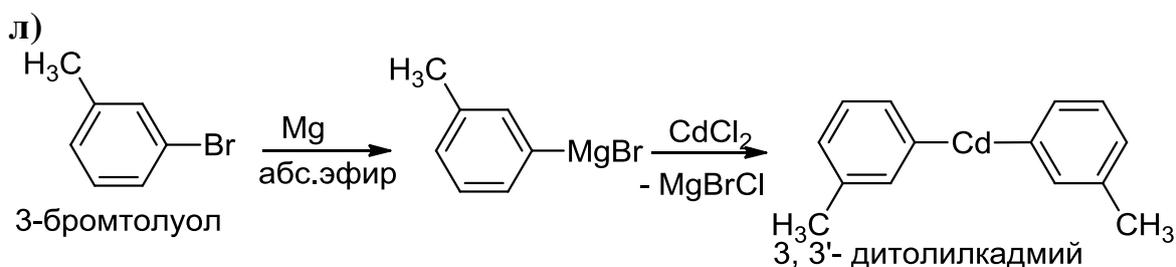
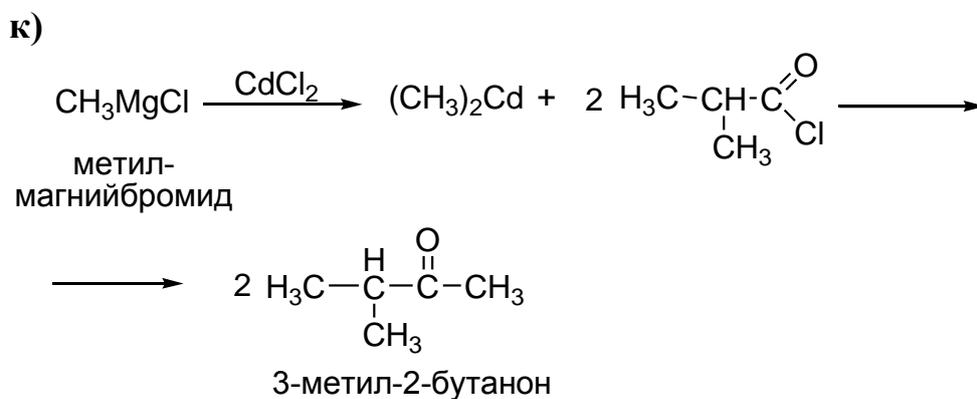
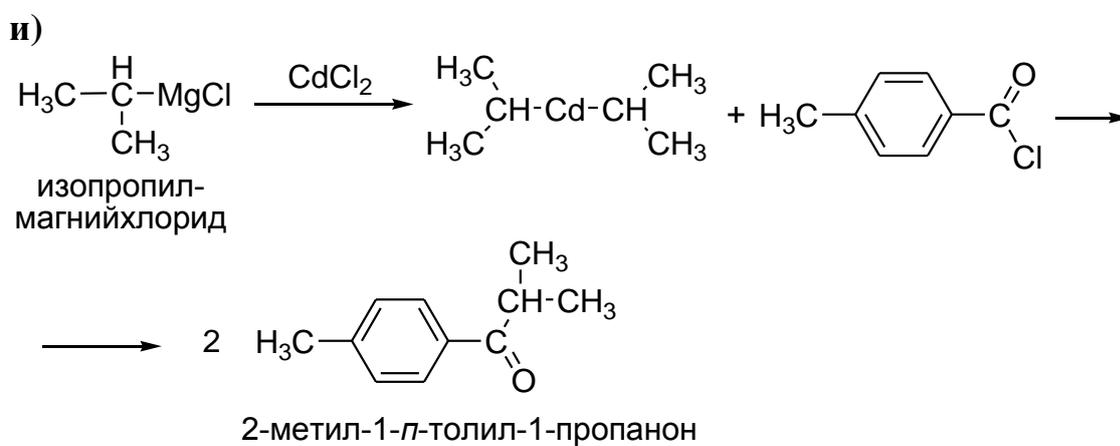
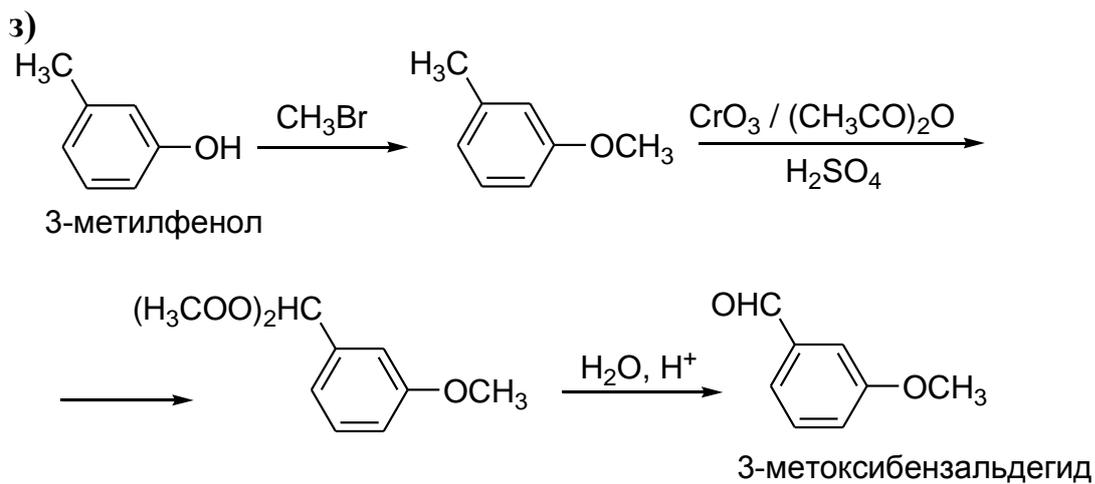
ж)

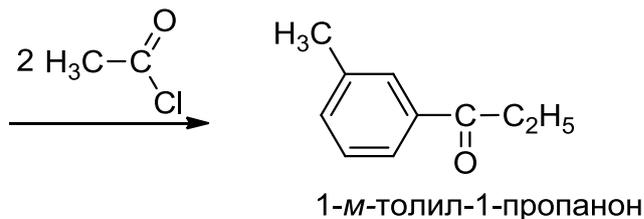


3-метил-1,2-дихлорбутан

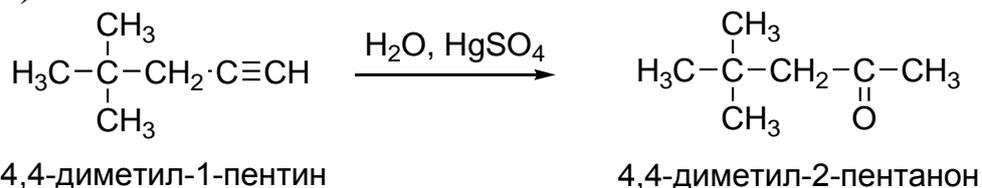


3-метил-2-бутанон

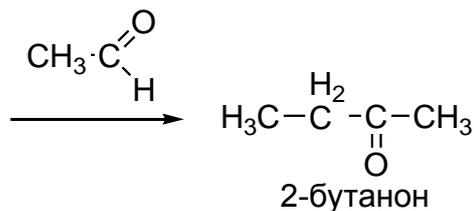
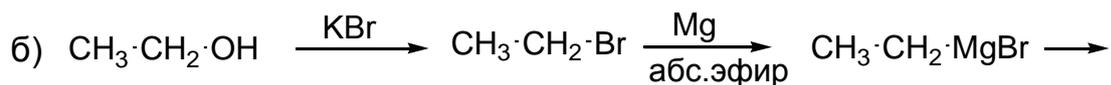
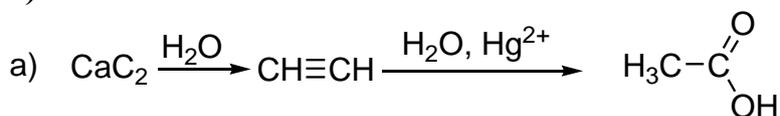




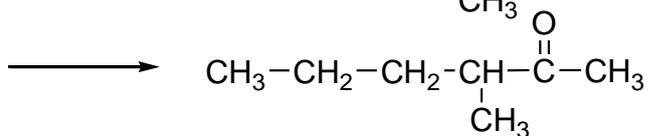
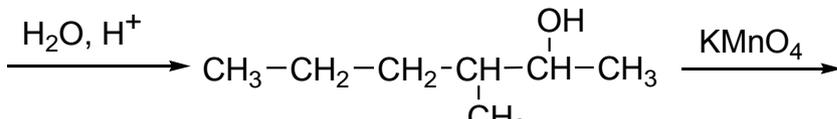
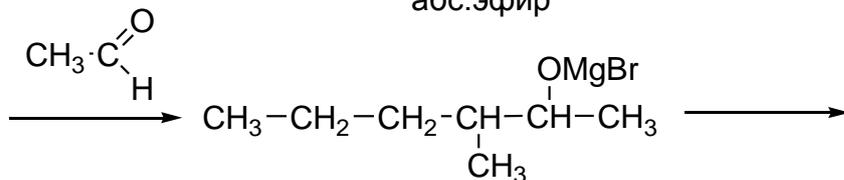
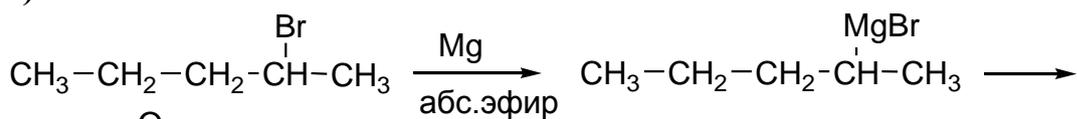
м)



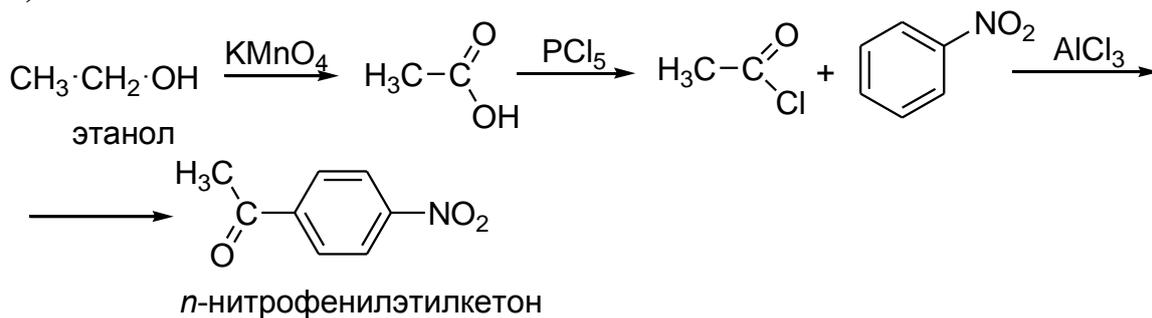
н)



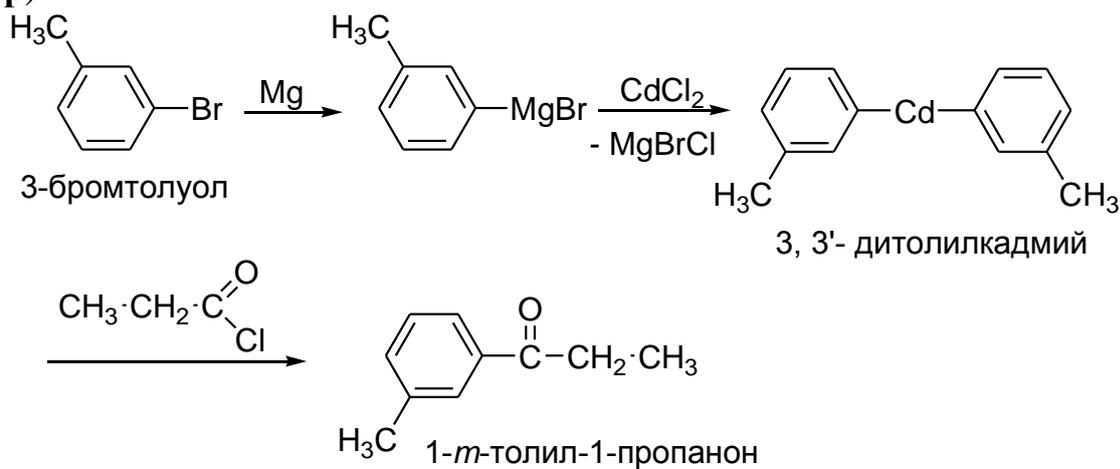
о)



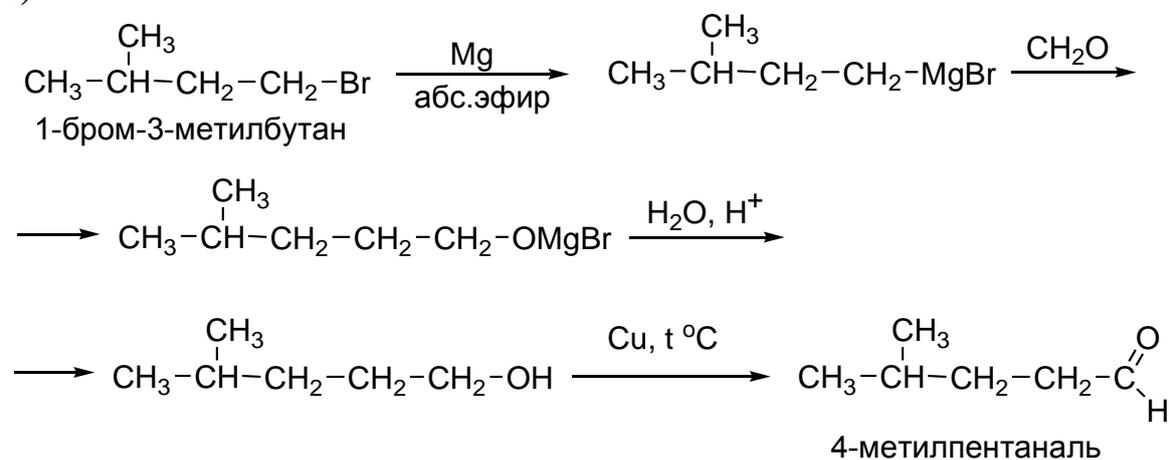
п)



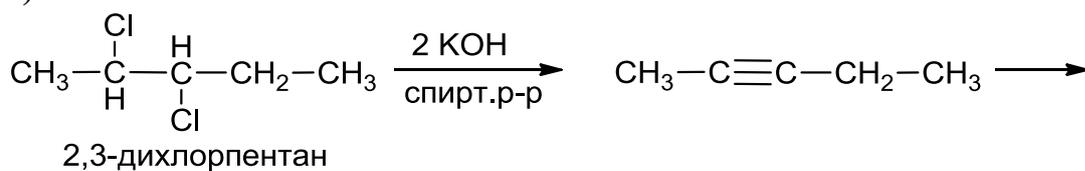
р)

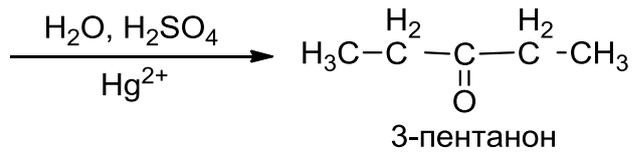


с)

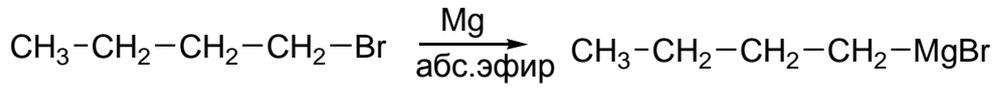


т)

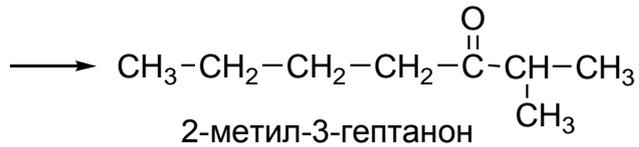
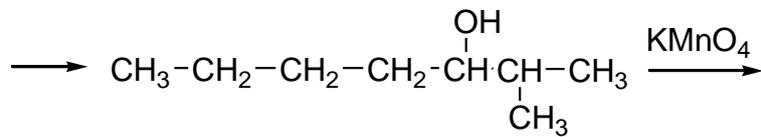
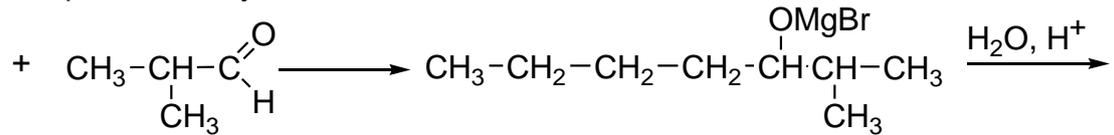




у)

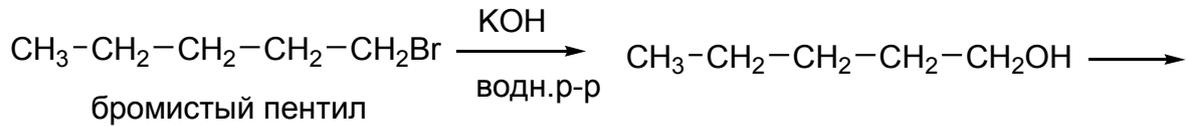


бромистый бутил

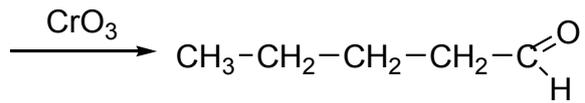


ф)

1)

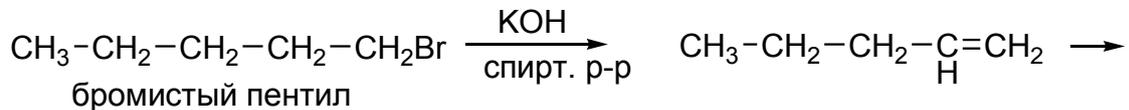


бромистый пентил

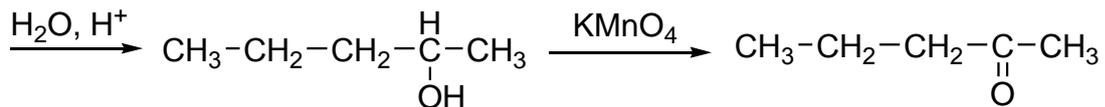


пентаналь

2)

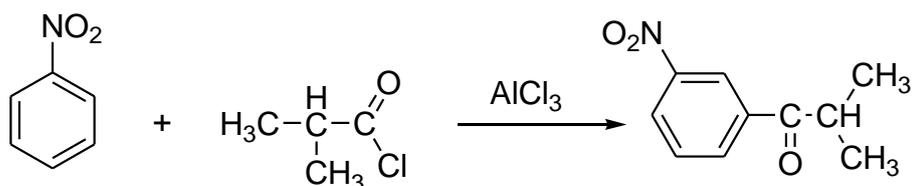


бромистый пентил



2-пентанон

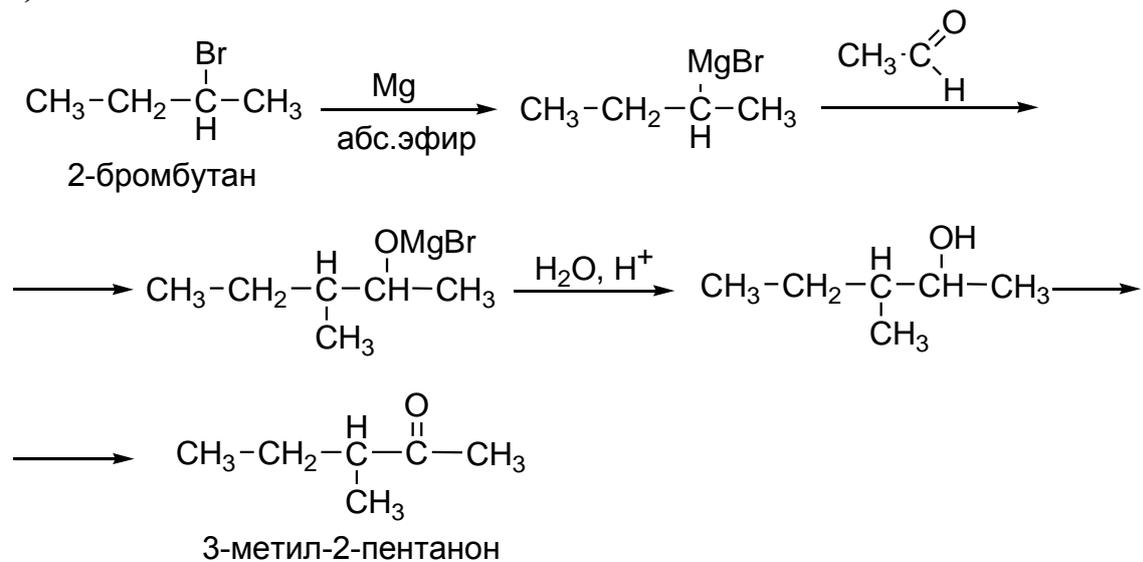
х)



нитробензол

2-метил-1-(3-нитрофенил)-
1-пропанон

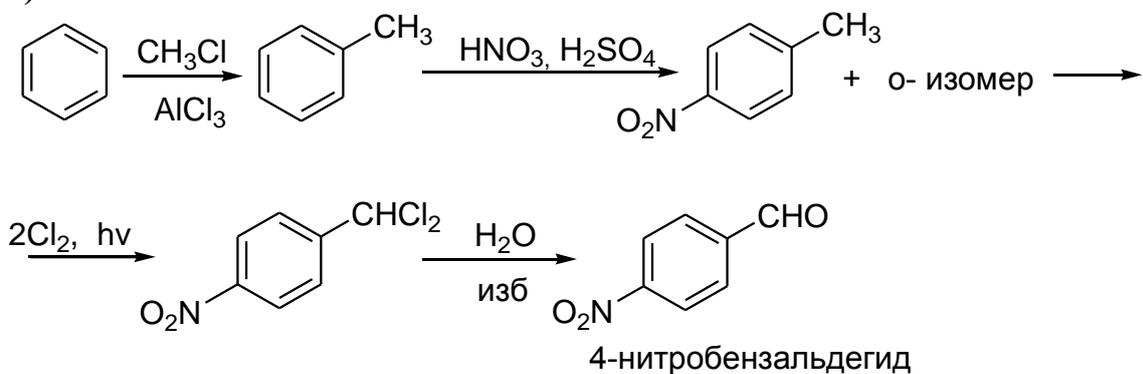
ц)



2-бромбутан

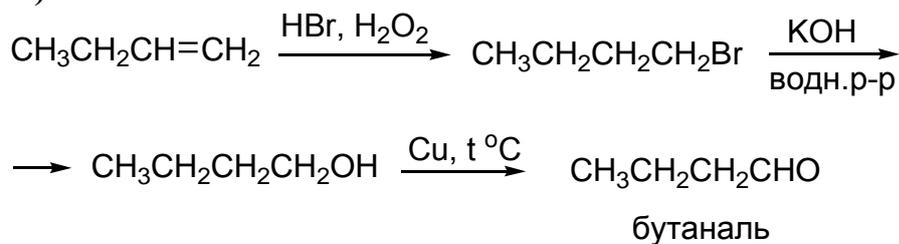
3-метил-2-пентанон

ч)



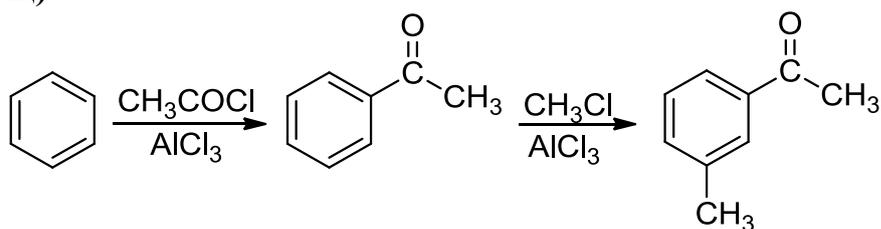
4-нитробензальдегид

ш)

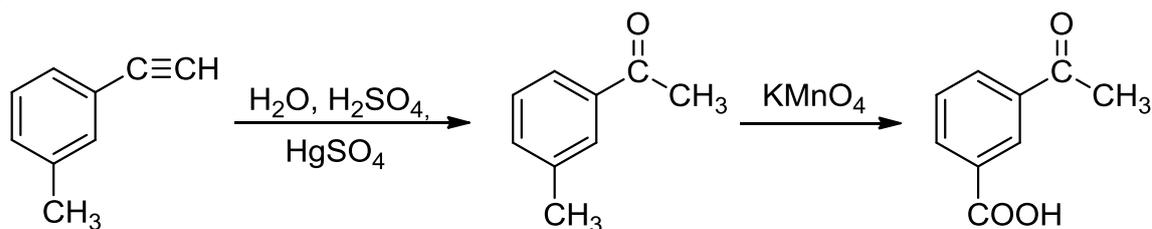


бутаналь

ш)



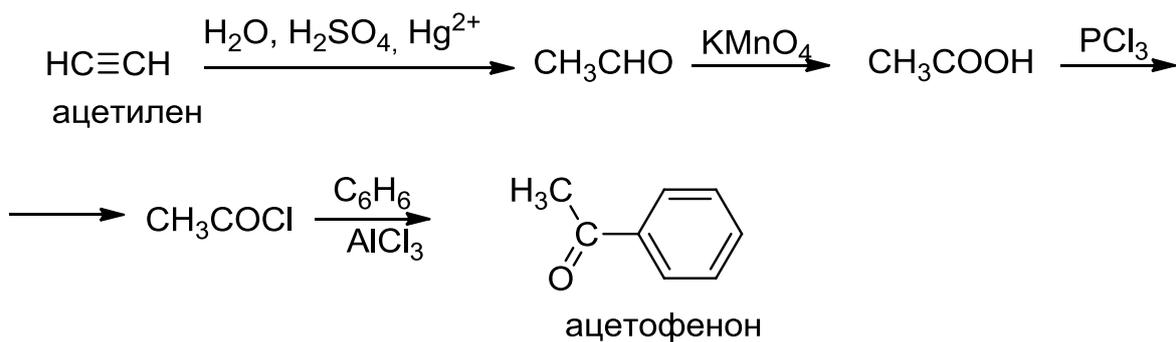
э)



3-метилфенилацетилен

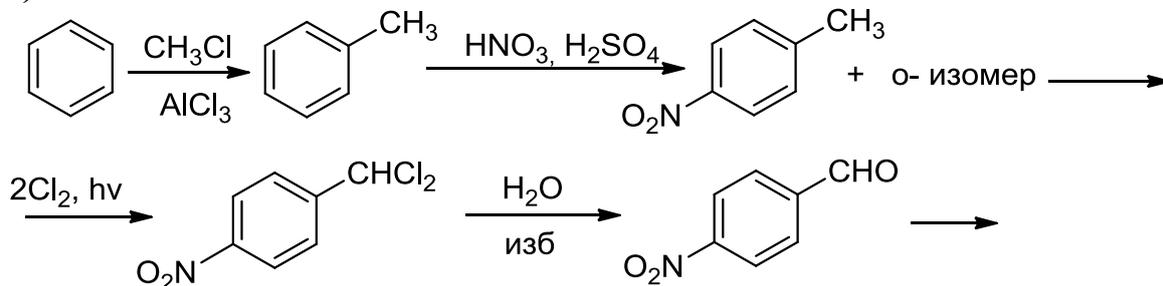
3-ацетилбензойная
кислота

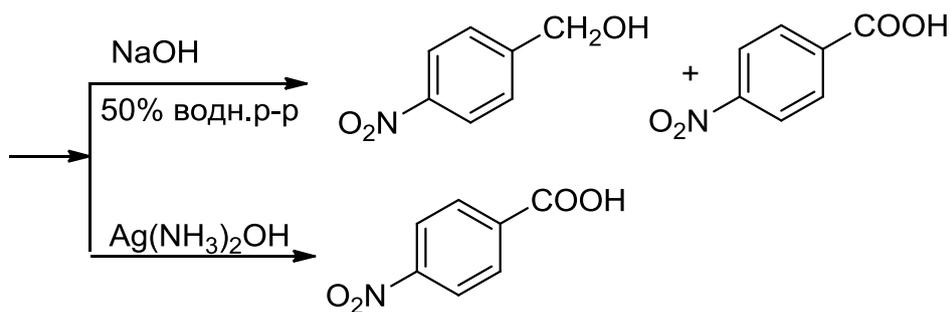
ю)



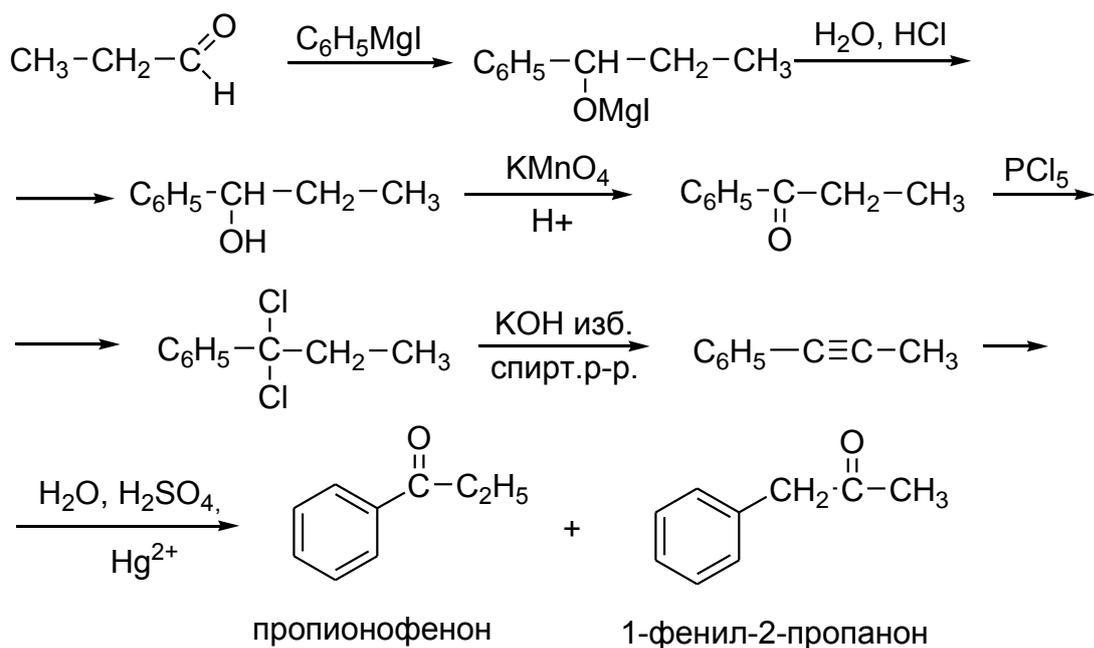
Задача 9.3.

а)

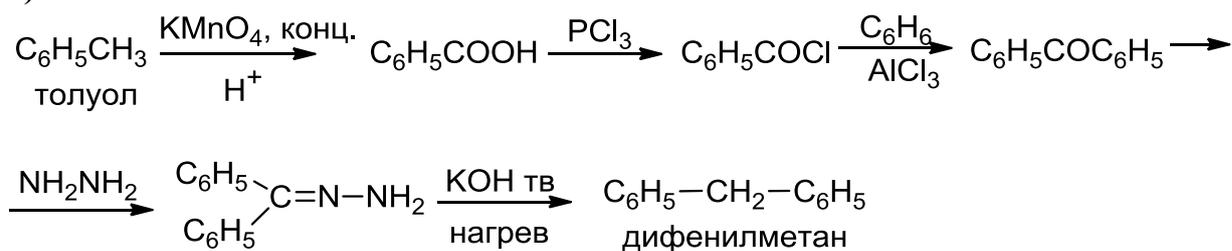




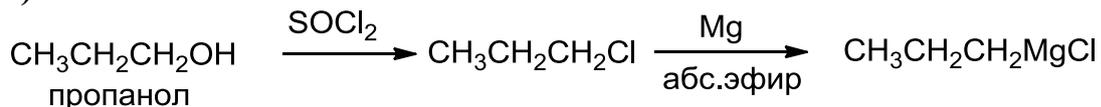
б)

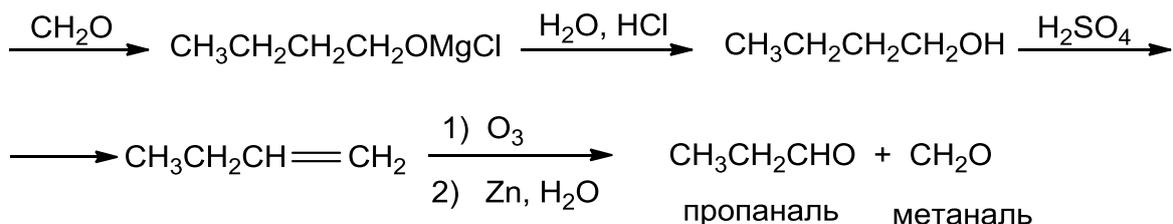


в)

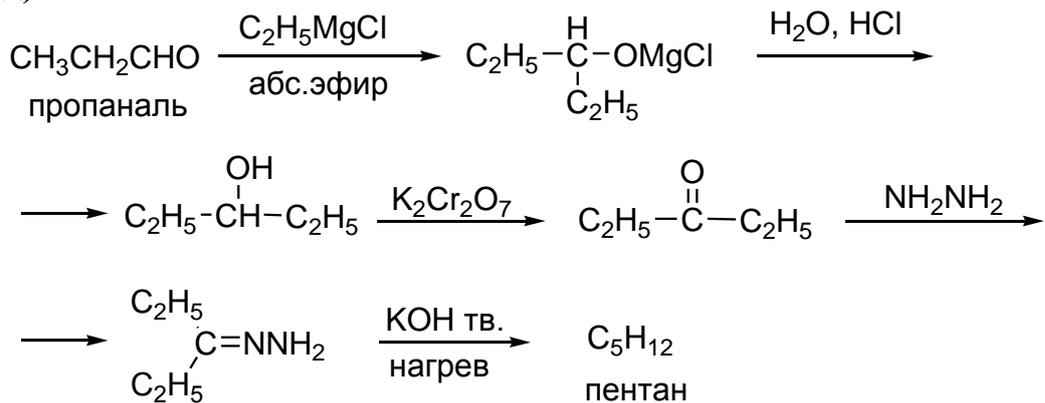


г)

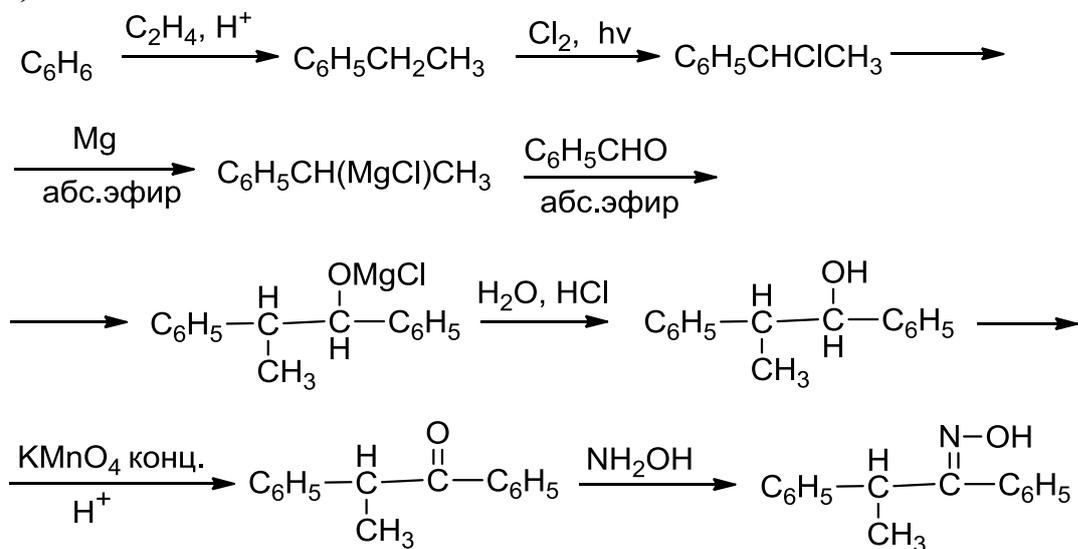




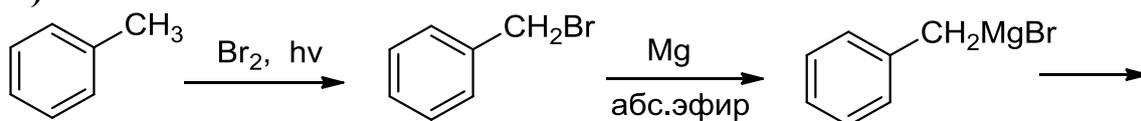
д)

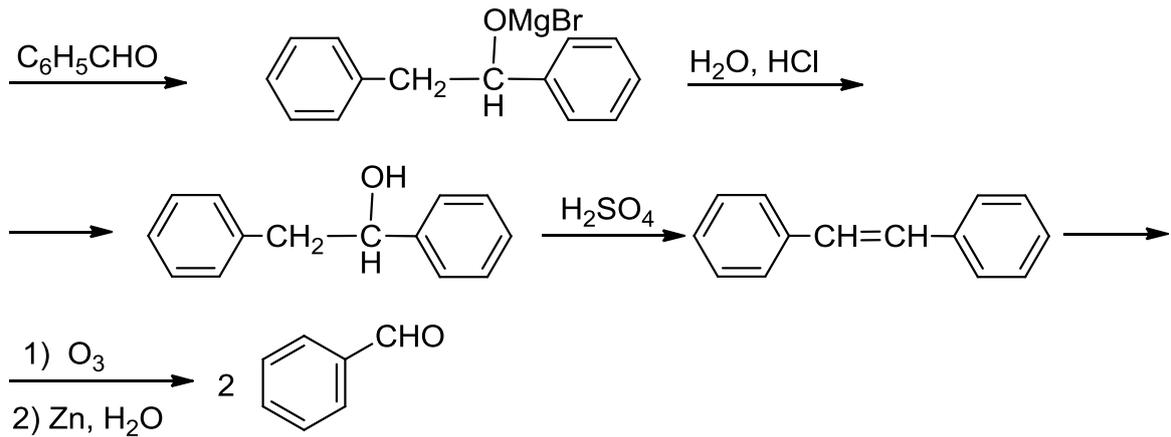


е)

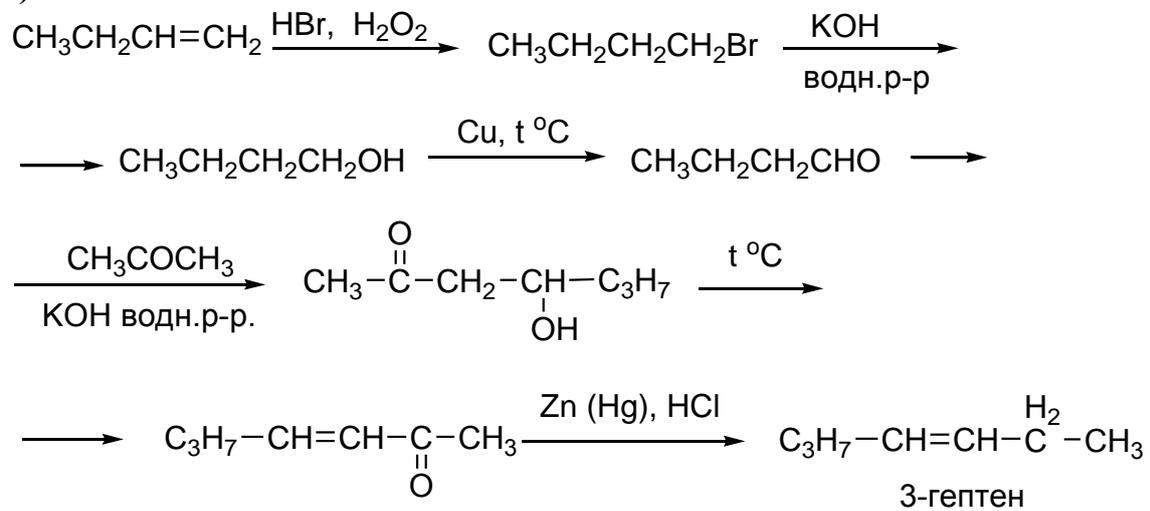


ж)

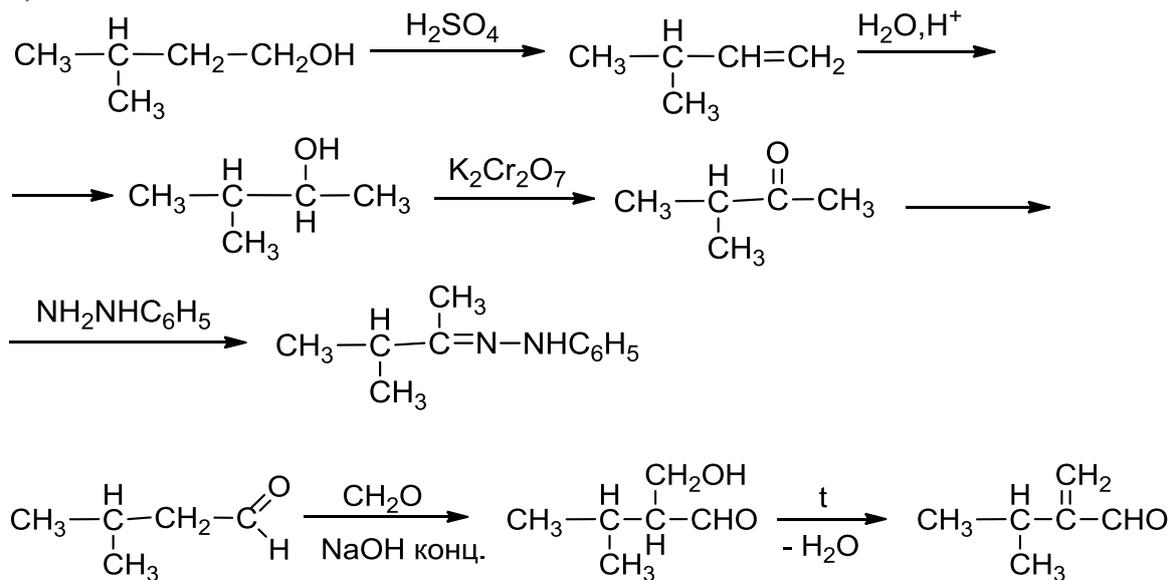




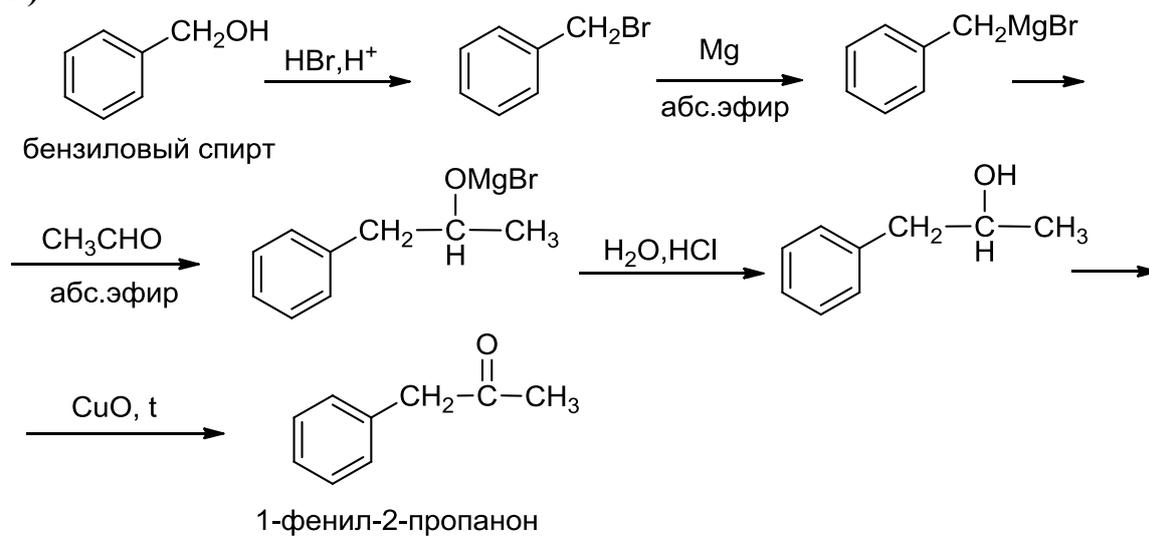
3)



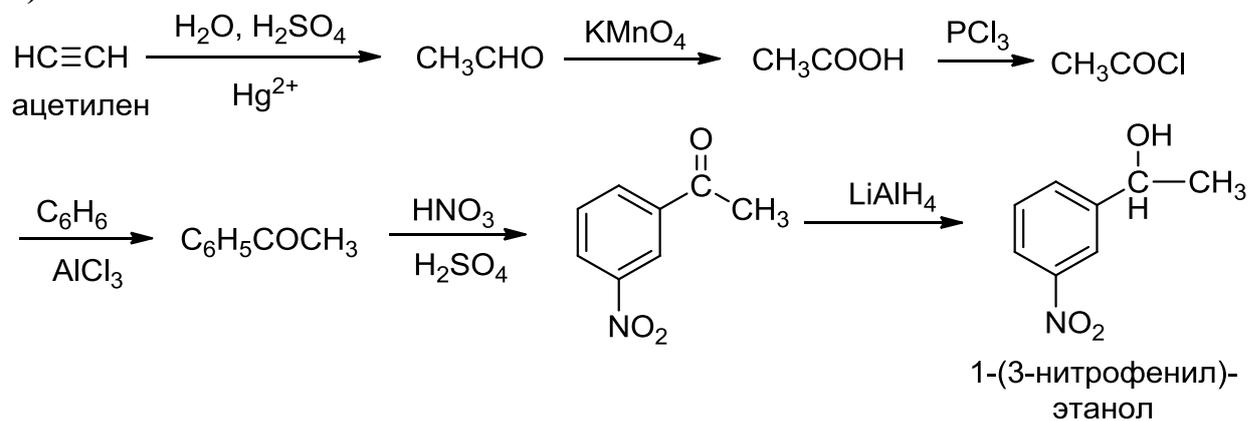
и)



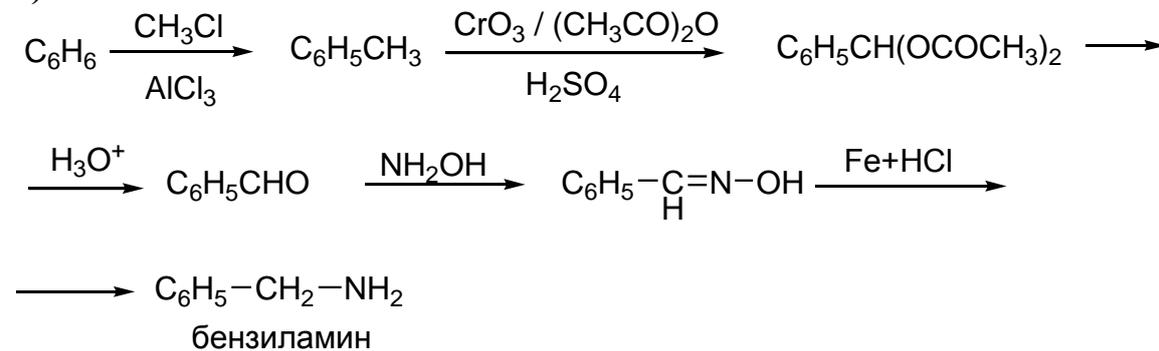
к)



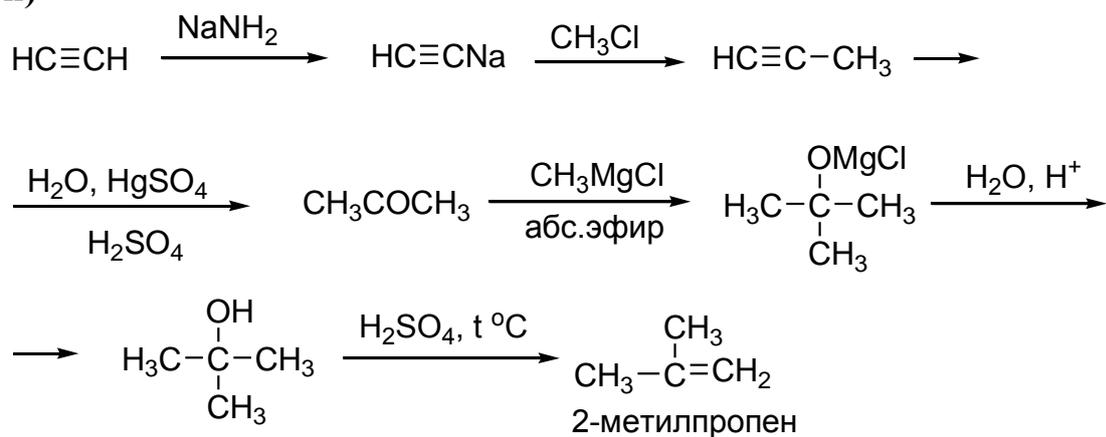
л)



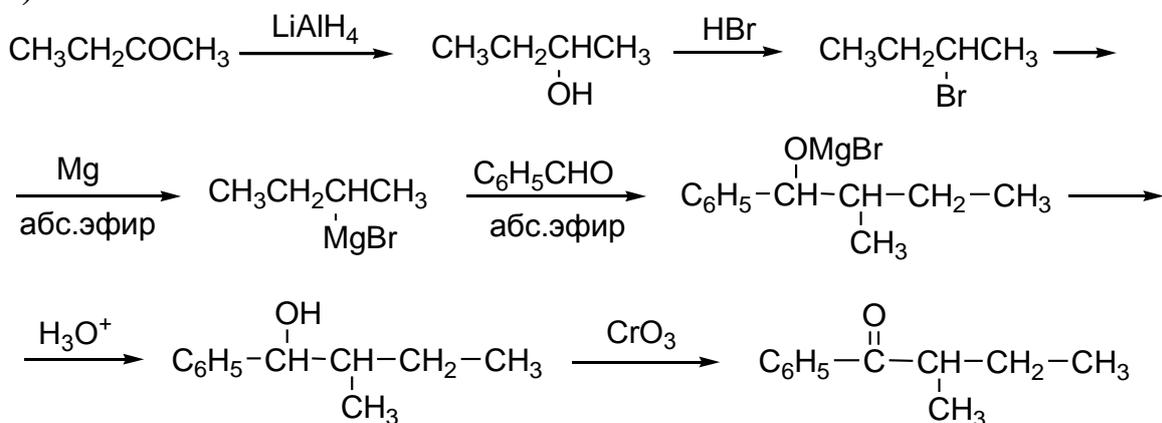
м)



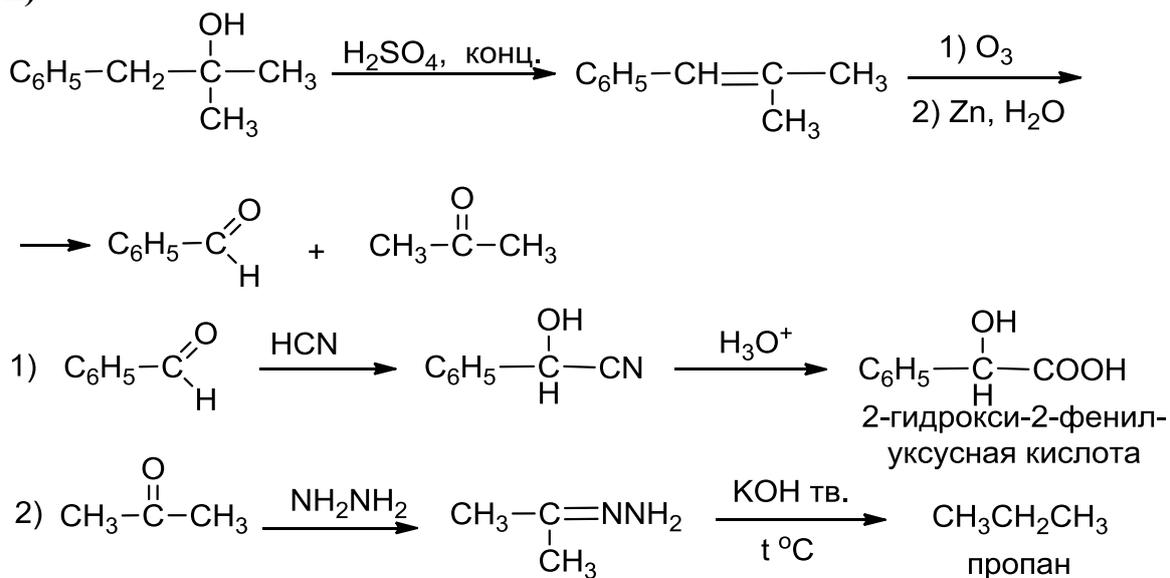
н)



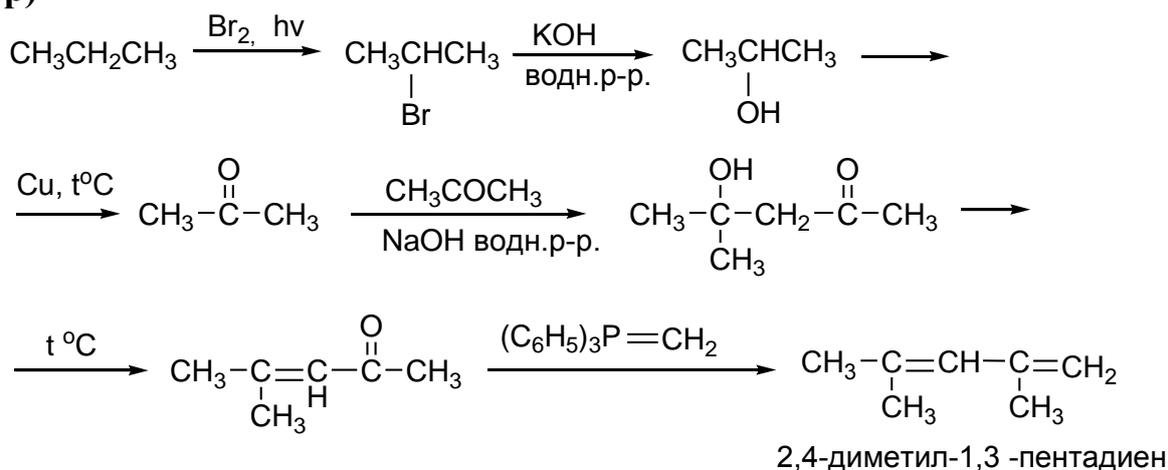
о)



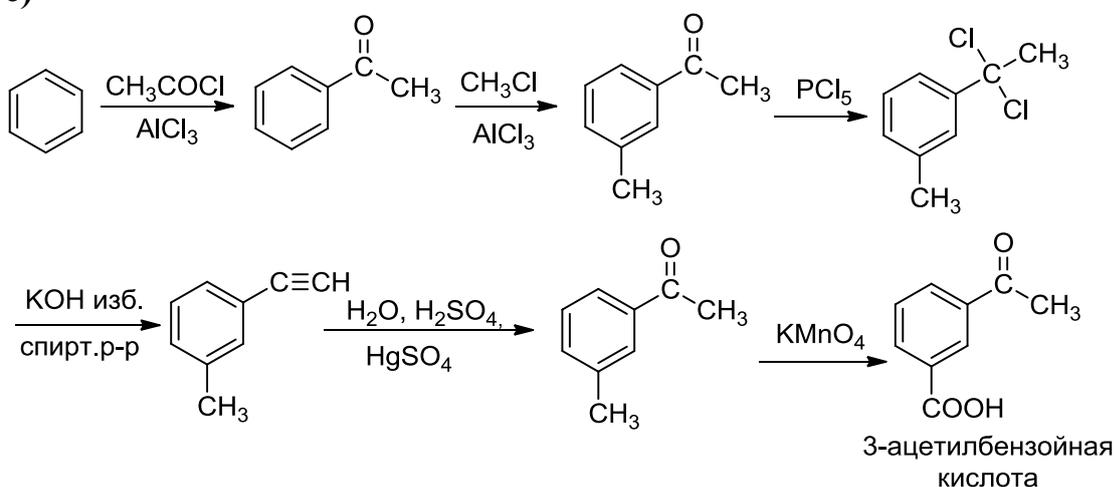
п)



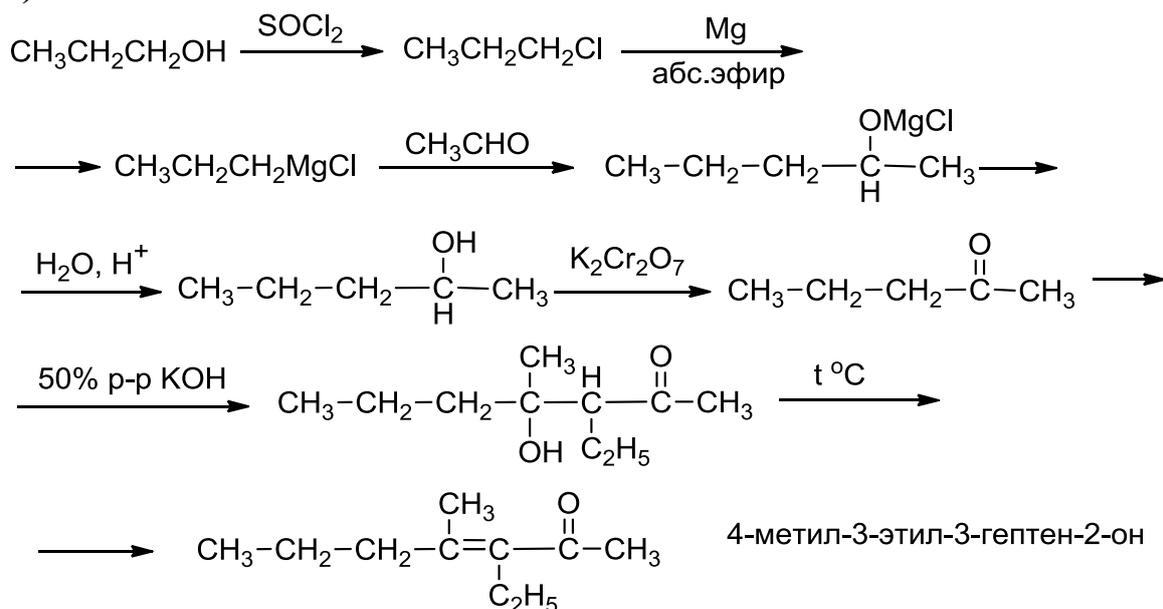
p)



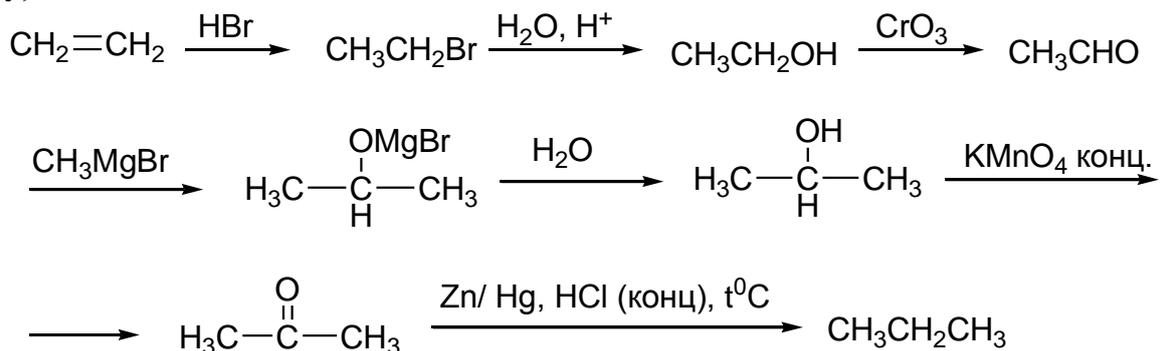
c)



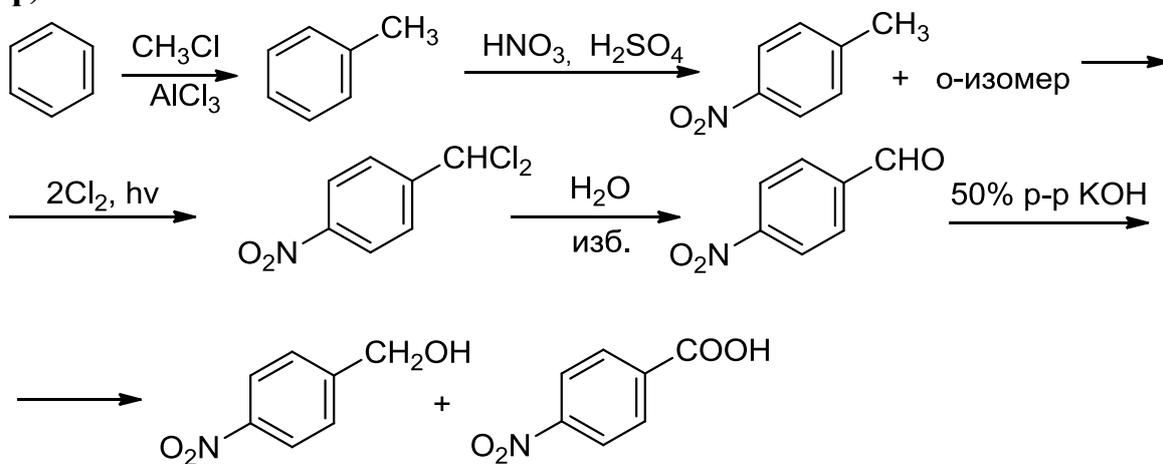
т)



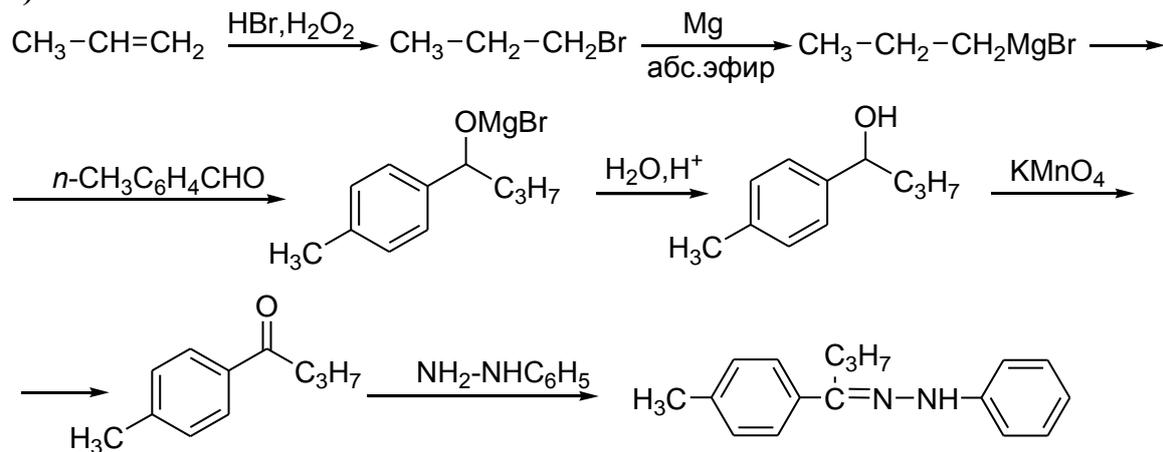
y)



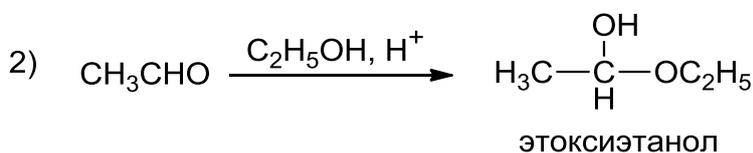
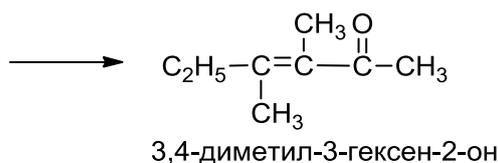
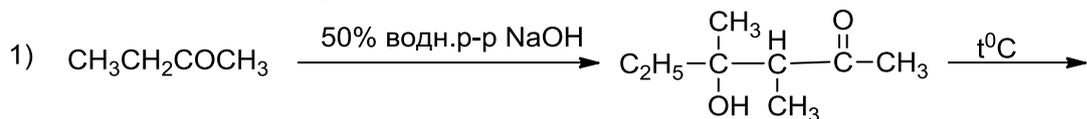
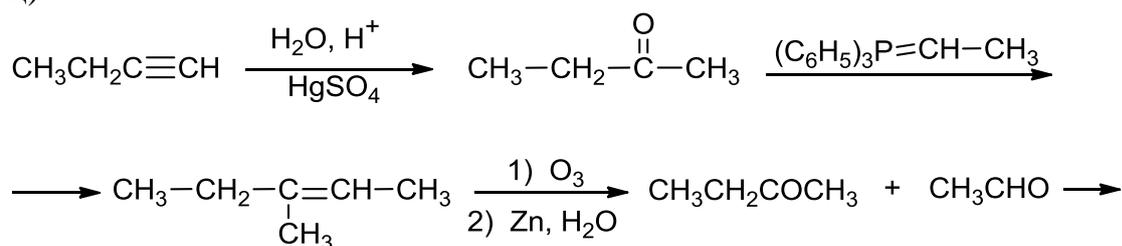
ф)



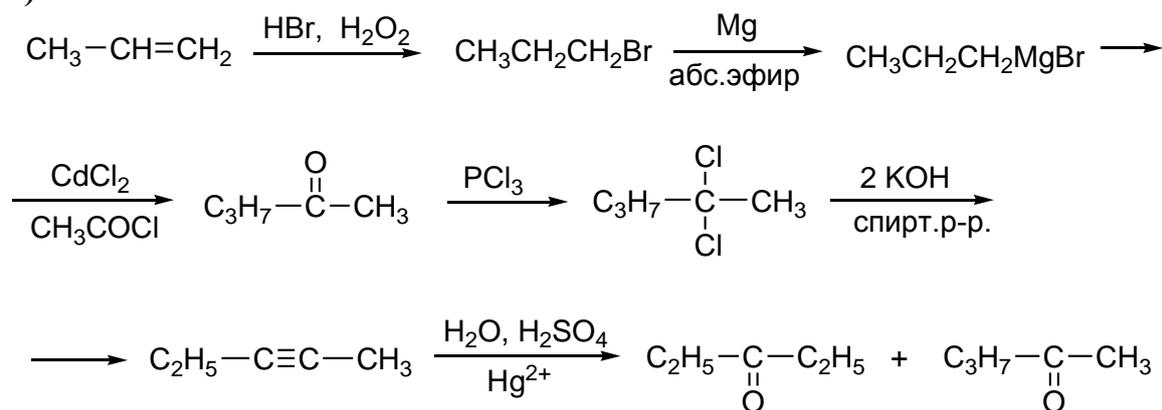
x)



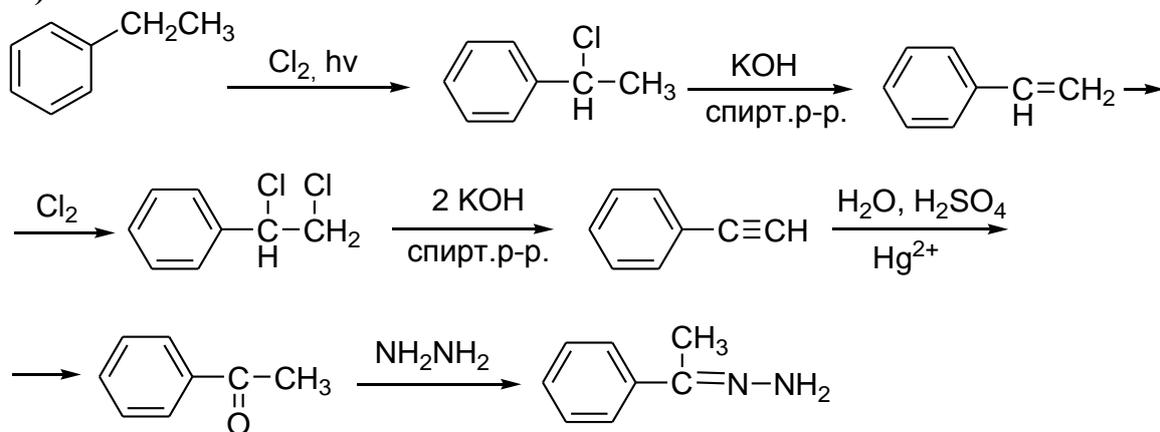
ц)



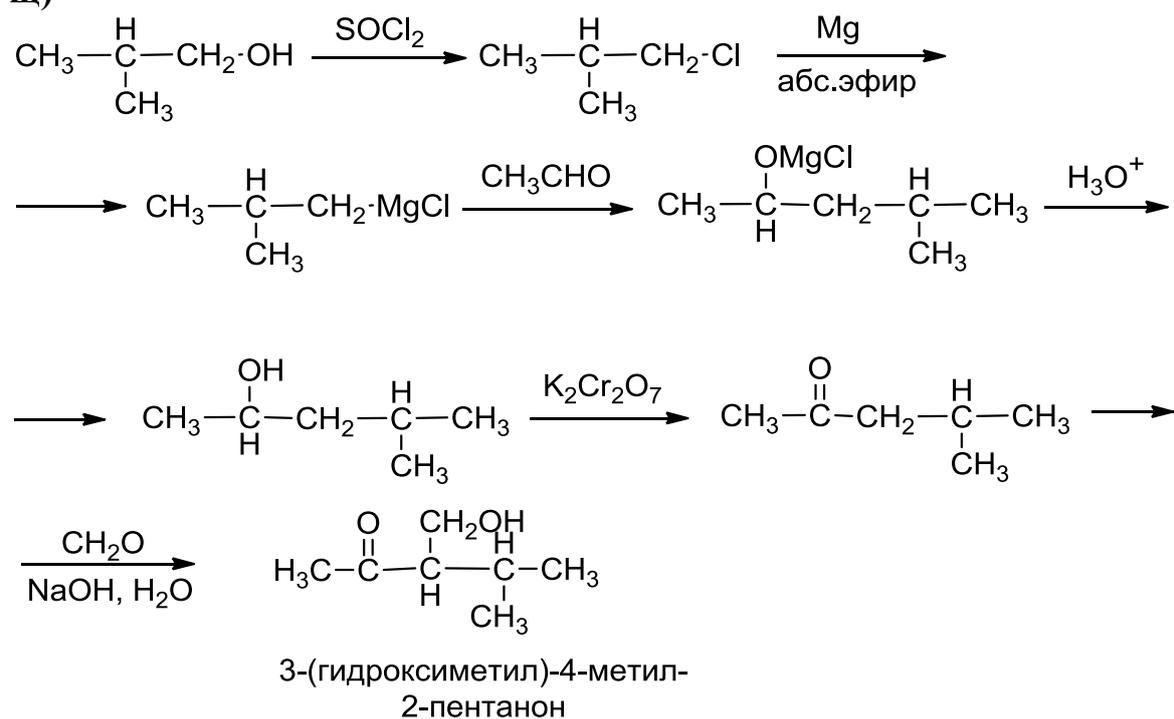
ч)



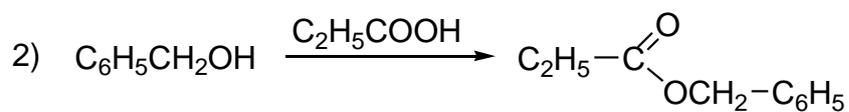
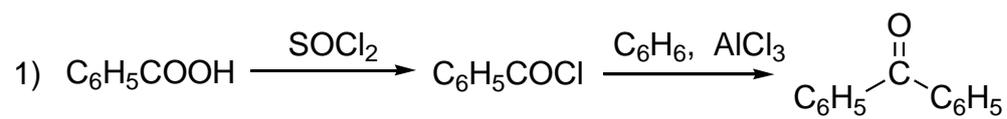
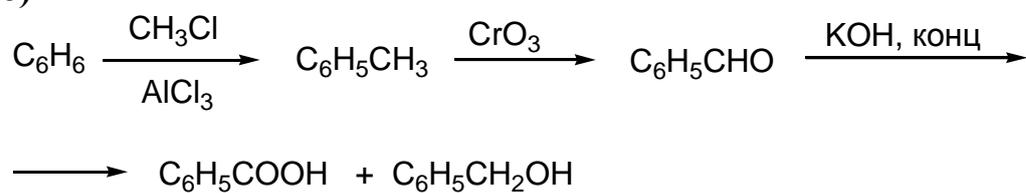
ш)



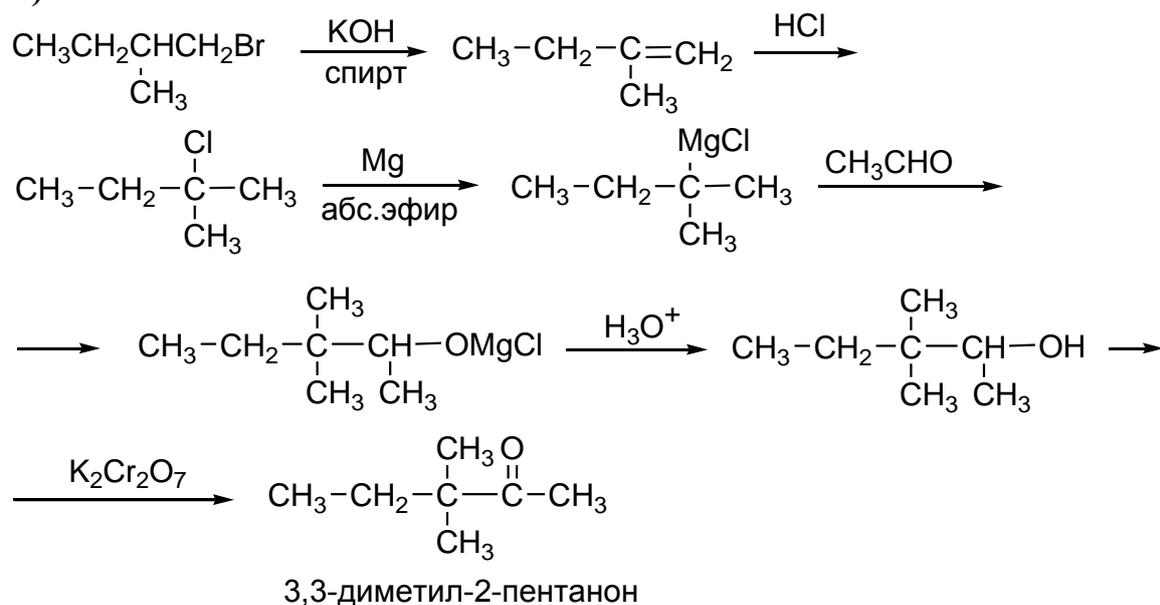
ш)



э)



ю)



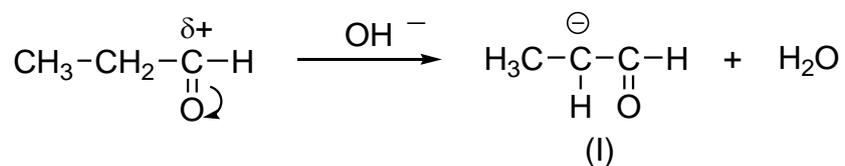
Задача 9.4.

а)

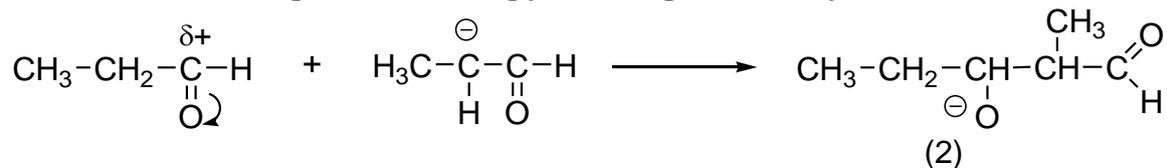
Ответ:

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

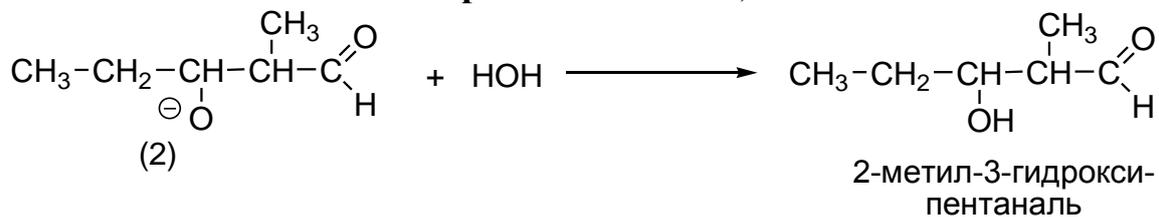
1. Катализируемая основанием реакция начинается с атаки СН-кислотного центра и образования карбаниона и молекулы воды:



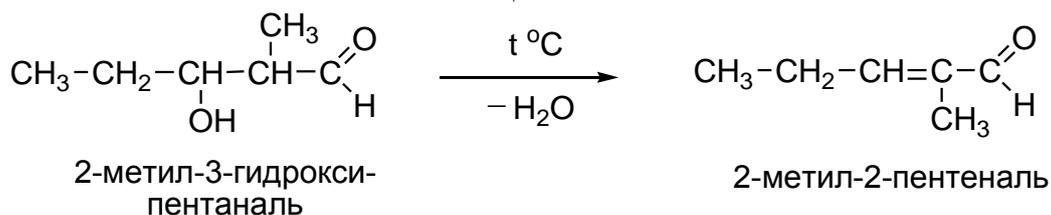
2. Карбанион (I) выступает в роли нуклеофильного реагента по отношению к карбонильной группе второй молекулы альдегида:



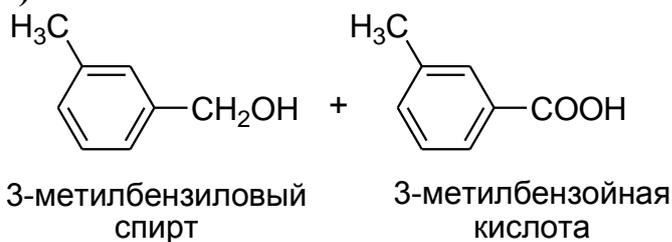
3. Алкоксид-ион (2) является сильным основанием и взаимодействует со слабой кислотой H_2O с образованием альдоля (**2-метил-3-гидроксипентаналь**):



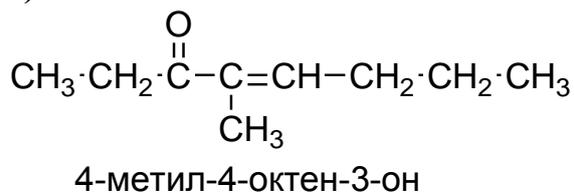
4. При нагревании происходит процесс внутримолекулярной дегидратации:



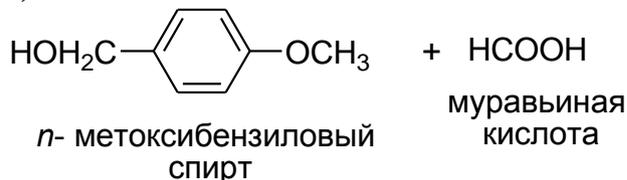
б)



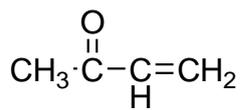
в)



г)

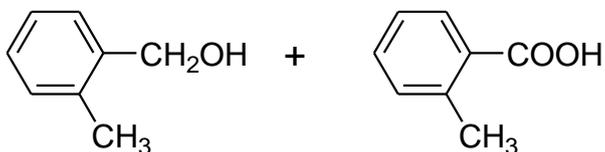


д)



3-бутен-2-он

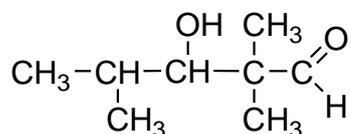
е)



m-метилбензиловый спирт

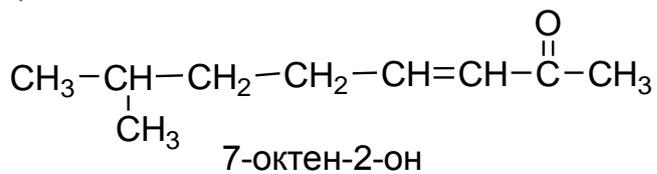
m-метилбензойная кислота

ж)

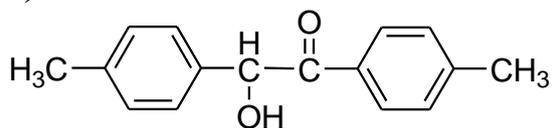


2,2-диметил-3-гидроксипентаналь

з)

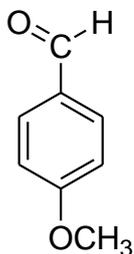


и)



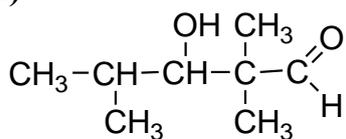
2-гидрокси-1,2-ди-*n*-толилэтанон

к)

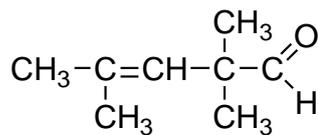


4-метоксибензальдегид

л)

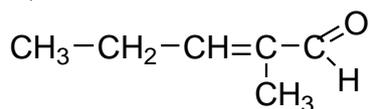


3-гидрокси-2,2,4-триметил-
пентаналь



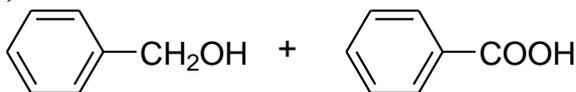
2,2,4-триметил-
3-пентеналь

м)



2-метил-2-пентеналь

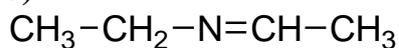
н)



бензиловый
спирт

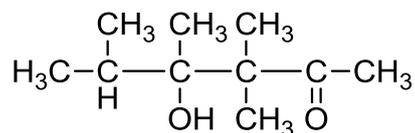
бензойная
кислота

о)



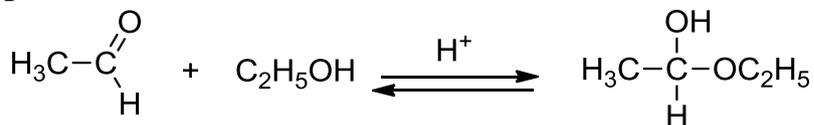
N-этилиденэтанамиин

п)

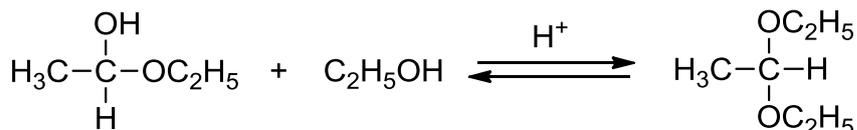


4-гидрокси-3,3,4,5-тетраметил-2-гексанон

р)

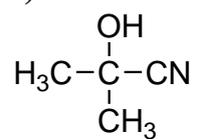


полуацеталь



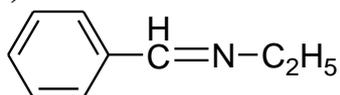
ацеталь

с)



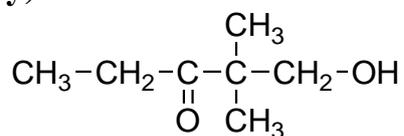
циангидрин

г)



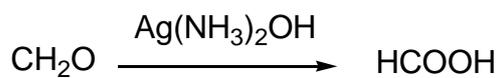
N-бензилиденэтанамин

у)



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

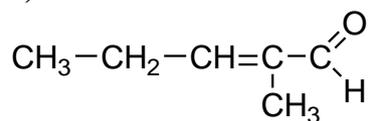
ф)



муравьиный
альдегид

муравьиная
кислота

х)



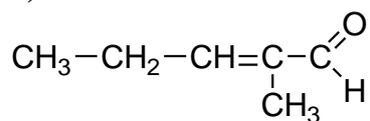
2-метил-2-пентеналь

ц)



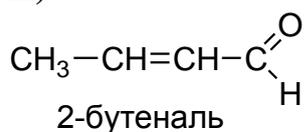
формальдегид метановая
кислота

ч)

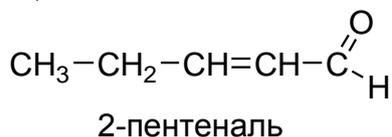


2-метил-2-пентеналь

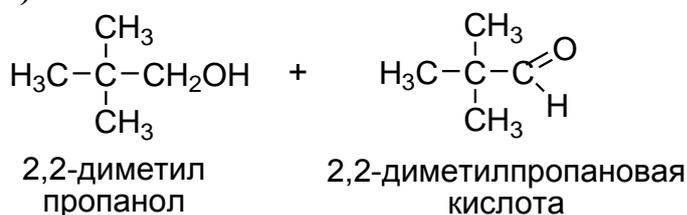
ш)



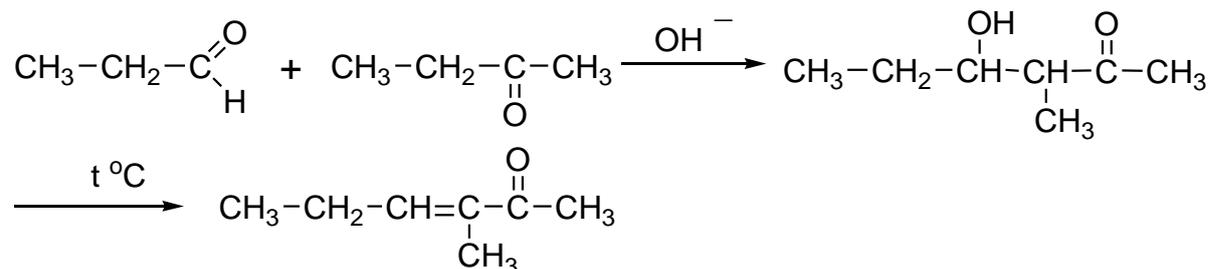
щ)



э)



ю)

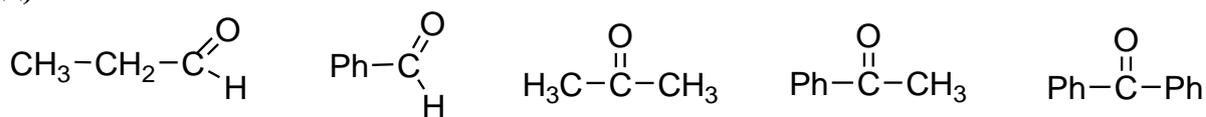


Задача 9.5.

а) Ответ:

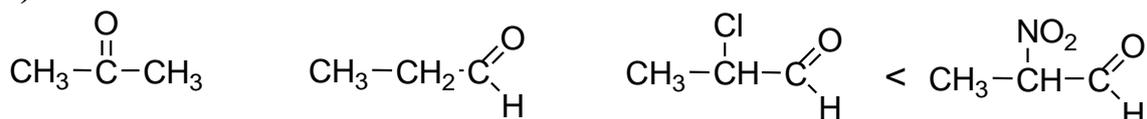
Чем более положительным является атом углерода карбонильной группы, тем легче он должен взаимодействовать с нуклеофилом. Следовательно, если атом углерода связан с электронодонорными группами, то это должно приводить к снижению его реакционной способности, что действительно имеет место. Наличие в молекуле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

д)



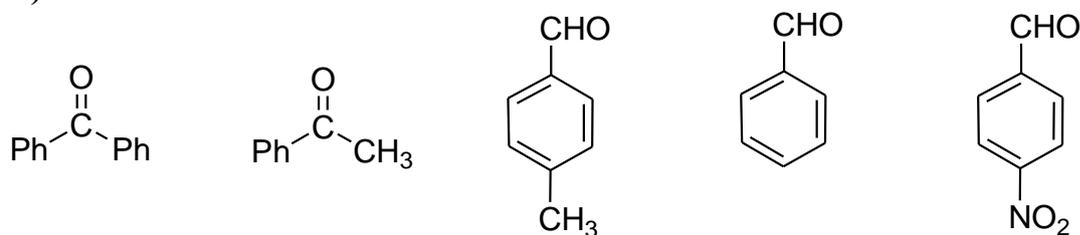
уменьшение активности в реакциях нуклеофильного присоединения

е)



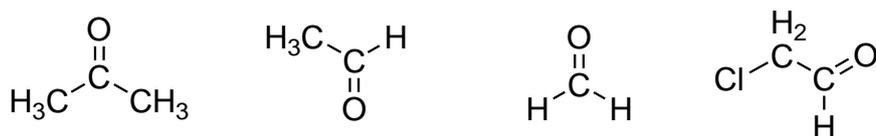
уменьшение электрофильной активности карбонильной группы

ж)



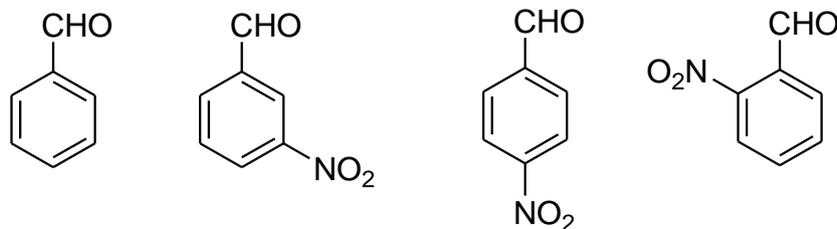
увеличение электрофильной активности в реакциях нуклеофильного присоединения

з)



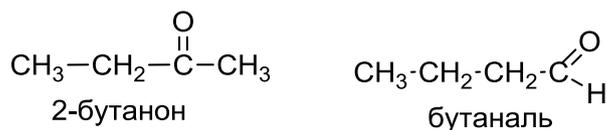
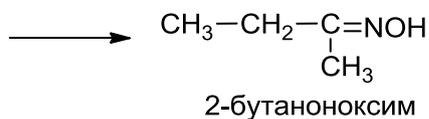
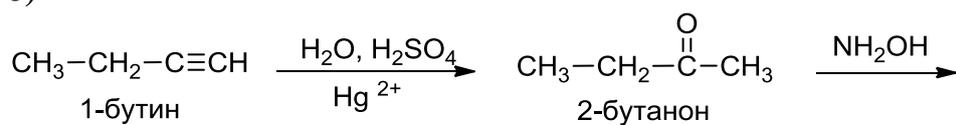
в реакциях нуклеофильного присоединения активность карбонильной группы возрастает в следующей последовательности

и)



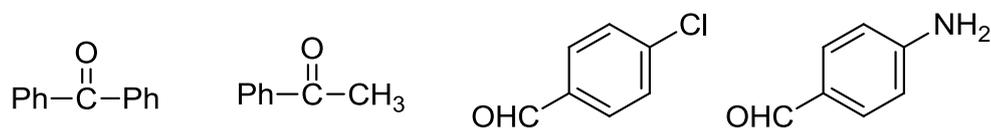
реакционная способность в реакциях нуклеофильного присоединения возрастает

o)



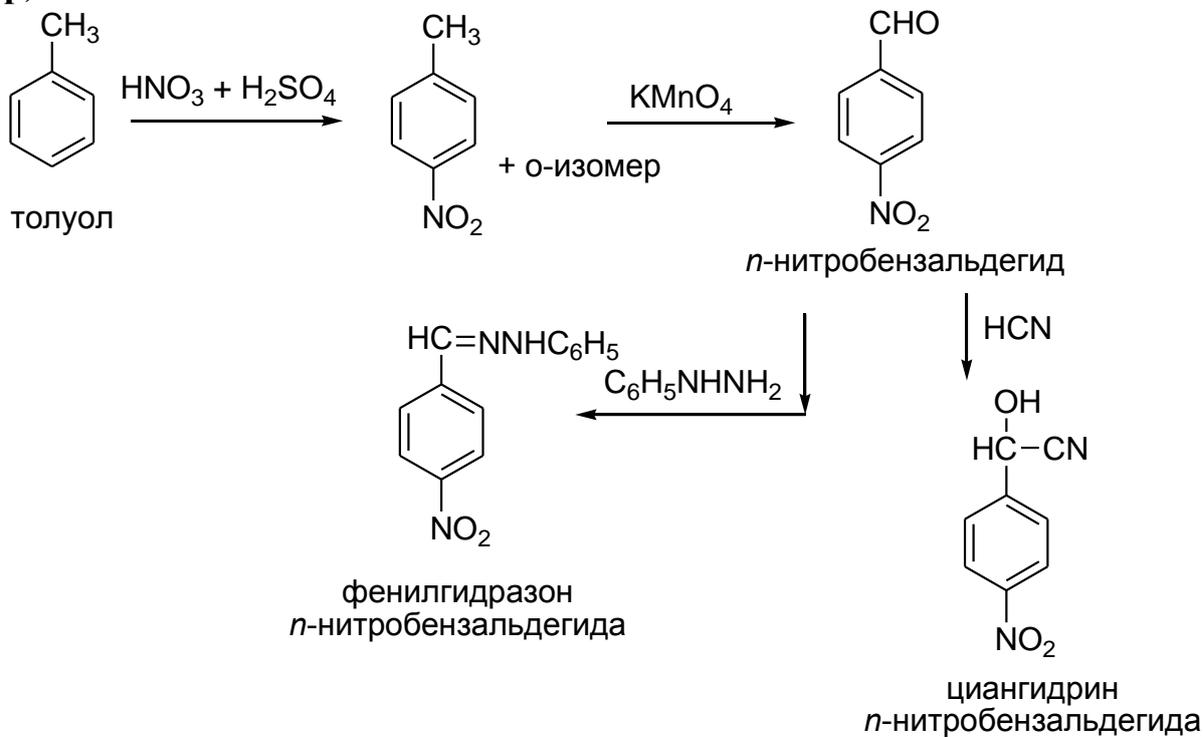
—————>—————
активность в реакциях нуклеофильного присоединения увеличивается

п)

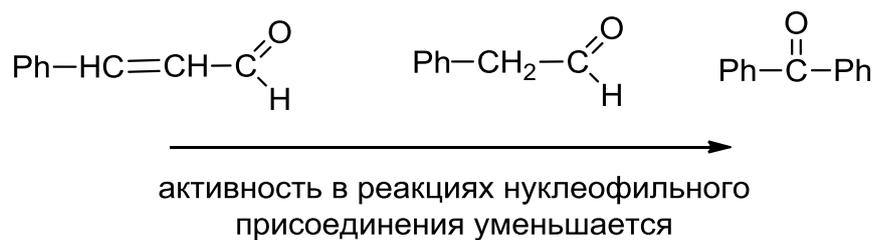


—————>—————
уменьшение электрофильной активности в реакциях нуклеофильного присоединения

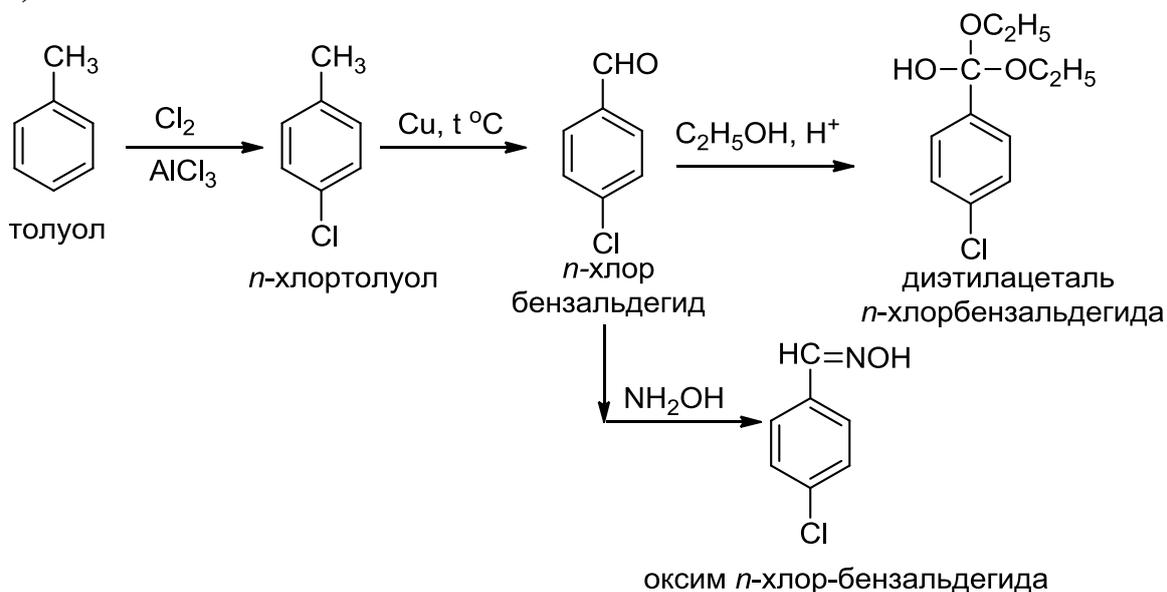
р)



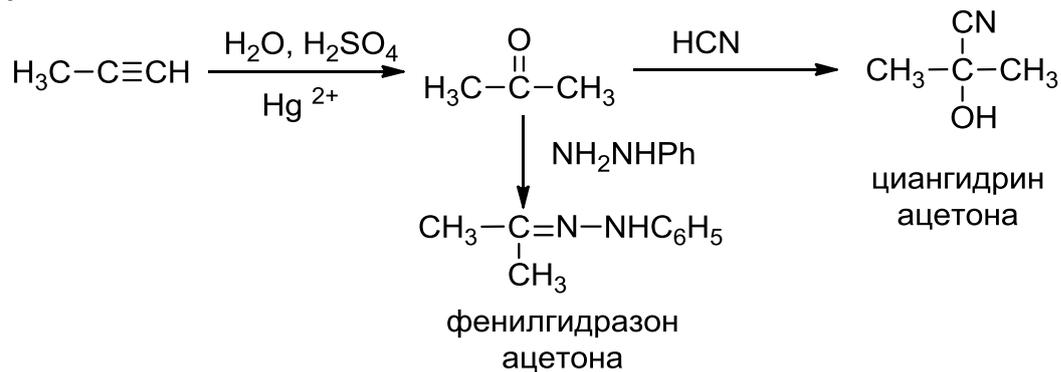
с)



т)



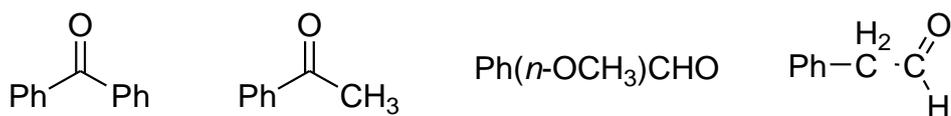
у)



ф)

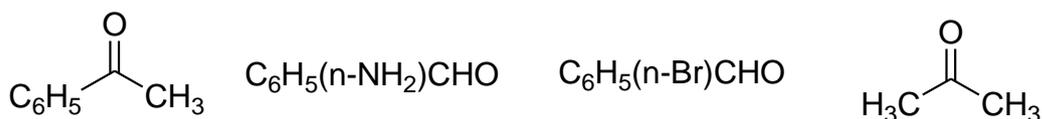
- 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$;
- 2) $\text{CH}_2\text{ICH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$;
- 3) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ICH}_2\text{O}$.

ш)



увеличение активности в реакциях нуклеофильного присоединения

э)



увеличение активности в реакциях нуклеофильного присоединения

ю) *n*-диметиламинобензальдегид < бензальдегид < 2,4,6-тринитробензальдегид

Задача 9.6.

а) Решение:

1. Соединение $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ дает реакцию серебряного зеркала (качественная реакция для альдегидов), следовательно, можно предположить, что данное соединение содержит альдегидную группу.

2) Вторым предположением, указывающим на наличие альдегидной группы, является то, что данное соединение реагирует с фенилгидразином;

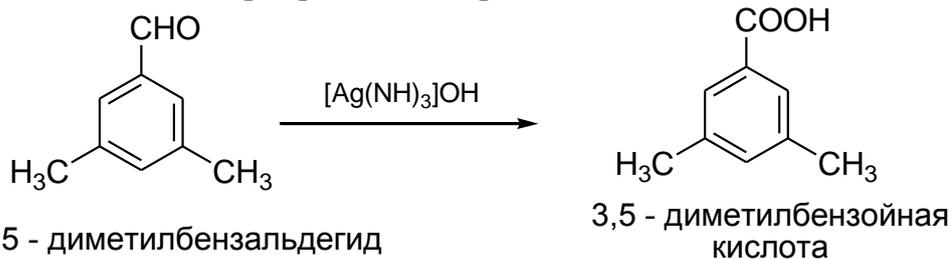
3) Третьим фактом, подтверждающим наши предположения, является реакция с гидросульфитом натрия, характерная для альдегидов;

4) В формуле только один атом кислорода, из этого следует, что в структуре только одна карбонильная группа, которая при окислении даст одну карбоксильную группу.

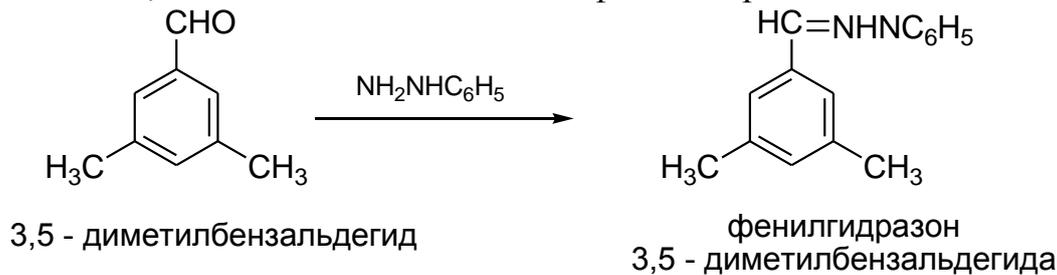
5) Мы знаем, что окисление алифатических заместителей при бензольном кольце, приводит к образованию карбоксильных групп. Таким образом, можно сделать вывод, что в структуре, кроме альдегидной группы, имеются две метильные группы, расположенные относительно друг друга в положениях 1-3-5, так как в результате окисления мы должны получить 1,3,5-бензолтрикарбоновую кислоту.

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

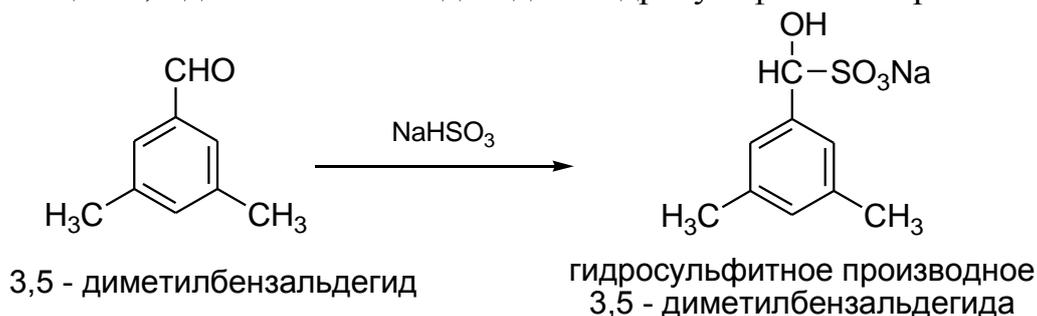
1) Реакция серебряного зеркала для 3,5-диметилбензальдегида:



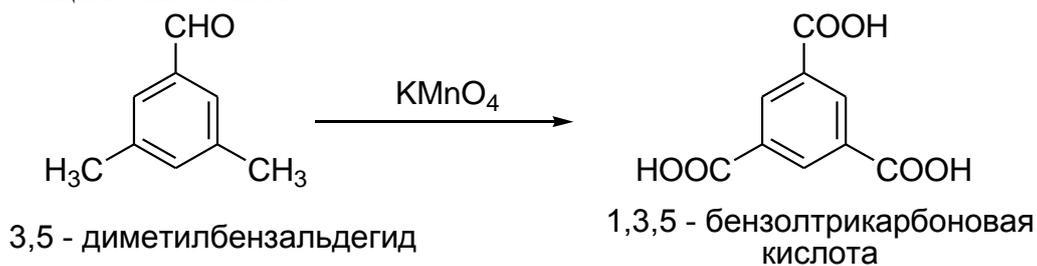
2) Реакция 3,5-диметилбензальдегида с фенилгидразином:



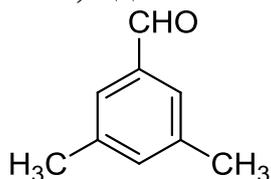
3) Реакции 3,5-диметилбензальдегида с гидросульфитом натрия

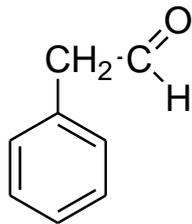
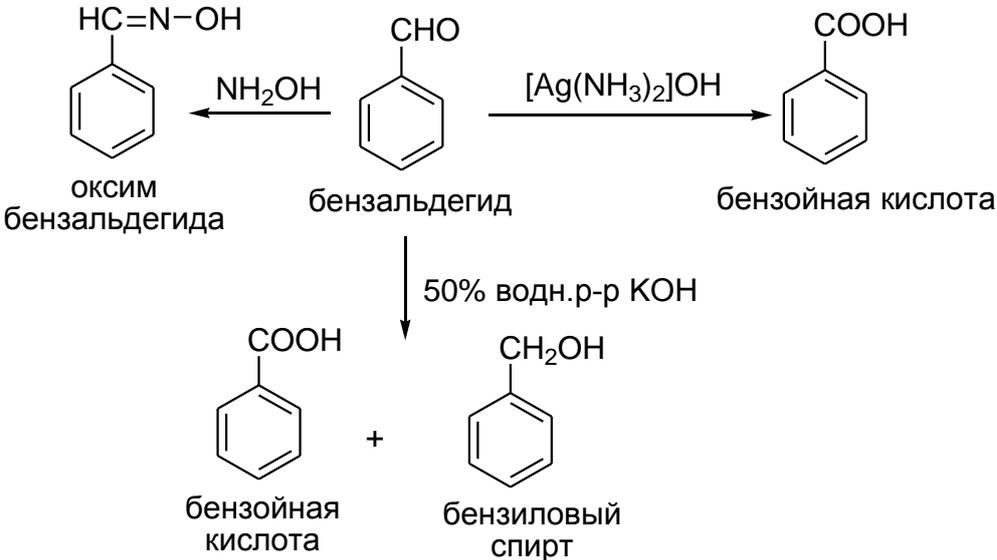
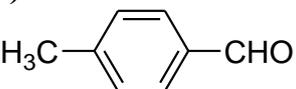


4) Реакция окисления:

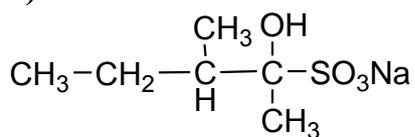


Ответ: Соединение $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ это **3,5-диметилбензальдегид**

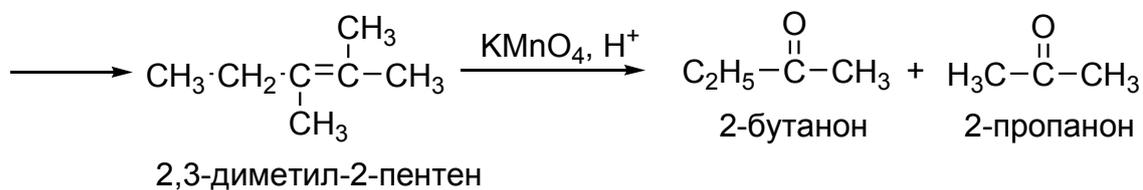
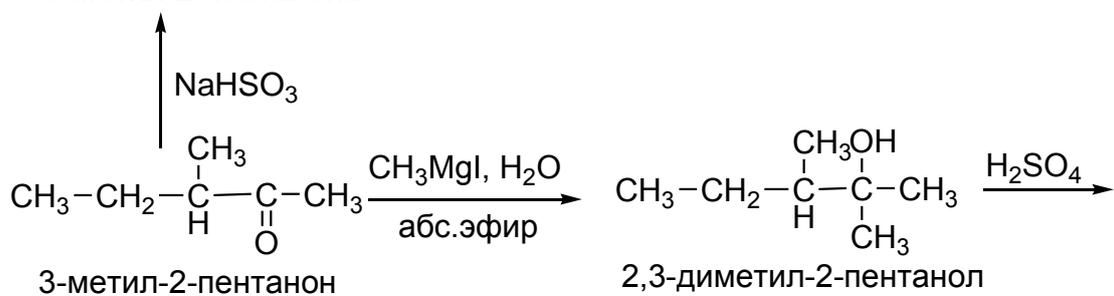


<p>б)</p> $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ <p>бутаналь</p>	<p>в)</p>  <p>фенилуксусный альдегид</p>
<p>г)</p> $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ <p>1-пропин</p>	
<p>д)</p>  <p>оксим бензальдегида бензальдегид бензойная кислота</p> <p>бензойная кислота + бензиловый спирт</p>	
<p>е)</p> $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ <p>3,4-диметил-2-гексанон</p>	<p>ж)</p>  <p>4-метилбензальдегид</p>
<p>з)</p>  <p>4-этилбензальдегид</p>	<p>и)</p> $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{OH}$ <p>1-бутанол</p>

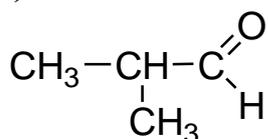
к)



гидросульфитное производное
3-метил-2-пентанона

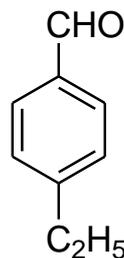


л)



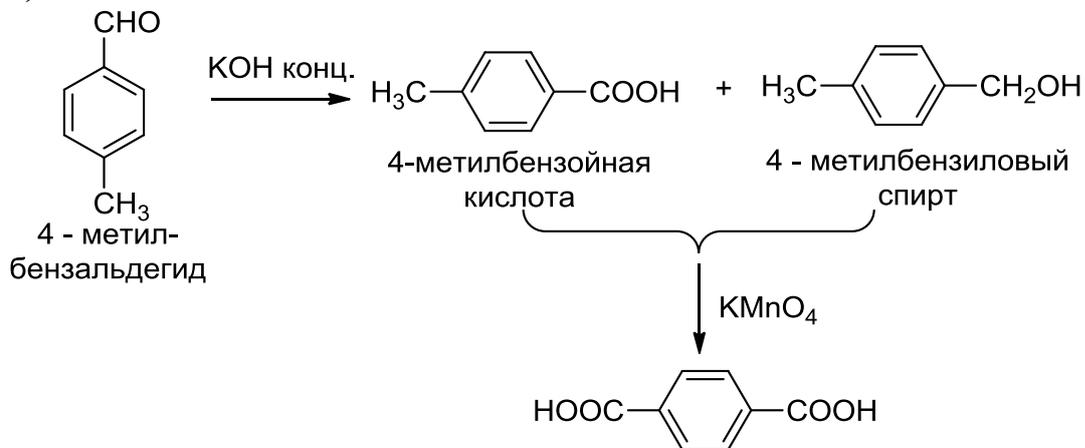
2-метилпропаналь

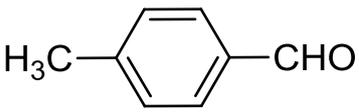
м)



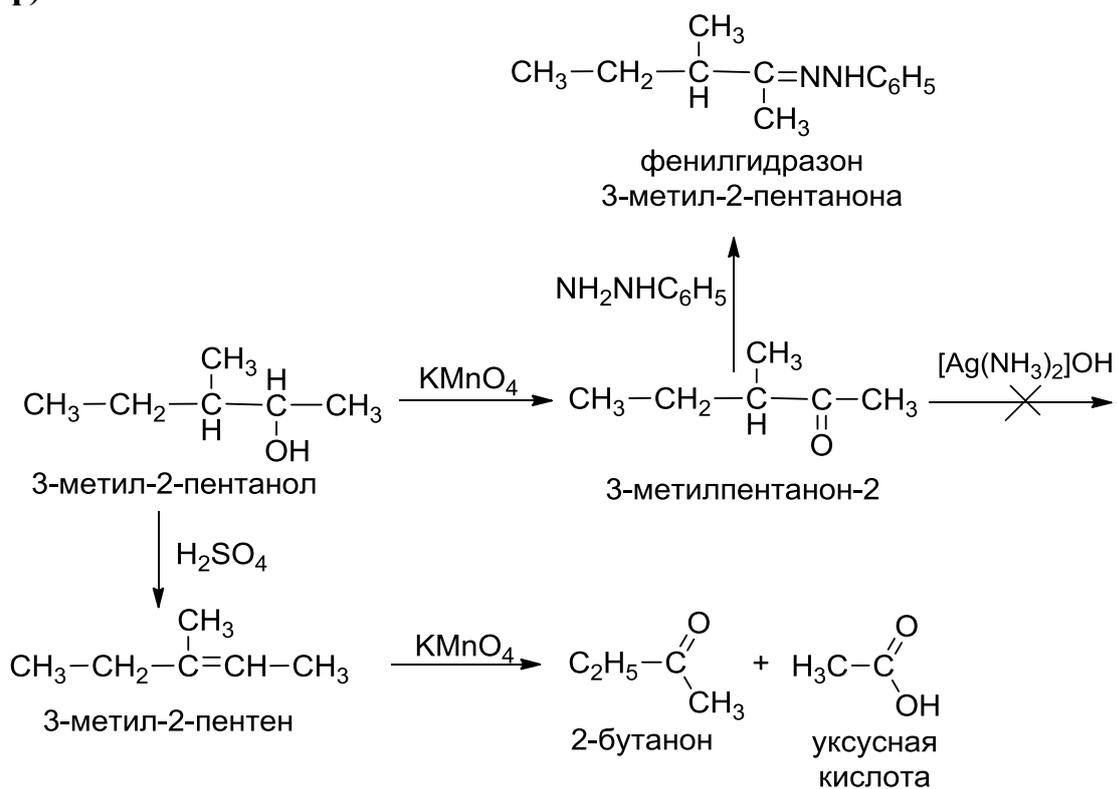
4-этилбензальдегид

н)

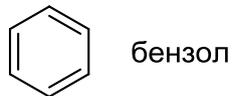


<p>o)</p> $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ <p>3,4-диметил-3-гексен</p>	<p>п)</p> $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ <p>3-метилбутаналь</p>
<p>р)</p> $\begin{array}{ccc} & & \text{CH}_3 \\ & & \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 & \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{CrO}_3} & \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{N}-\text{OH} \\ \text{4-фенил-2-бутанол} & & \text{ОКСИМ} \\ & & \text{4-фенил-2-бутанона} \\ & \uparrow \text{NH}_2\text{OH} & \\ & & \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}} \times \\ & & \text{4-фенил-2-бутанон} \\ & \downarrow \text{H}_2\text{SO}_4 & \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 & \xrightarrow{\text{KMnO}_4} & \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} \\ \text{4-фенил-2-бутен} & & \text{фенилуксусная кислота} \quad \text{уксусная кислота} \end{array}$	
<p>с)</p> $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ <p>2,2-диметилпропаналь</p>	<p>т)</p> $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ <p>3-пентанон</p>
<p>у)</p>  <p>4-метилбензальдегид</p>	

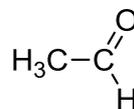
ф)



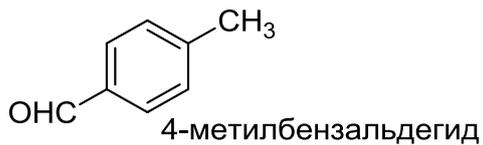
х)



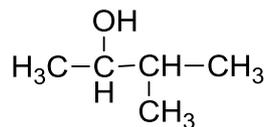
ц)



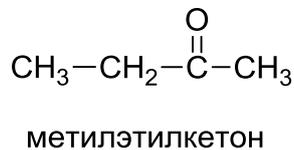
ч)



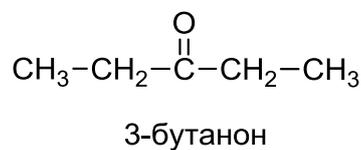
ш)



щ)



э)

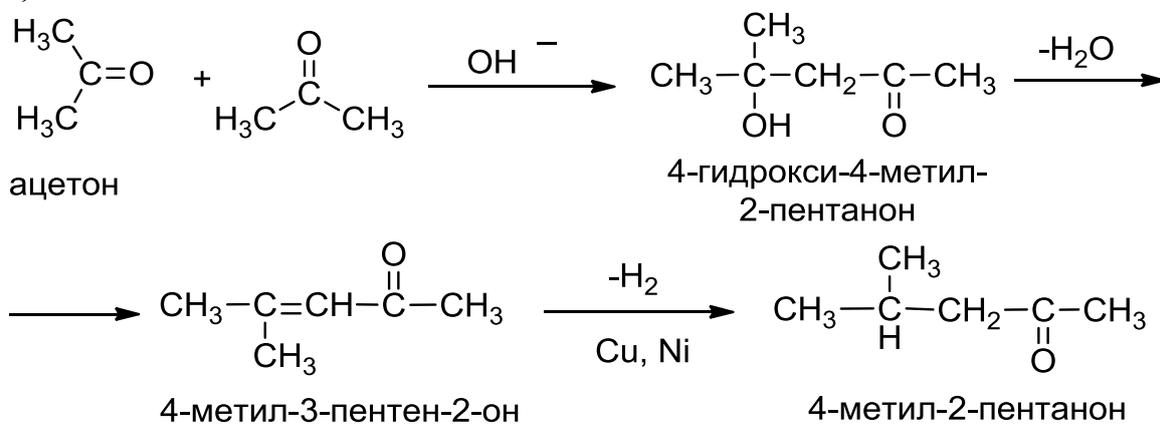


ю)

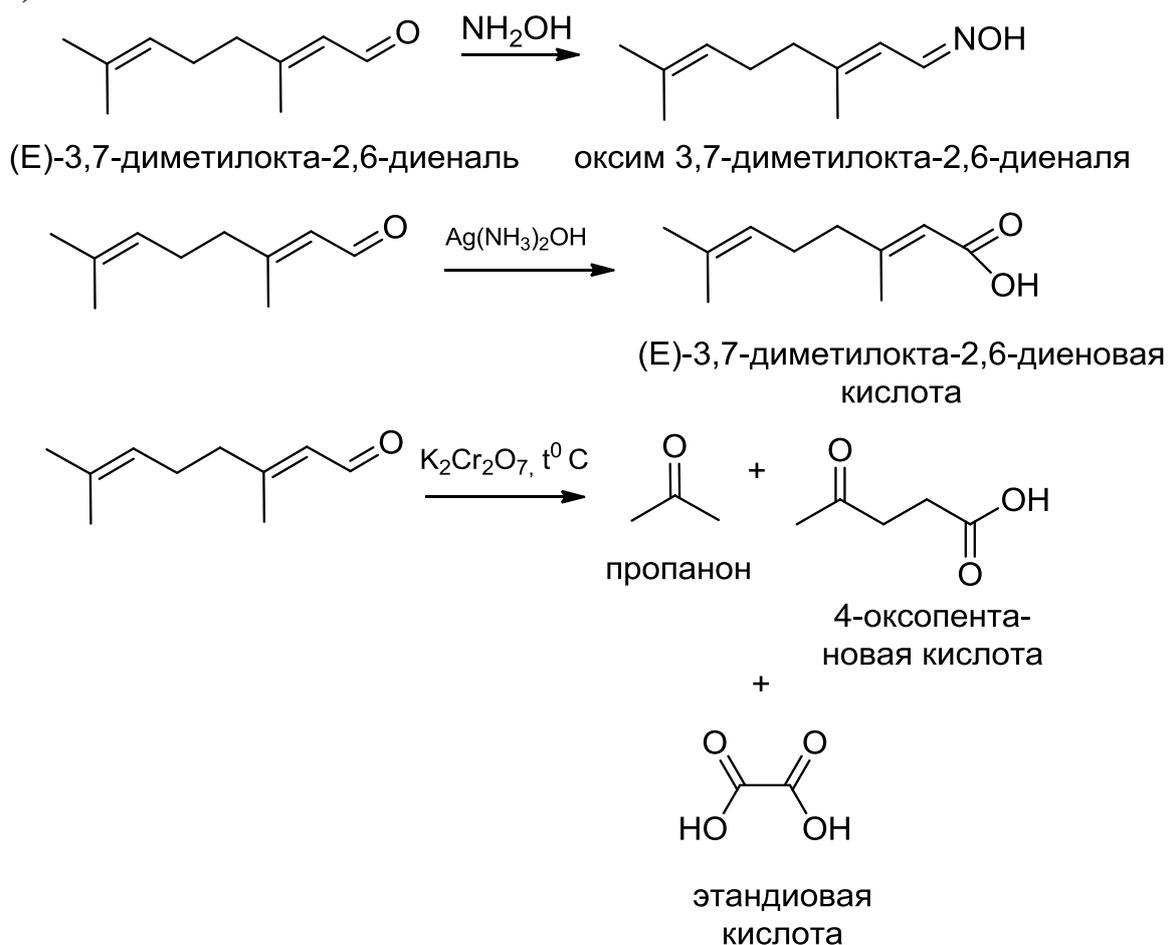


Задача 9.7.

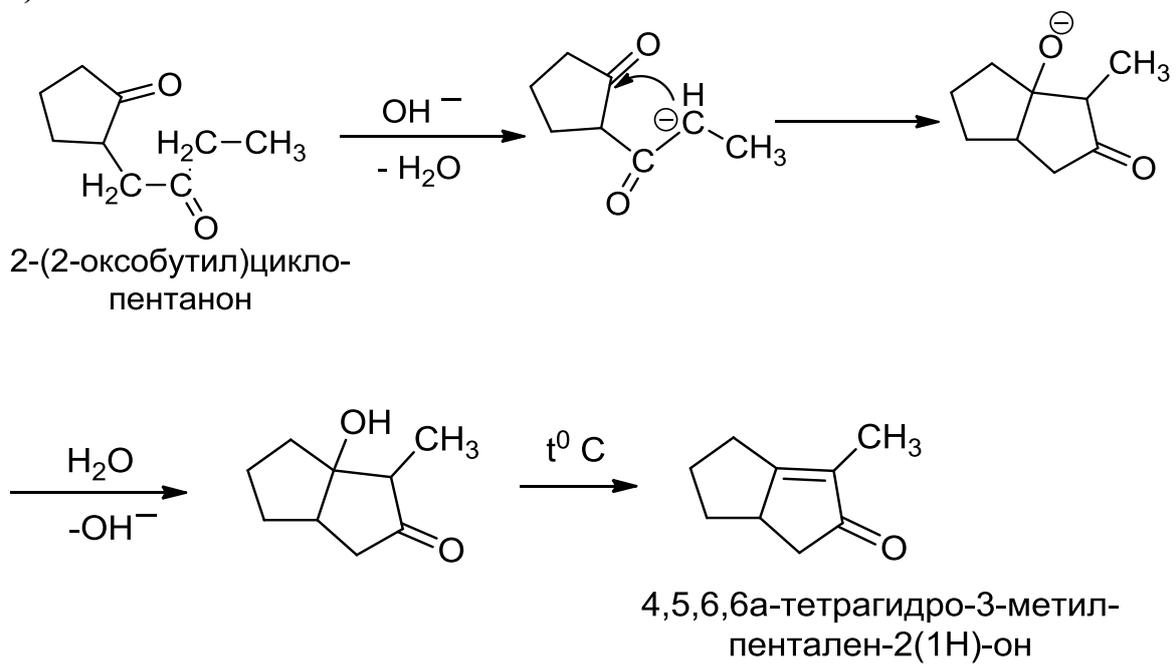
а)



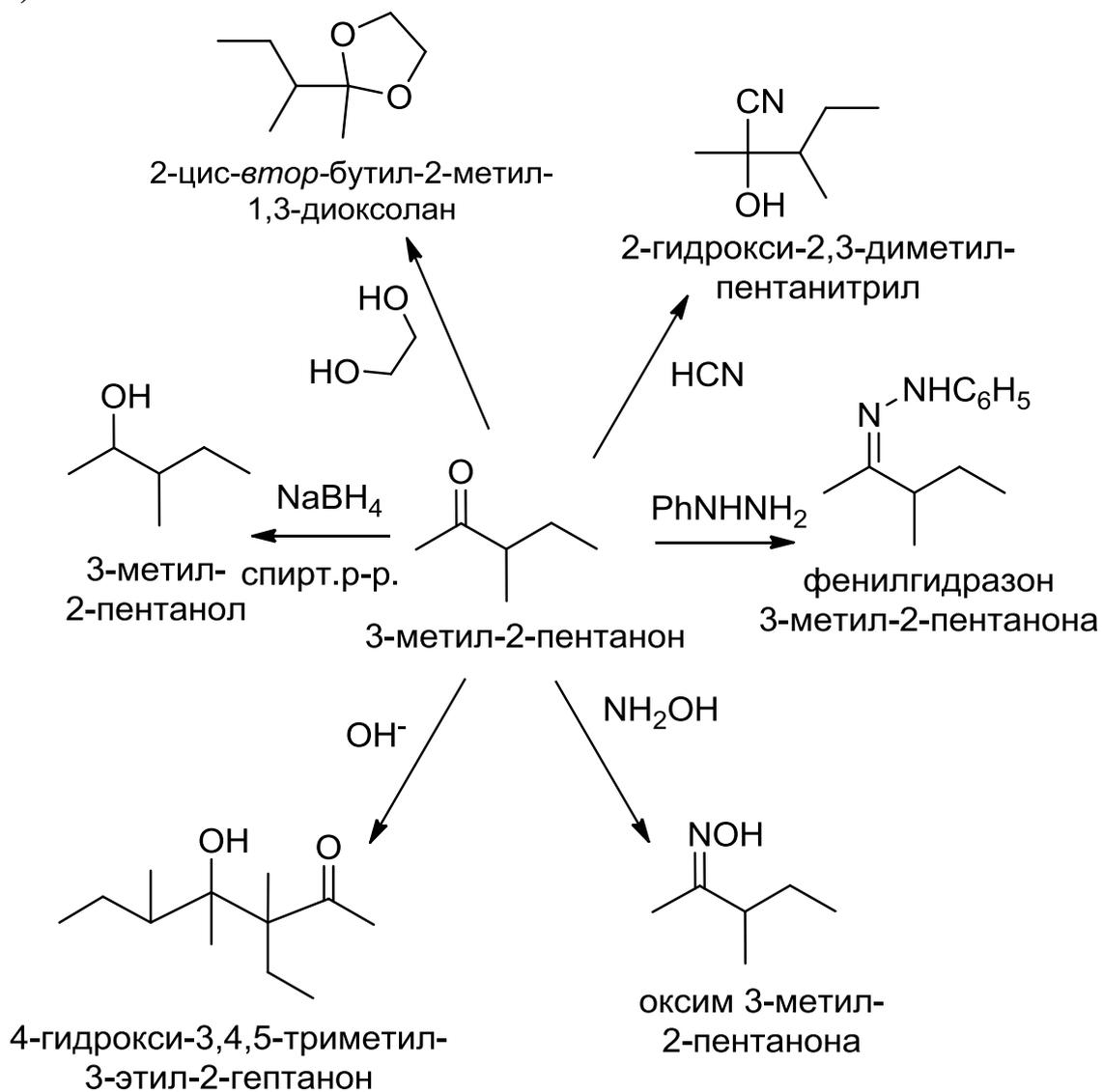
б)



B)



г)



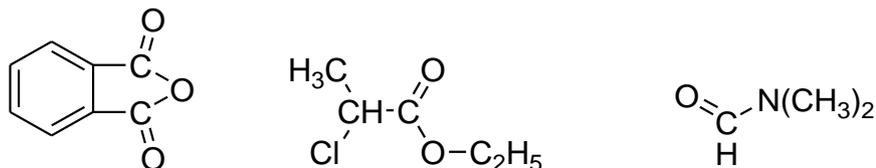
10. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Номенклатура и способы получения

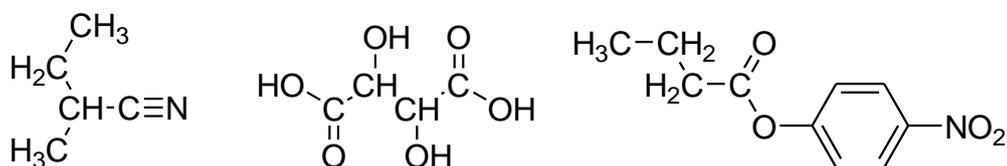
Задача 10.1.

Определите класс вещества и дайте ему название по всем номенклатурам.

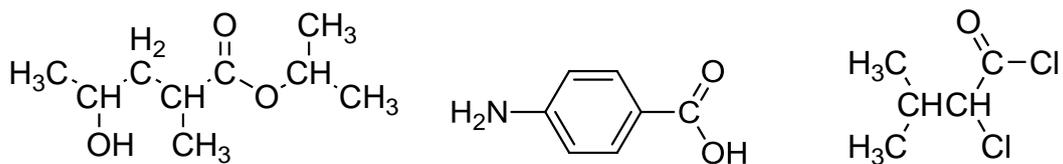
а)



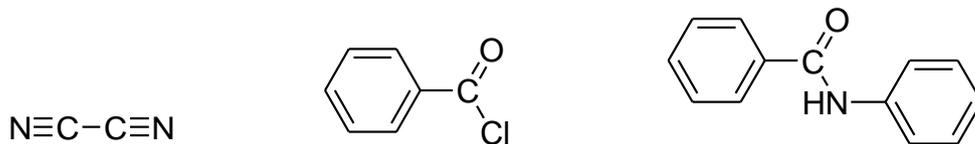
б)



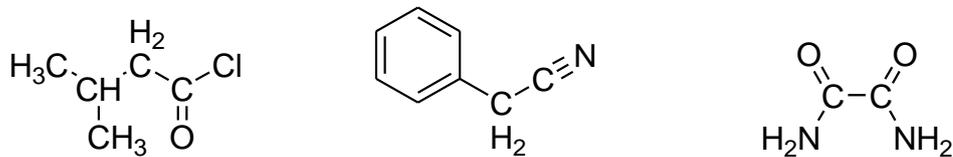
в)



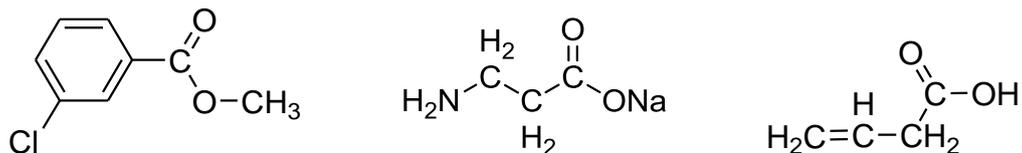
г)



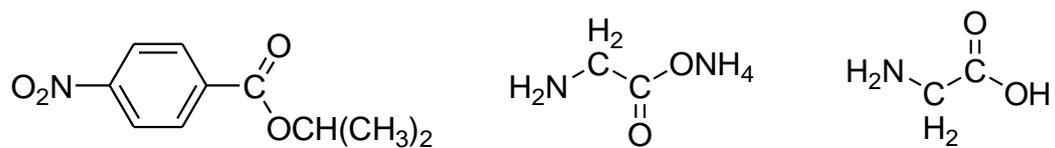
д)



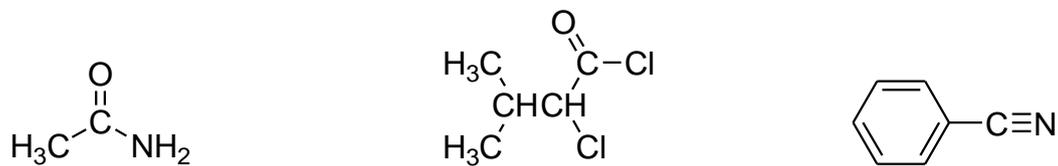
е)



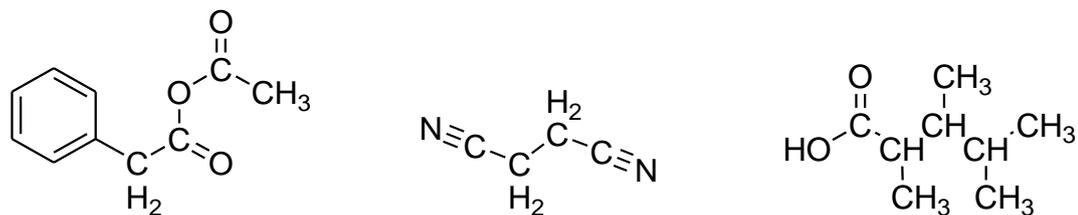
ж)



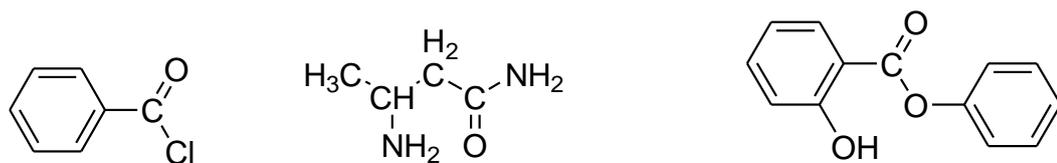
з)



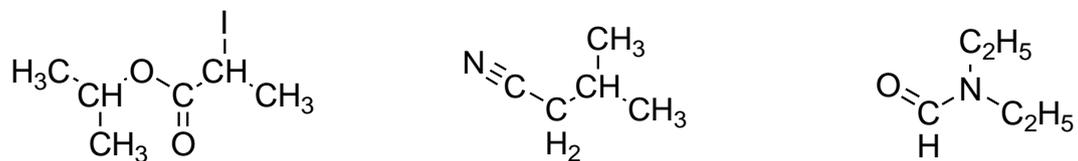
и)



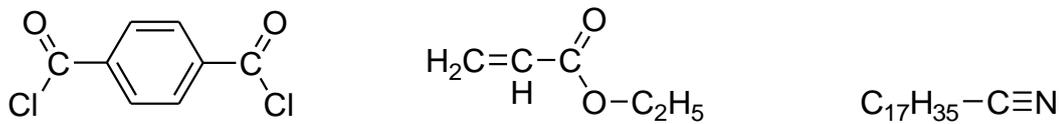
к)



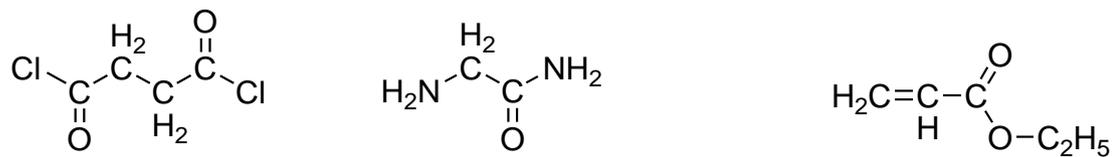
л)

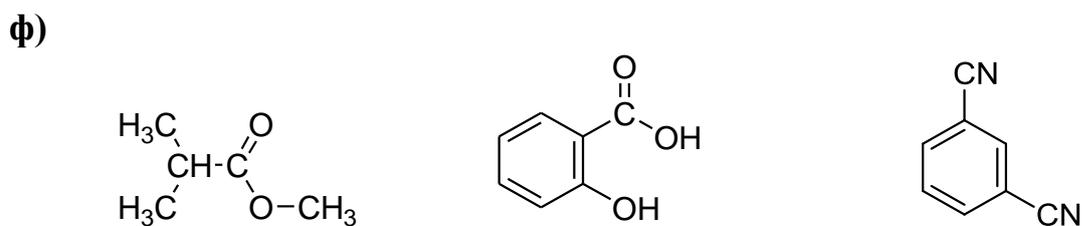
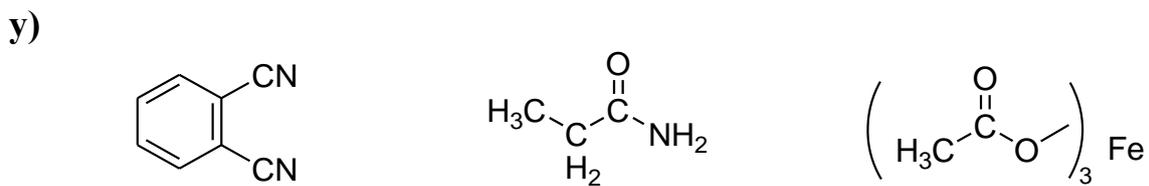
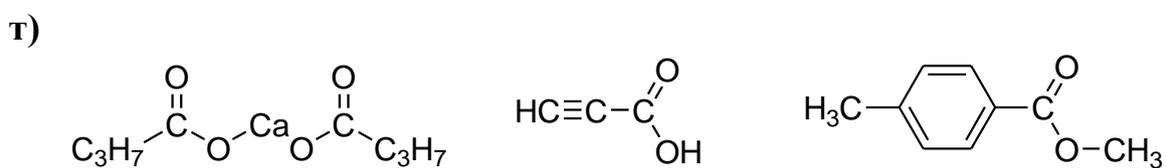
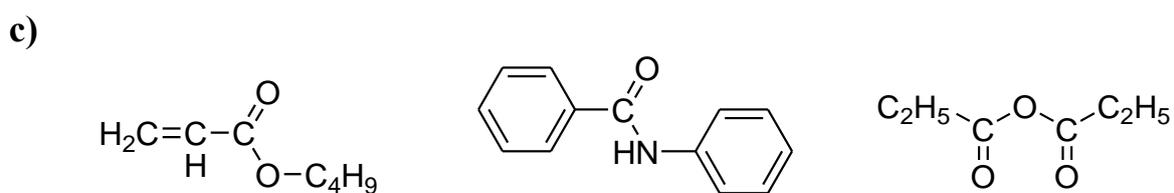
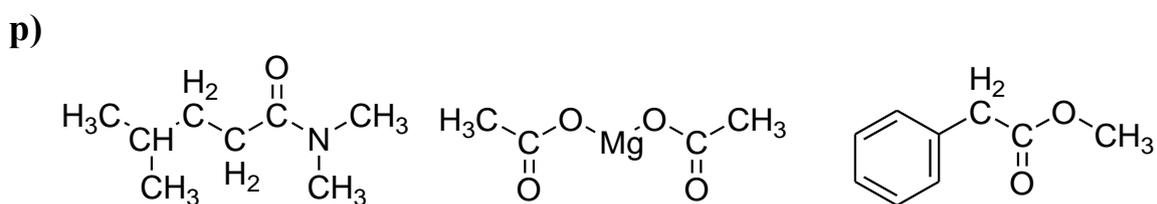
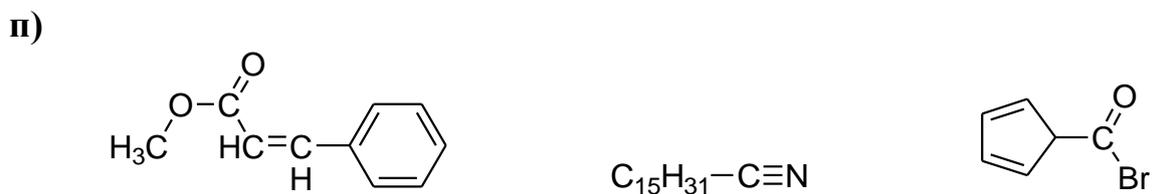
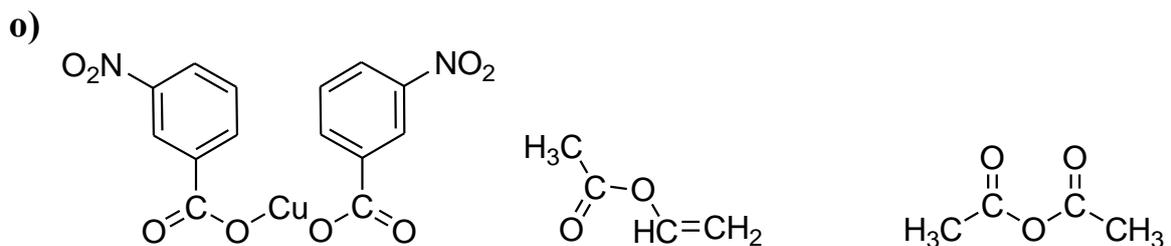


м)

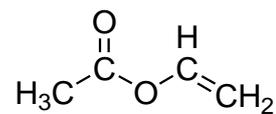
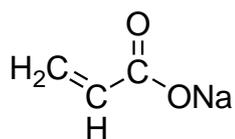
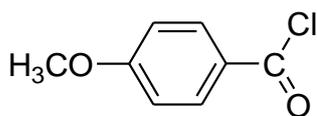


н)

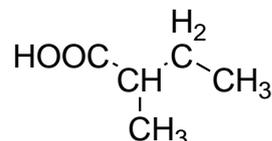
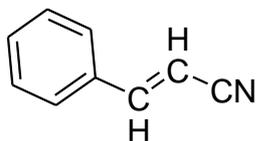
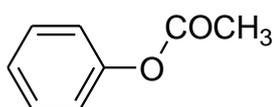




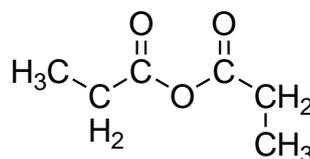
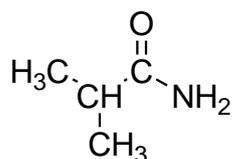
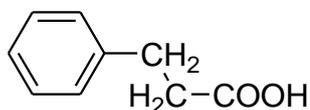
x)



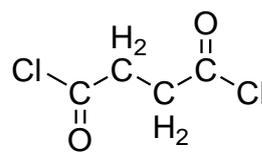
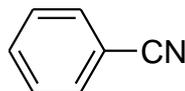
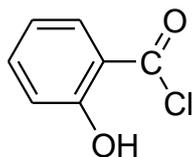
ii)



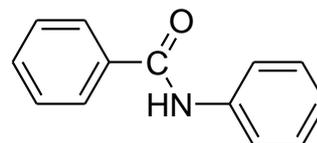
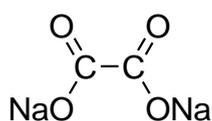
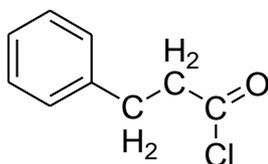
ч)



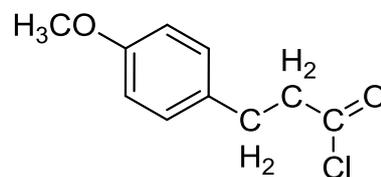
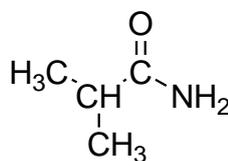
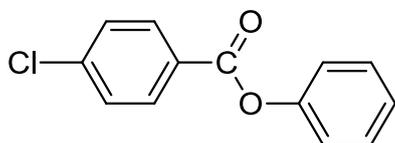
ш)



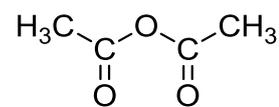
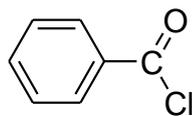
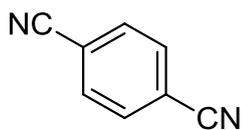
ш)



э)



ю)



Задача 10.2.

Напишите структурные формулы следующих соединений, определите их класс и дайте, если возможно, другие названия.

- а) α -гидроксипропионовая кислота,
малоновый эфир,
амид коричной кислоты;
- б) диэтилуксусная кислота,
ацетат меди,
диметилфталат;
- в) гександинитрил,
бензилцианид,
этил-*n*-аминобензоат;
- г) N, N-диэтиламид *m*-толуиловой кислоты,
винная кислота,
хлористый изобутирил;
- д) оксалат магния,
бензойный ангидрид,
метилметакрилат;
- е) фталевый ангидрид,
янтарная кислота,
оксалат меди двухвалентной;
- ж) пропандиовая кислота,
хлорангидрид 2-гидроксипропановой кислоты,
бутиронитрил;
- з) изопропил- α -иодбутират,
ацетат железа трехвалентного,
бензилуксусная кислота;
- и) N-метил-N-этиламид 2-метилпентановой кислоты,
хлорангидрид этилового эфира янтарной кислоты,
диэтилуксусная кислота;
- к) оксалат кальция,
изобутилформиат,
хлористый валерил;
- л) молочная кислота,
ацетангидрид,
бутандиовая кислота;

- м)** циануксусная кислота,
смешанный ангидрид уксусной и бензойной кислот,
оксалат кальция;
- н)** ангидрид фталевой кислоты,
гександиовая кислота,
 α -гидроксивалериановая кислота;
- о)** циклогексилцианид,
малонилхлорид,
бромангидрид изокапроновой кислоты;
- п)** 2,3-диметилбутандиовая кислота,
бромангидрид α -бромпропионовой кислоты,
m-толуиловая кислота;
- р)** *n*-бромбензоилхлорид,
акрилонитрил,
 β -гидроксивалериановая кислота;
- с)** стеариновая кислота,
хлорангидрид изовалериановой кислоты,
2,3-диметилбутанамид;
- т)** *n*-метоксибензойная кислота,
хлорангидрид этилового эфира фталевой кислоты,
нитрил винилуксусной кислоты;
- у)** бензилуксусная кислота,
пропил- α -бромбутират,
ацетат натрия;
- ф)** ангидрид 1,2-бензолдикарбоновой кислоты,
галловая кислота,
бромистый изовалерил;
- х)** салициловая кислота,
амид коричной кислоты,
фениламид бензойной кислоты;
- ц)** этилэтаноат,
ацетанилид,
акрилонитрил;
- ч)** *p*-толуиловая кислота,
этилформиат,
малоновый эфир;

- ш) пальмитиновая кислота,
N, N-диметилформамид,
бутират натрия;
- щ) антраниловая кислота,
нитрил п-метоксибензойной кислоты,
пропилформиат;
- э) масляная кислота,
хлорангидрид β -гидроксивалериановой кислоты,
ацетат магния;
- ю) 2,3-диметилбутандиовая кислота,
ацетат меди,
хлористый валерил

Способы получения

Задача 10.3.

- а) Исходя из этилена, получите двумя способами янтарную кислоту. Получите ее из малонового эфира и других подходящих реагентов.
- б) Получите глутаровую кислоту: 1) синтезом Гриньяра, 2) нитрильным синтезом, 3) при помощи малонового эфира.
- в) Получите, исходя из толуола, фенилуксусную кислоту нитрильным синтезом и через металлорганические соединения.
- г) Получите, используя метод Гриньяра, нитрильный и малоновый синтезы, изовалериановую кислоту.
- д) Получите 3-фенилпропановую кислоту, используя метод Гриньяра, нитрильный метод, малоновый синтез и окисление соответствующего альдегида.
- е) Получите из соответствующего нитрила и амида янтарную кислоту. Каков механизм гидролиза нитрила в кислой среде?
- ж) Напишите реакцию получения этилового эфира пропановой кислоты, используя в качестве исходного соединения: 1) пропионовую кислоту, 2) ее хлорангидрид, 3) ее натриевую или серебряную соль. Напишите механизм взаимодействия кислоты со спиртом.
- з) Исходя из ацетилена, получите этиловый эфир уксусной кислоты. Получите этот эфир другим способом.

- и) Получите из пропилена изомаляную кислоту двумя способами. Синтезируйте ее при помощи малонового эфира.
- к) Получите бензойную кислоту методом Гриньяра и нитрильным синтезом. Приведите синтез нитрила бензойной кислоты из соли диазония. Можно ли получить бензойную кислоту малоновым синтезом? В случае положительного ответа представьте механизм малонового синтеза.
- л) Малоновым синтезом получите аллилуксусную кислоту и приведите по две реакции на двойную связь и на карбоксильную группу.
- м) Из бензола получите тремя способами фталевую кислоту.
- н) Как получить из бензола бензойную кислоту, а из бензойной кислоты – бензол? Напишите соответствующие реакции.
- о) Получите бензойную кислоту из нитробензола, бромбензола, толуола.
- п) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно следующие соединения превратить в масляную кислоту: 1) *n*-бутиловый спирт, 2) *n*-пропиловый спирт (двумя способами). Получите масляную кислоту малоновым синтезом.
- р) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно следующие соединения превратить в бензойную кислоту: толуол, бромбензол, бензонитрил, бензиловый спирт, бензотрихлорид, ацетофенон.
- с) Укажите все стадии возможных лабораторных синтезов следующих кислот из толуола с использованием любых необходимых алифатических и неорганических реагентов: бензойной, фенилуксусной, *m*-хлорбензойной, *n*-хлорбензойной.
- т) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно следующие соединения превратить в триметилуксусную кислоту: неопентиловый спирт, *трет*-бутиловый спирт (двумя способами). Можно ли данную кислоту получить малоновым способом? В случае положительного ответа представьте механизм малонового синтеза.
- у) Исходя из малонового эфира, получите этилбутановую кислоту.
- ф) Для получения валериановой кислоты используйте следующие соединения: пентиловый спирт, бутиловый спирт, 1-гексен.
- х) Исходя из малонового эфира, получите пентандиовую кислоту.
- ц) Из бензола получите тремя способами терефталевую кислоту.
- ч) Из бензальдегида получите α -гидрокси- α -фенилуксусную кислоту.

Отличаются ли по своим химическим свойствам спиртовая группа ОН и ОН группа карбоксила? С помощью каких реакций в этом можно убедиться?

ш) Исходя из бензола, получите все нитробензойные кислоты. Сравните по кислотности бензойную кислоту и *p*-нитробензойную кислоту, дайте объяснения.

щ) С использованием малонового эфира получите диизопропилуксусную кислоту.

э) Получите из бензола бензойную и фенилуксусную кислоту. Можно ли данные кислоты получить малоновым синтезом? В случае положительного ответа представьте схему малонового синтеза.

ю) Получите пропановую кислоту из ее амида, сложного эфира, нитрила. Получите пропановую кислоту малоновым синтезом.

Задача 10.4.

Напишите структурные формулы нижеприведенных веществ, сравните их по кислотности и расположите в ряд по ее увеличению. Дайте объяснения на основании теории кислот и оснований Бренстеда. Напишите реакцию этерификации самой сильной кислоты с этиловым спиртом, отразив механизм реакции.

а) бутановая, 2-бромбутановая, 3-бромбутановая, 4-бромбутановая кислоты;

б) вода, этиловый спирт, уксусная, α -хлормасляная кислоты;

в) уксусная, хлоруксусная, триметилуксусная, муравьиная кислоты;

г) бензойная, *n*-нитробензойная, *n*-аминобензойная, 2,4,6-тринитробензойная кислоты;

д) бензойная, *n*-хлорбензойная, 2,4-дихлорбензойная, 2,4,6-трихлорбензойная кислоты;

е) бензойная, *n*-нитробензойная, *n*-толуиловая кислоты, вода, метанол;

ж) *n*-хлорфенилуксусная, фенилуксусная, α -хлорфенилуксусная, уксусная кислоты;

з) уксусная кислота, ацетилен, аммиак, этан, этиловый спирт;

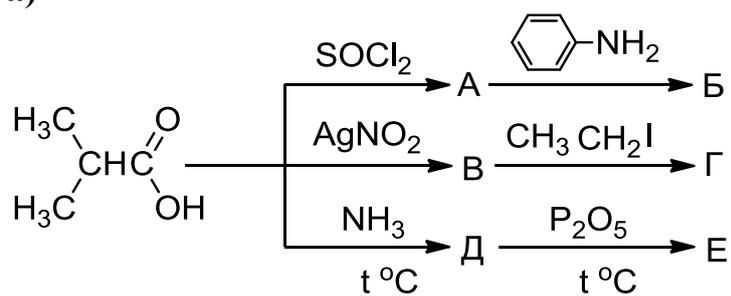
и) *n*-бромбензойная, *n*-толуиловая, бензойная, *n*-нитробензойная кислоты;

- к) уксусная, гидроксиуксусная, изомасляная, триметилуксусная кислоты;
- л) пропионовая, акриловая, 2-бутиновая, α -хлорпропионовая кислоты;
- м) *n*-нитробензойная, *n*-аминобензойная, *n*-хлорбензойная, *n*-толуиловая кислоты;
- н) уксусная, муравьиная, хлоруксусная, изомасляная кислоты;
- о) валериановая, уксусная, хлоруксусная, бромуксусная, триметилуксусная кислоты;
- п) уксусная кислота, пропин, 2-пропанол, муравьиная кислота;
- р) *n*-нитробензойная, *n*-нитрофенилуксусная, β -(*n*-нитрофенил)-пропионовая кислоты;
- с) уксусная, фенилуксусная, хлоруксусная, фторуксусная кислоты;
- т) вода, фенол, циклогексанкарбоновая кислота, муравьиная кислоты;
- у) 2,4-динитробензойная, 2,4,6-триметилбензойная, *p*-толуиловая кислоты;
- ф) этан, ацетилен, вода, фенол, циклогексанкарбоновая кислота
- х) бензойная, *n*-нитробензойная. *n*-аминобензойная, 2,4,6-тринитробензойная кислоты;
- ц) хлоруксусная кислота, уксусная кислота, этанол, дихлоруксусная кислота, трихлоруксусная кислота;
- ч) циклогексанкарбоновая кислота, 2-хлорциклогексанкарбоновая кислота, этанол, фенол;
- ш) щавелевая, уксусная, триметилуксусная кислоты;
- щ) малоновая, уксусная, щавелевая, масляная кислоты;
- э) бензойная, *n*-метоксибензойная, *n*-нитробензойная, *n*-хлорбензойная кислоты;
- ю) уксусная, изобутановая, муравьиная, фенилуксусная кислоты.

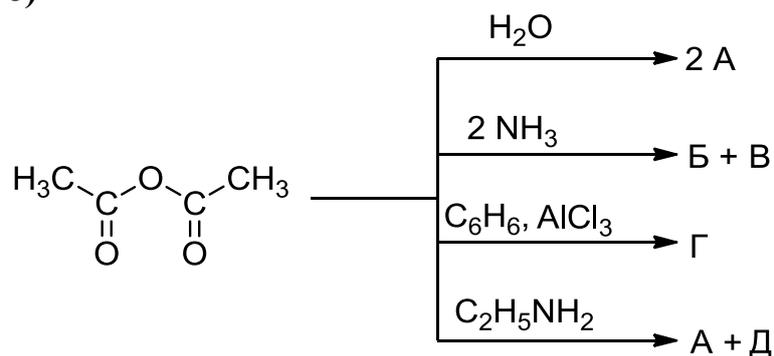
Задача 10.5.

Заполните следующие схемы реакций. Назовите типы химических превращений.

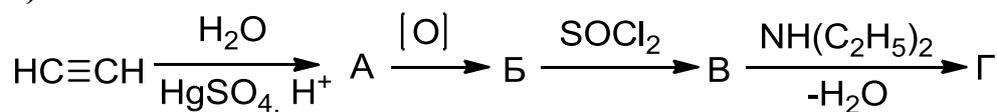
а)



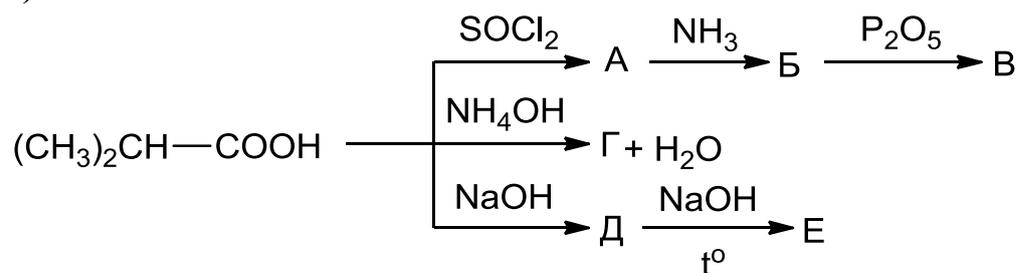
б)



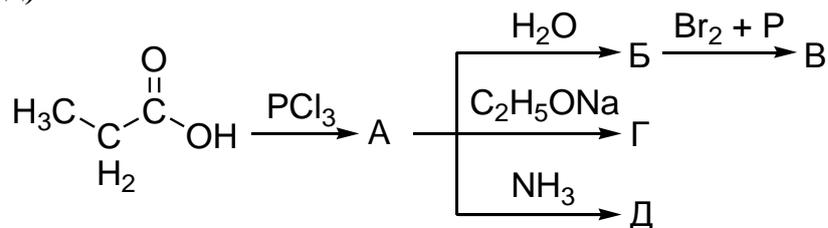
в)



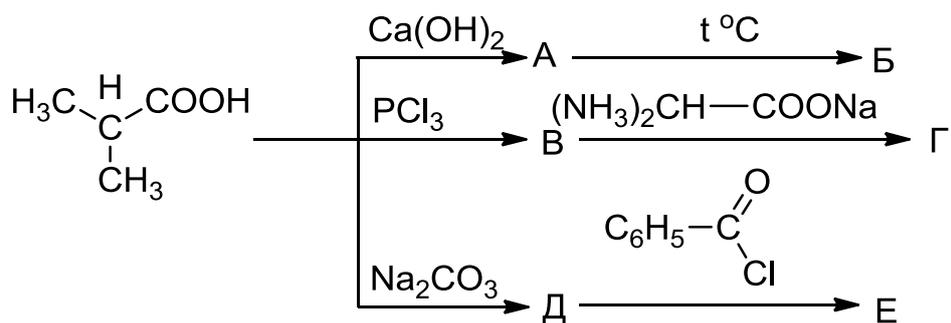
г)



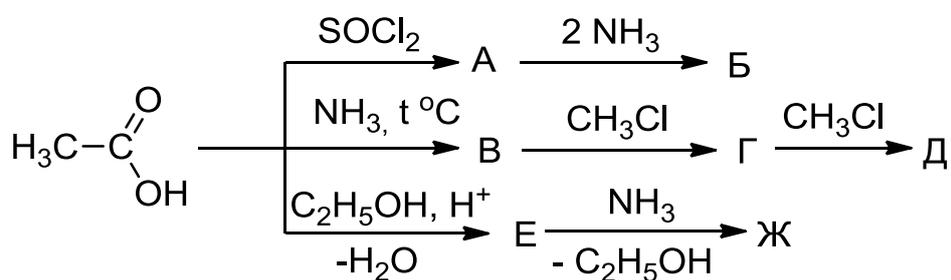
д)



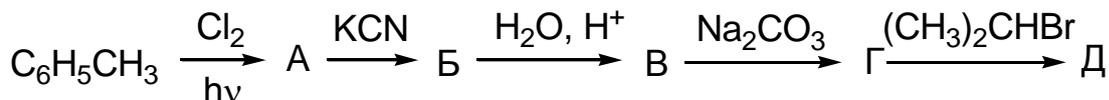
е)



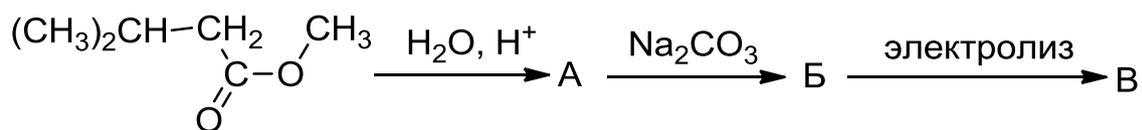
ж)



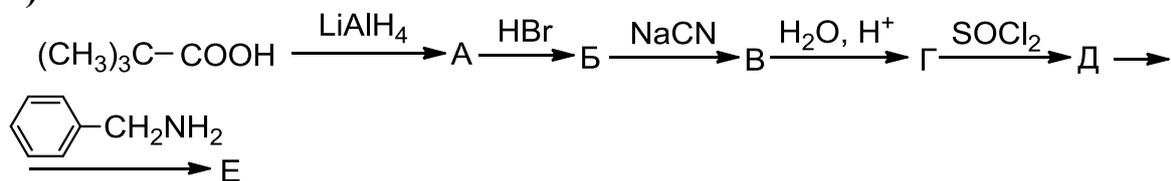
з)



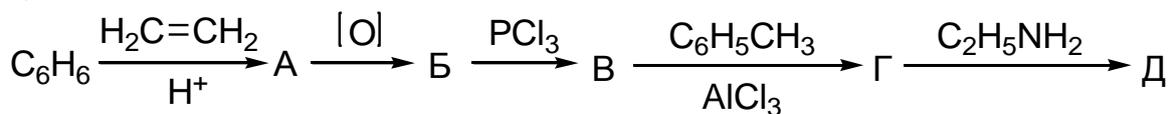
и)



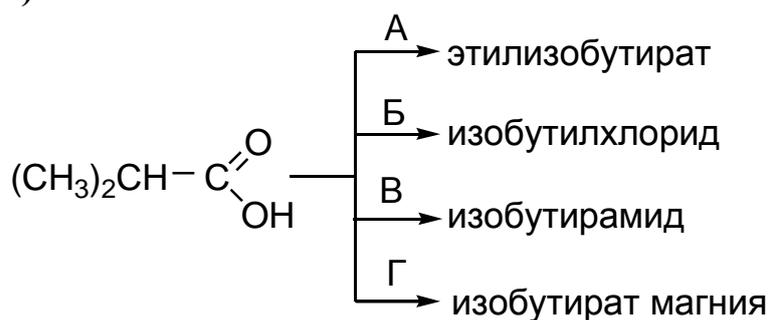
к)



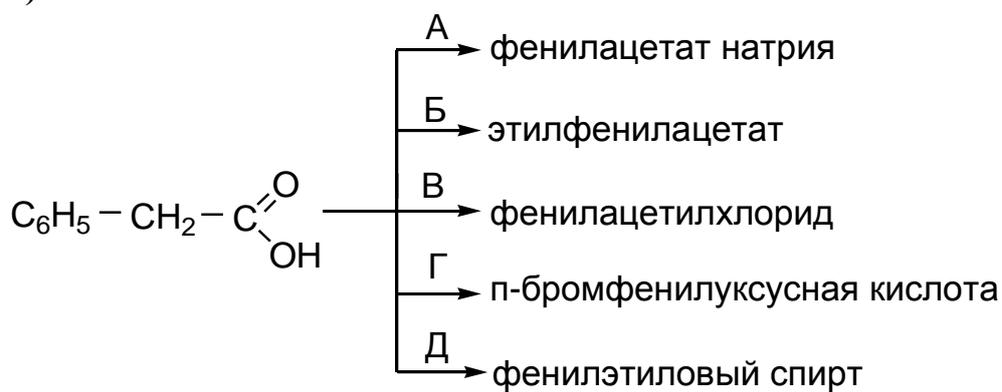
л)



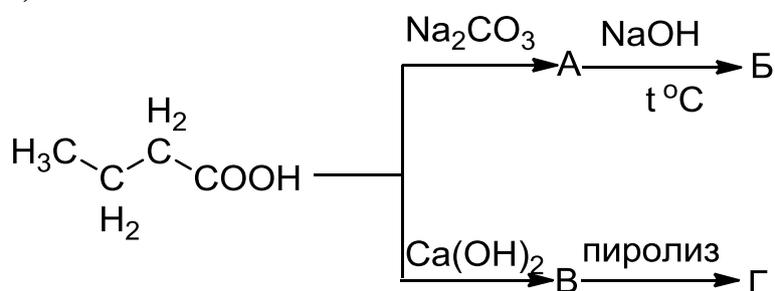
м)



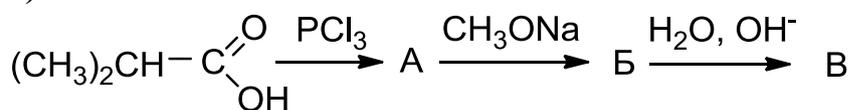
н)



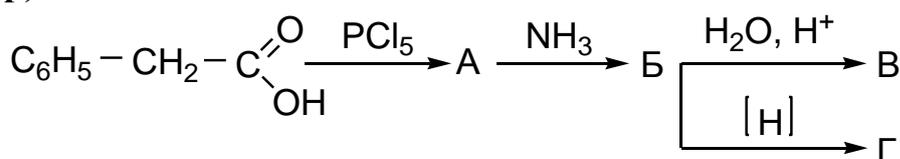
о)



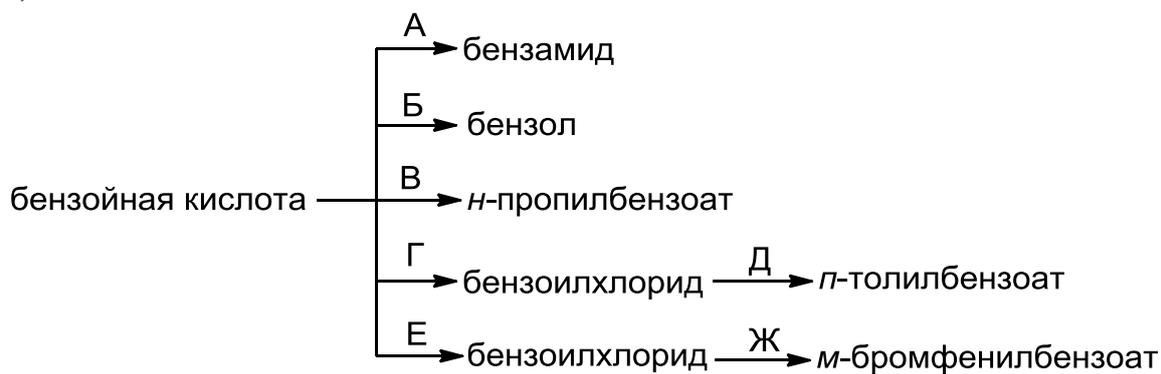
п)



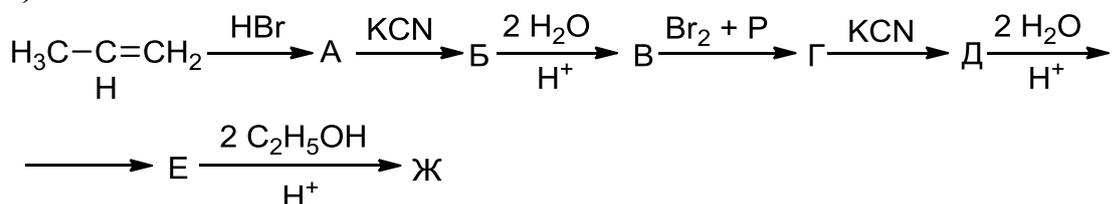
р)



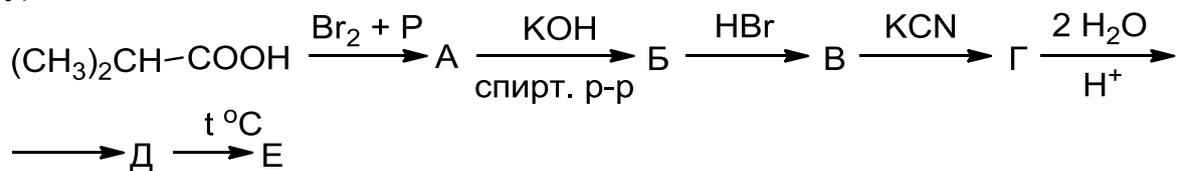
с)



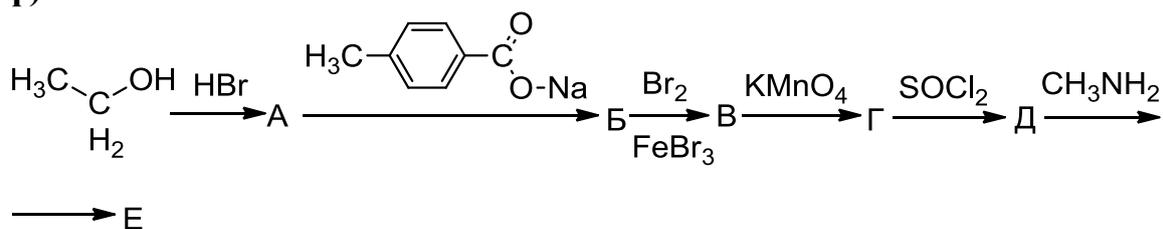
т)



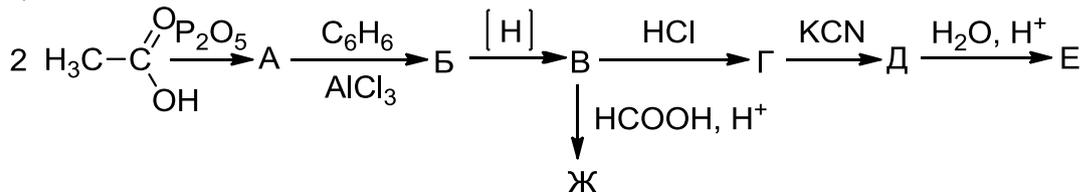
у)



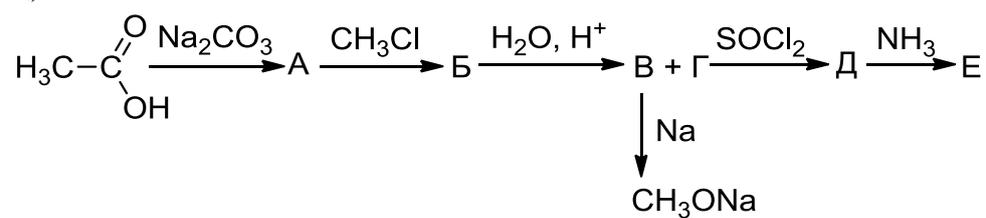
ф)



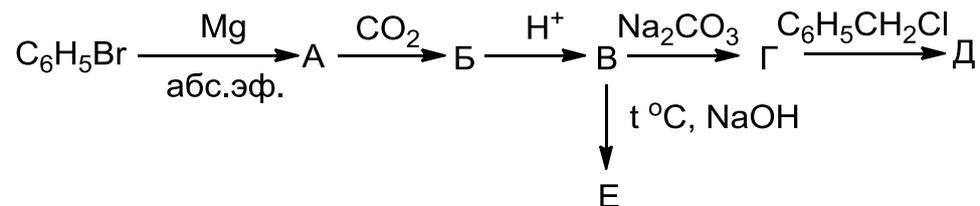
х)



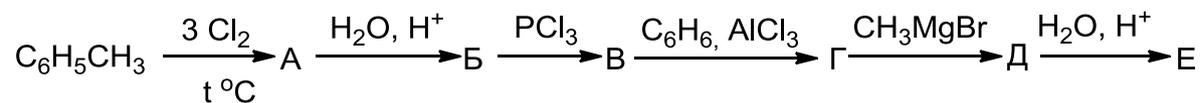
ц)



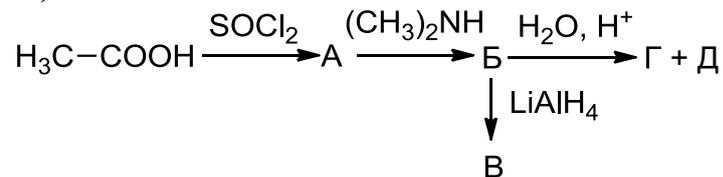
ч)



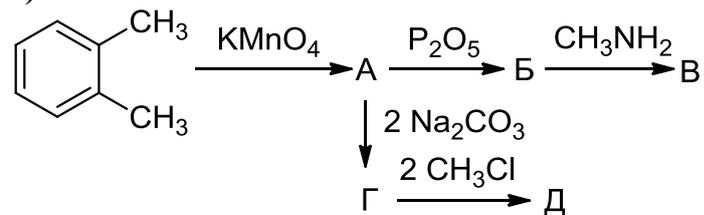
ш)



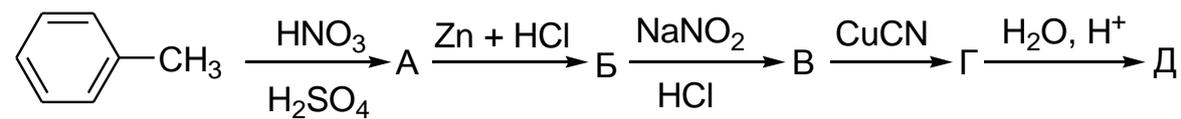
щ)



э)



ю)



Задачи на установление строения

Задача 10.6.

- а)** Какое строение имеют ароматические углеводороды с эмпирической формулой $C_{10}H_{14}$, если при их окислении получается бензойная кислота?
- б)** Установите строение соединения $C_4H_8O_2$, обладающего следующими свойствами: 1) реагирует с водным раствором соды с выделением CO_2 ; 2) при сплавлении со щелочью образует пропан; 3) при реакции с $Ca(OH)_2$ дает соединение $C_8H_{14}O_4Ca$, при пиролизе которого получается диизопропилкетон.
- в)** Вещество $C_7H_{14}O_2$ реагирует со щелочами с образованием соли, при прокаливании с $NaOH$ превращается в углеводород C_6H_{14} , который можно получить также электролизом соли изомасляной кислоты. Установите строение $C_7H_{14}O_2$, все реакции напишите.
- г)** Какое строение имеет вещество состава $C_8H_8O_2$, при хлорировании которого избытком хлора при нагревании без катализатора на свету образуется вещество состава $C_8H_5O_2Cl_3$, гидролизующееся водой во фталевую кислоту. Напишите все превращения.
- д)** Установите строение соединения состава $C_8H_{16}O_2$, которое после кипячения с водным раствором щелочи превращается в два вещества: $C_4H_7O_2K$ и $C_4H_{10}O$. Из $C_4H_7O_2K$ электролизом получен гексан, а из $C_4H_{10}O$ под воздействием серной кислоты – изобутилен. Все реакции напишите.
- е)** Каково строение соединения $C_7H_5BrO_2$, обладающего следующими свойствами: реагирует со щелочью, образуя соль, не дает окрашивание с $FeCl_3$, при нитровании образует одно моонитропроизводное? Получите данное вещество, исходя из бензола.
- ж)** Установите строение соединения $C_6H_{13}NO$, при гидролизе которого образуется диметиламин и вещество $C_4H_8O_2$. Последнее может быть получено окислением изобутилового спирта.
- з)** Напишите структурную формулу соединения $C_7H_4Cl_2O$, которое при гидролизе образует *o*-хлорбензойную кислоту. Получите соединение $C_7H_4Cl_2O$ из *o*-хлорбензойной кислоты, назовите его.
- и)** Определите строение соединения C_4H_9NO , если оно при нагревании с P_2O_5 превращается в соединение C_4H_7N , которое при восстановлении металлическим натрием в спирте образует амин $C_4H_{11}N$, дающий при

взаимодействии с азотистой кислотой кислородсодержащее соединение, окисляющееся в бутаналь. Напишите все превращения, вещества назовите.

к) Соединение C_8H_9NO обладает следующими свойствами: 1) при нагревании с водным раствором щелочи выделяет аммиак; 2) при восстановлении с помощью $LiAlH_4$ дает β -фенилэтиламин. Установите строение исходного соединения, все реакции напишите, вещества назовите

л) Установите строение соединения C_4H_7ClO , которое при щелочном гидролизе дает соль $C_4H_7O_2Na$, а при действии этиламина образует вещество $C_6H_{13}NO$. Последнее при восстановлении $LiAlH_4$ превращается в этил-*n*-бутиламин. Все реакции напишите, определите класс участвующих в них веществ, дайте им названия по всем номенклатурам.

м) Установите строение вещества $C_7H_6N_2O_3$, выделяющего аммиак при нагревании с разбавленными растворами щелочей. При восстановлении продукта гидролиза получается антралиловая (*o*-аминобензойная) кислота. Все реакции напишите, определите класс участвующих веществ, дайте им названия.

н) Вещество C_4H_7N не образует солей с кислотами. При нагревании его с водным раствором щелочи образует соль $C_4H_7O_2Na$, при электролизе которой получается 2,3-диметилбутан. Напишите все реакции, вещества назовите по всем номенклатурам.

о) Установите строение соединения C_4H_9NO , которое под действием брома и щелочи превращается в вещество C_3H_9N . Последнее с азотистой кислотой дает в основном изопропиловый спирт. Напишите все реакции, исходное вещество назовите по всем номенклатурам.

п) Определите строение вещества $C_4H_6O_2$, если оно реагирует с бикарбонатом натрия с выделением CO_2 , а при озонлизе образует муравьиный альдегид и пировиноградную кислоту ($CH_3COCOON$).

р) Каково строение вещества C_8H_9NO , если оно при щелочном гидролизе образует аммиак, а при окислении продукта его гидролиза получается терефталевая кислота?

с) Какова структурная формула вещества $C_5H_{10}O_2$, которое с пятихлористым фосфором образует вещество C_5H_9OCl , а при сплавлении с избытком едкого натрия – метилпропан? Вещество C_5H_9OCl назовите по всем номенклатурам. Реакции напишите.

т) Определите строение вещества $C_{10}H_{10}O_2$, обладающего следующими

свойствами: 1) обесцвечивает бромную воду; 2) при гидролизе дает соединение $C_9H_8O_2$, реагирующее с водным раствором соды с выделением CO_2 ; 3) при окислении $KMnO_4$ в кислой среде превращается в бензойную кислоту.

у) Вещество $C_6H_{10}O_3$ разлагается действием аммиака на два продукта: $C_3H_6O_2$ (I) и C_3H_7NO (II). Соединение (II) при гидролизе превращается в (I). Определите строение вещества $C_6H_{10}O_3$. Все реакции напишите.

ф) Соединение C_7H_7NO обладает следующими свойствами: 1) при нагревании с водным раствором щелочи выделяет аммиак; 2) при восстановлении $LiAlH_4$ дает бензиламин. Установите строение исследуемого соединения, назовите его, все реакции напишите.

х) Вещество состава $C_4H_4O_4$ обладает кислым характером, при гидрировании образует янтарную кислоту, а при нагревании выделяет воду с образованием соединения $C_4H_2O_3$, обесцвечивающего бромную воду и водный раствор $KMnO_4$. Напишите формулы строения веществ и все реакции.

ц) Гомолог бензола с формулой $C_{10}H_{14}$ при окислении дал 1,3,5-бензолтрикарбоновую кислоту. Каково строение данного гомолога? Напишите формулы строения веществ и все реакции.

ч) Установите строение вещества $C_4H_6O_4$, обладающего кислыми свойствами, образующего при взаимодействии с этанолом в присутствии H_2SO_4 соединения состава $C_8H_{14}O_4$. При нагревании исходное соединение выделяет CO_2 и образует вещество состава $C_3H_6O_2$, водный раствор которого дает кислую реакцию.

ш) Какова структурная формула вещества C_8H_7N , образующего при гидролизе *n*-метилбензойную кислоту, а при восстановлении – *n*-метилбензиламин? Все реакции напишите.

щ) Установите строение вещества состава $C_{11}H_{14}O_2$, которое после щелочного гидролиза превратилось в два соединения: $C_7H_5O_2Na$ и $C_4H_{10}O$. Нагревание соединения $C_7H_5O_2Na$ с твердой щелочью привело к бензолу, а вещество $C_4H_{10}O$ при нагревании с серной кислотой образовало смесь 1-бутена и 2-бутена. Все реакции напишите, все вещества назовите.

э) Установите строение вещества состава $C_4H_8O_2$, которое при взаимодействии с $NaOH$ и $Ca(OH)_2$ образует соли, соответственно, $C_4H_7O_2Na$ и $C_8H_{14}O_4Ca$. Электролиз соли $C_4H_7O_2Na$ привел к гексану, а пиролиз соли $C_8H_{14}O_4Ca$ к дипропилкетону. Напишите все реакции и дайте назва-

ния всем веществам.

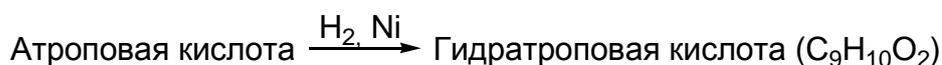
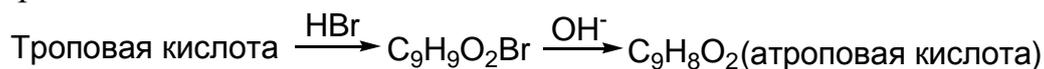
ю) Установите строение вещества состава C_7H_5N , которое может быть получено из соединения C_7H_7NO действием P_2O_5 при температуре $200^\circ C$ и из соединения $C_6H_5N_2Cl$ реакцией Зандмейера.

Задачи повышенной сложности

Задача 10.7.

а) Оставшийся после сгорания натриевой соли карбоновой кислоты белый остаток растворим в воде, причем раствор окрашивает лакмус в синий цвет и реагирует с разбавленной соляной кислотой с выделением пузырьков. Каков его вероятный химический состав?

б) Троповая кислота $C_9H_{10}O_3$ получается из алкалоида *атропина*, находящегося в белладонне. Она дает положительную пробу с CrO_3/H_2SO_4 и окисляется горячим раствором $KMnO_4$ в бензойную кислоту. Троповая кислота превращается в гидратроповую кислоту при помощи следующих реакций:



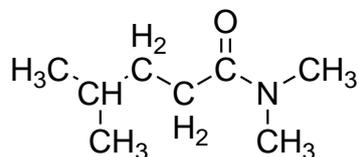
При обработке α -фенилэтилхлорида магнием в эфире и последующем выливании подкисленного раствора на сухой лед получается кислота, амид которой имеет ту же температуру плавления, что и амид гидратроповой кислоты, и не дает с ним депрессии температуры плавления в пробе плавления смеси. Какова структура или структуры, которые можно предложить на основании этих данных для гидратроповой и троповой кислот?

в) Нервоновая кислота быстро обесцвечивает разбавленный раствор $KMnO_4$ раствор Br_2 в CCl_4 . Восстановление в присутствии никеля дает тетракозановую кислоту $n-C_{23}H_{47}COOH$. Окисление нервоновой кислоты в жестких условиях дает две кислоты с эквивалентами нейтрализации 156 ± 3 и 137 ± 2 . Какова структура нервоновой кислоты?

Ответы на раздел «Карбоновые кислоты»

Задача 10.1.

1)

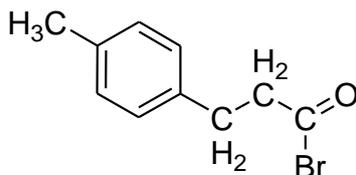


Систематическая номенклатура: N,N-диметиламид 4-метилпентановой кислоты, N,N-диметиламид изогексановой кислоты, N,N-диметилизогексанамид;

Тривиальная номенклатура: N,N-диметиламид γ -метилвалериановой кислоты, N,N-диметиламид изокапроновой кислоты;

Рациональная номенклатура: N,N-диметиламид изобутилуксусной кислоты.

2)

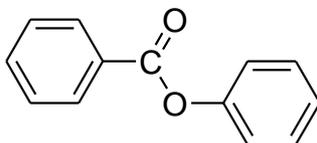


Систематическая номенклатура: бромангидрид 3-(*n*-толил)пропановой кислоты;

Тривиальная номенклатура: бромангидрид β -(*n*-толил)пропионовой кислоты, бромистый β -(*n*-толил)пропионил, β -(*n*-толил)пропионилбромид;

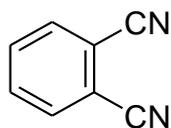
Рациональная номенклатура: бромангидрид (*n*-метилбензил)уксусной кислоты.

3)



Систематическая номенклатура: фениловый эфир бензойной кислоты, фенилбензоат;

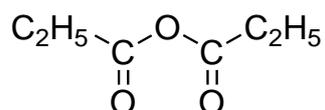
4)



Систематическая номенклатура: динитрил бензол-1,2-дикарбоновой кислоты, бензол-1,2-карбонитрил, 1,2-дицианобензол;

Тривиальная номенклатура: динитрил фталевой кислоты, фталонитрил.

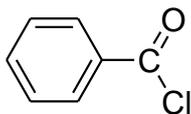
5)



Систематическая номенклатура: ангидрид пропановой кислоты, пропановый ангидрид;

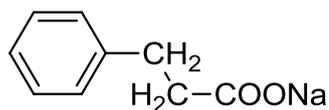
Тривиальная номенклатура: ангидрид пропионовой кислоты, пропионовый ангидрид.

6)



Хлорангидрид бензойной кислоты, хлористый бензоил, бензоилхлорид;

7)



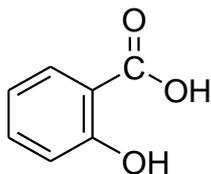
Систематическая номенклатура: 3-фенилпропаноат натрия;

Тривиальная номенклатура: β-фенилпропионат натрия;

Рациональная номенклатура: натровая соль бензилуксусной кислоты, бензилацетат натрия.

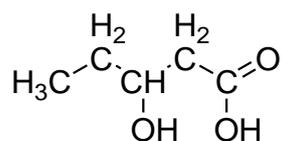
Задача 10.2.

1)



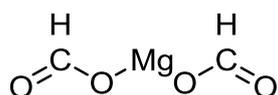
Салициловая кислота, *o*-гидроксибензойная кислота.

2)



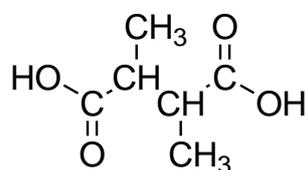
β-Гидроксивалериановая кислота, 3-гидроксипентановая кислота.

3)



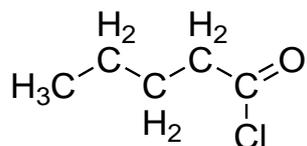
Формиат магния; магниевая соль муравьиной кислоты, магниевая соль метановой кислоты.

4)



2,3-Диметилбутандиовая кислота, α,β-диметилянтарная кислота.

5)

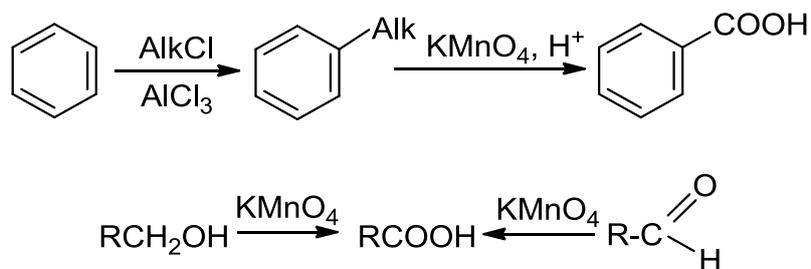


Хлористый валерил, валерилхлорид, хлористый пентаноил, пентаноилхлорид, хлорангидрид валериановой кислоты, хлорангидрид пентановой кислоты.

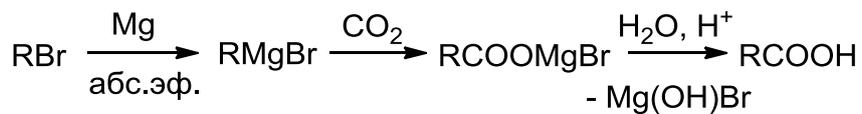
Задача 10.3.

Основные способы получения карбоновых кислот:

1) Окисление алкилбензолов, спиртов, альдегидов:

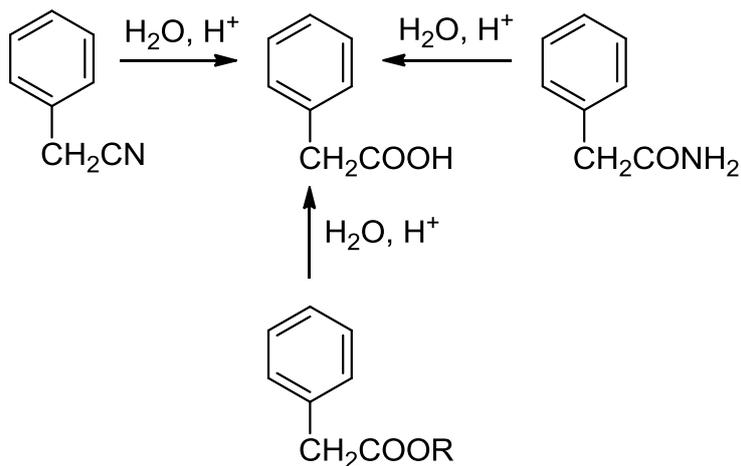


2) Карбоксилирование реактива Гриньяра:



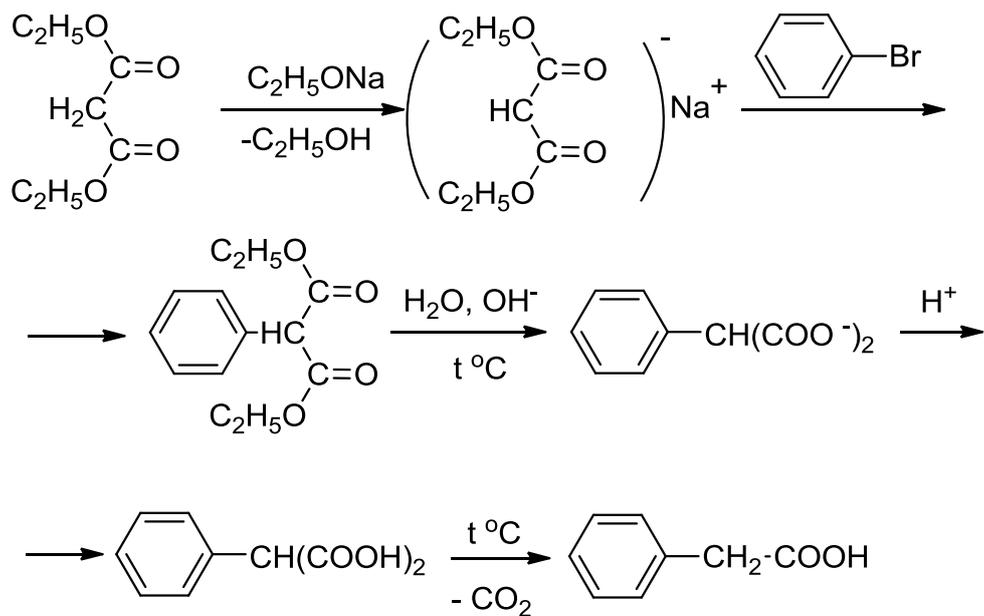
R = Alk, Ar

3) Гидролиз нитрилов, амидов, эфиров:

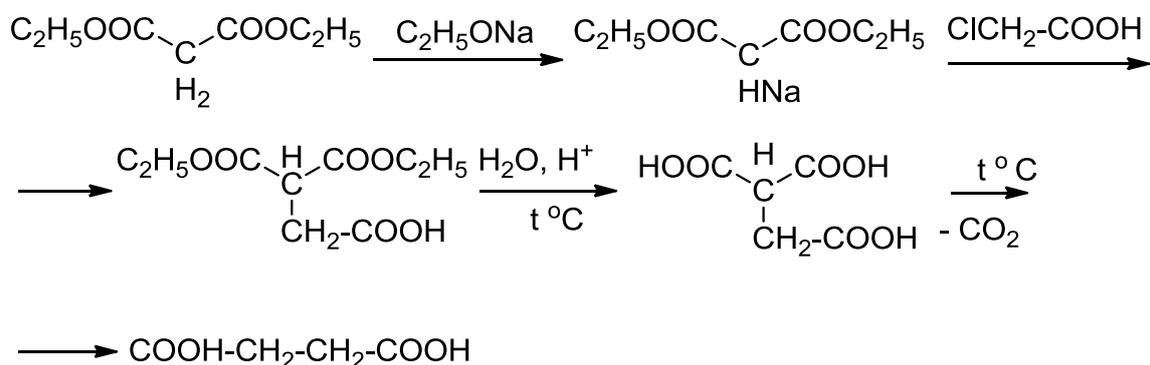


Малоновый синтез:

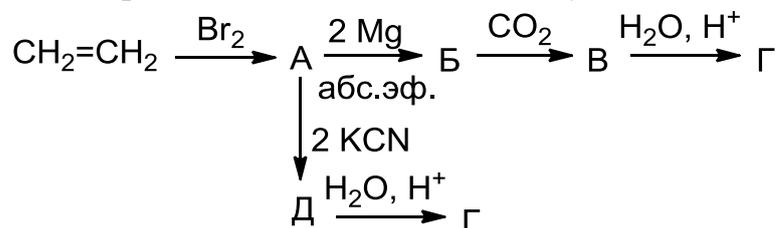
Получение монокарбоновой кислоты:



Получение дикарбоновой кислоты:



а) Схема синтеза янтарной кислоты из этилена двумя способами:



б) См. Основные способы получения карбоновых кислот (задача 10.3).

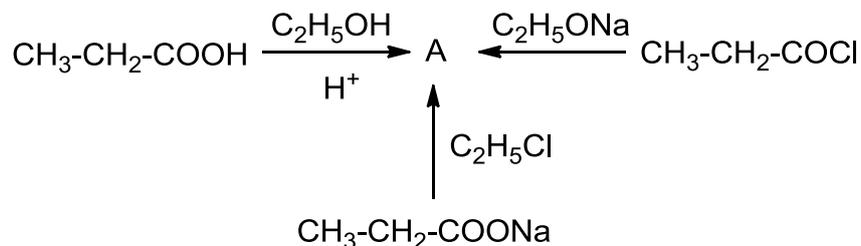
в) См. Основные способы получения карбоновых кислот (задача 10.3).

г) См. Основные способы получения карбоновых кислот (задача 10.3).

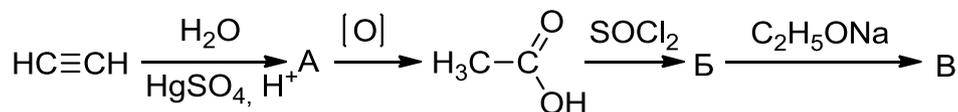
д) См. Основные способы получения карбоновых кислот (задача 10.3).

е) См. Основные способы получения карбоновых кислот (задача 10.3).

ж)



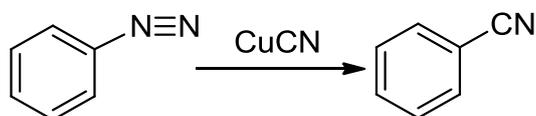
з)



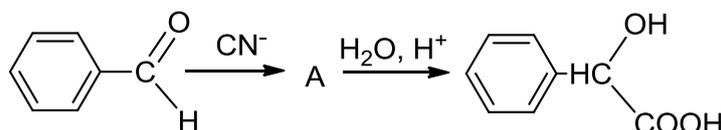
и) См. вариант «а».

к) См. Основные способы получения карбоновых кислот (задача 10.3).

Из соли диазония:



- л) См. Основные способы получения карбоновых кислот (задача 10.3).
- м) Фталевую кислоту можно получить из бензола, используя нитрильный синтез, метод Гриньяра и окисление *o*-диалкилбензола.
- н) См. вариант «э» и вспомните пиролиз солей карбоновых кислот.
- о) Из нитробензола через соль диазония (см. вариант «к»), из бромбензола через нитрильный синтез, из толуола реакцией окисления перманганатом калия.
- п) Из бутанола – реакцией окисления, из пропанола – нитрильным синтезом и методом Гриньяра.
- р) Из бензотрихлорида – реакцией гидролиза.
- с) Для получения фенилуксусной кислоты из толуола используйте нитрильный синтез. Для планирования синтезов получения *m*-хлорбензойной и *n*-хлорбензойной кислот вспомните ориентацию заместителей в бензольном кольце.
- т) Из неопентилового спирта – используйте реакцию окисления, из *трет*-бутилового спирта – нитрильный синтез и метод Гриньяра. Малоновый синтез см. в Основных способах получения карбоновых кислот (задача 10.3).
- у) См. Основные способы получения карбоновых кислот (задача 10.3).
- ф) См. Основные способы получения карбоновых кислот (задача 10.3).
- х) См. Основные способы получения карбоновых кислот (задача 10.3).
- ц) См. вариант «м».
- ч)

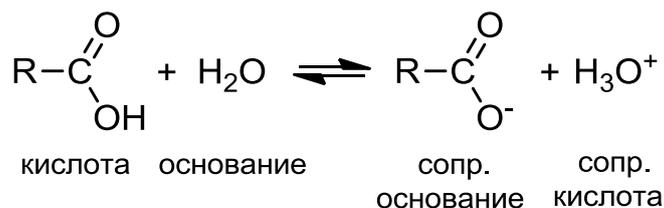


Вспомните качественные реакции спиртов и кислот.

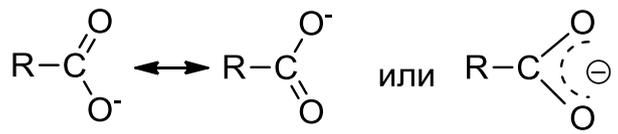
- ш) Для планирования синтезов всех изомерных нитробензойных кислот вспомните ориентацию заместителей в бензольном кольце.
- щ) См. Основные способы получения карбоновых кислот (задача 10.3).
- э) См. Основные способы получения карбоновых кислот (задача 10.3).
- ю) См. Основные способы получения карбоновых кислот (задача 10.3).

Задача 10.4.

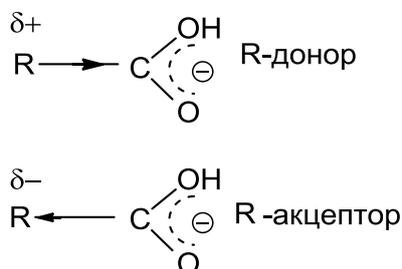
Сила кислоты определяется устойчивостью (стабильностью) ее сопряженного основания:



Карбоксилат-анион стабилизирован резонансом:



поэтому для определения силы кислоты необходимо рассмотреть влияние заместителей, т. е. R, на уменьшение или увеличение стабильности карбоксилат-аниона:



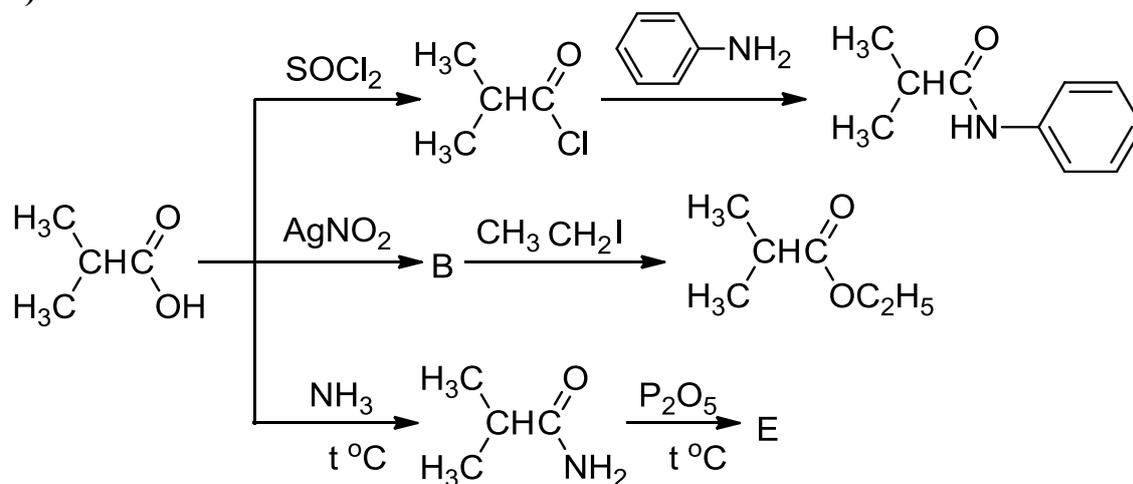
Таким образом, акцепторные заместители стабилизируют карбоксилат-анион и, следовательно, увеличивают силу кислоты, и наоборот.

- а) 2-бромбутановая > 3-бромбутановая > 4-бромбутановая > бутановая кислоты;
- б) α-хлормасляная кислоты > уксусная кислота > вода > этиловый спирт;
- в) муравьиная > хлоруксусная > уксусная > триметилуксусная кислоты;
- г) 2,4,6-тринитробензойная > n-нитробензойная > бензойная > n-аминобензойная кислоты;
- д) 2,4,6-трихлорбензойная > 2,4-дихлорбензойная > n-хлорбензойная > бензойная кислоты;
- е) n-нитробензойная > бензойная > n-толуиловая кислоты > вода > метанол;
- ж) α-хлорфенилуксусная > n-хлорфенилуксусная > фенилуксусная > уксусная кислоты;
- з) уксусная кислота > этиловый спирт > ацетилен > аммиак > этан

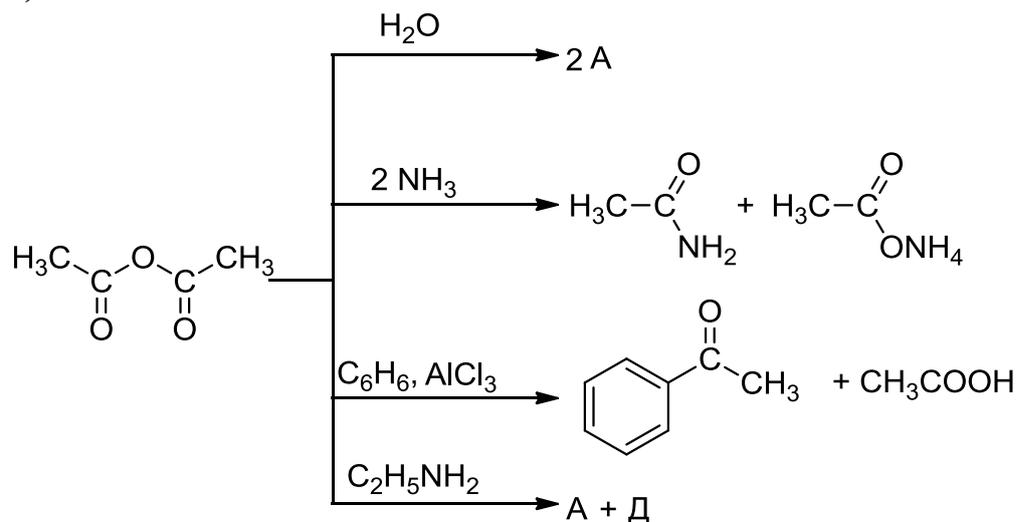
- и)** *n*-нитробензойная > *m*-бромбензойная > бензойная > *n*-толуиловая кислоты;
- к)** гидроксипропановая > пропановая > изомасляная > триметилпропановая кислоты;
- л)** 2-бутиновая > акриловая > α -хлорпропионовая > пропионовая кислоты;
- м)** *n*-нитробензойная > *n*-хлорбензойная > *n*-толуиловая кислоты > *n*-аминобензойная кислоты;
- н)** муравьиная > хлорпропановая > пропановая > изомасляная кислоты;
- о)** хлорпропановая > бромпропановая > пропановая > валериановая > триметилпропановая кислоты;
- п)** муравьиная > пропановая > 2-пропанол > пропин;
- р)** *n*-нитробензойная > *n*-нитрофенилпропановая > β -(*n*-нитрофенил)-пропионовая кислоты;
- с)** фторпропановая > хлорпропановая > фенилпропановая > пропановая кислоты;
- т)** муравьиная кислота > циклогексанкарбоновая кислота > фенол > вода;
- у)** 2,4-динитробензойная > *n*-толуиловая > 2,4,6-триметилбензойная кислоты;
- ф)** циклогексанкарбоновая кислота > фенол > вода > ацетилен > этан;
- х)** 2,4,6-тринитробензойная > *n*-нитробензойная > бензойная > *n*-аминобензойная кислоты;
- ц)** трихлорпропановая > дихлорпропановая > хлорпропановая > пропановая > этанол;
- ч)** 2-хлорциклогексанкарбоновая кислота > циклогексанкарбоновая кислота > фенол > этанол;
- ш)** щавелевая > пропановая > триметилпропановая кислоты;
- щ)** щавелевая > малоновая > пропановая > масляная кислоты;
- э)** *n*-нитробензойная > *n*-хлорбензойная > бензойная > *n*-метоксибензойная кислоты;
- ю)** муравьиная > фенилпропановая > пропановая > изобутановая кислоты;

Задача 10.5.

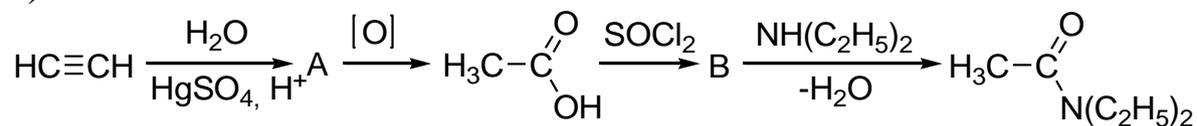
a)



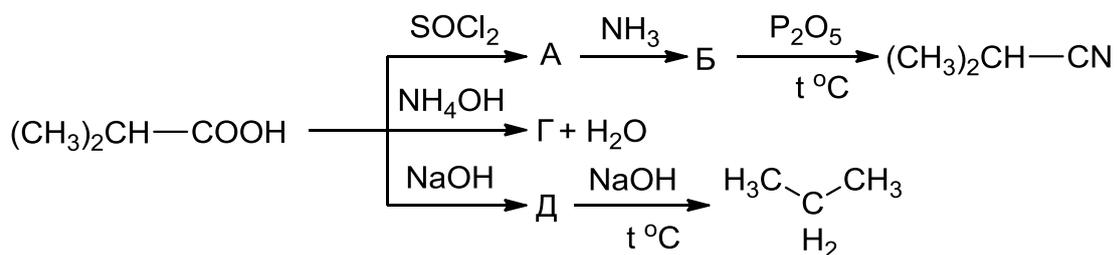
б)



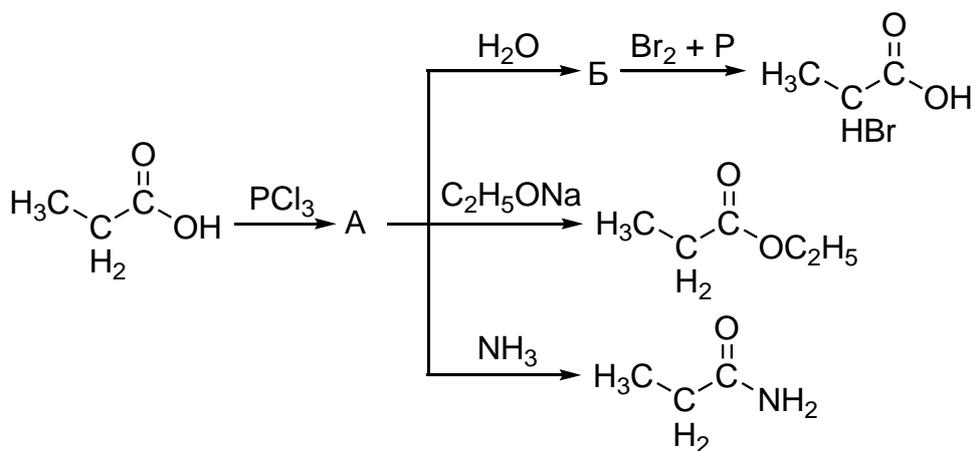
в)



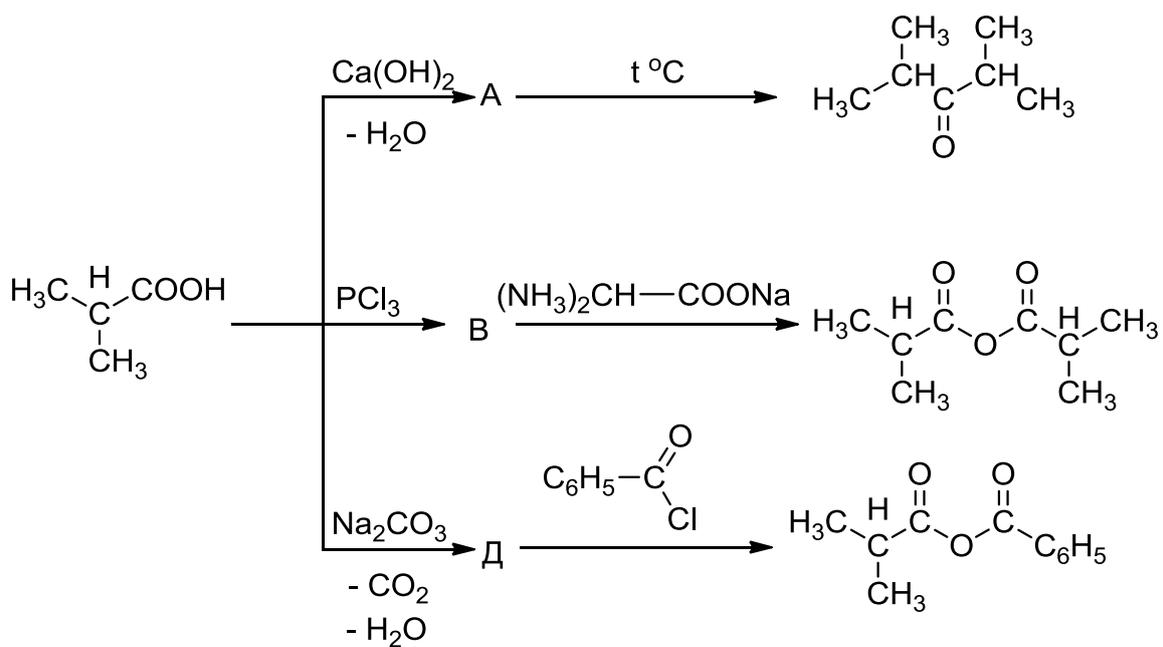
г)



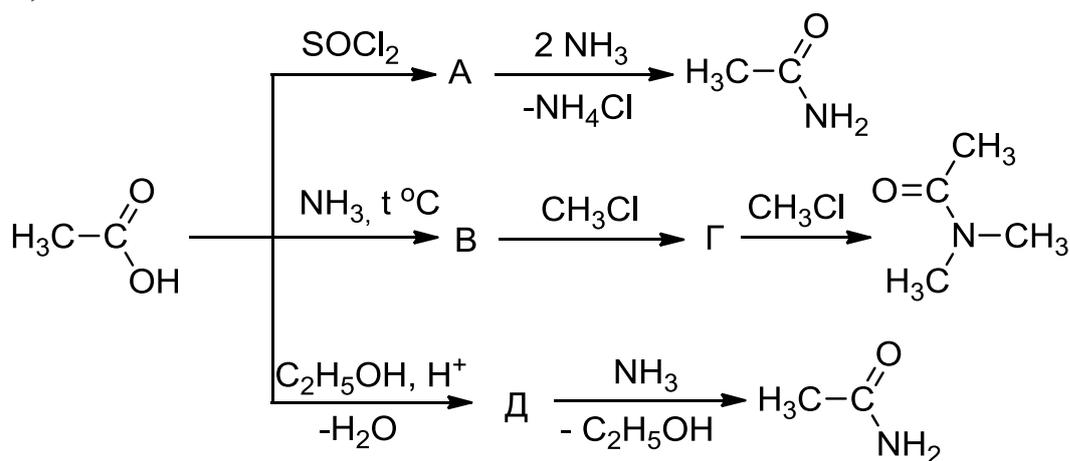
д)



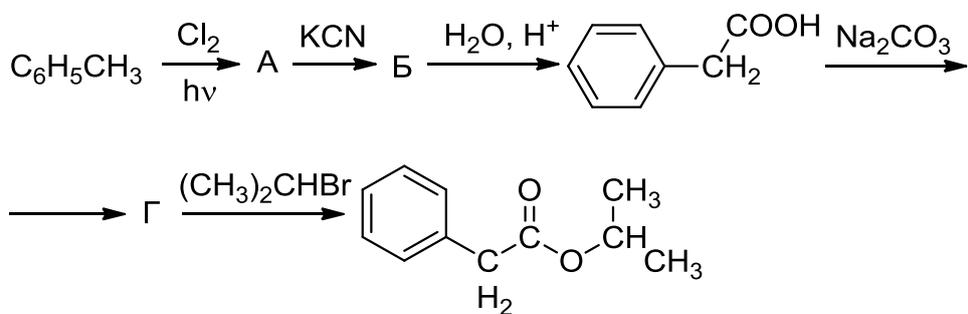
е)



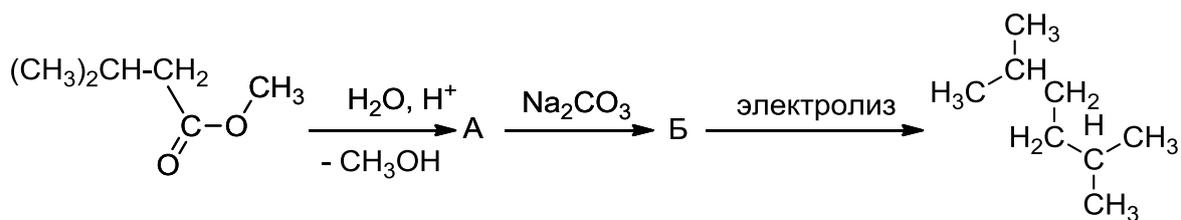
ж)



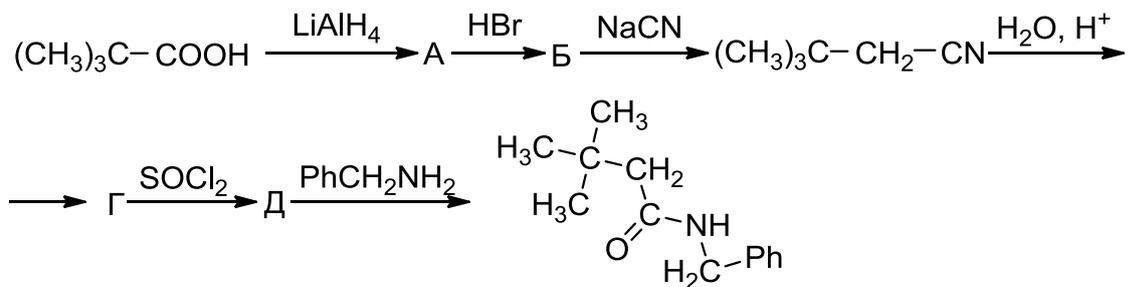
з)



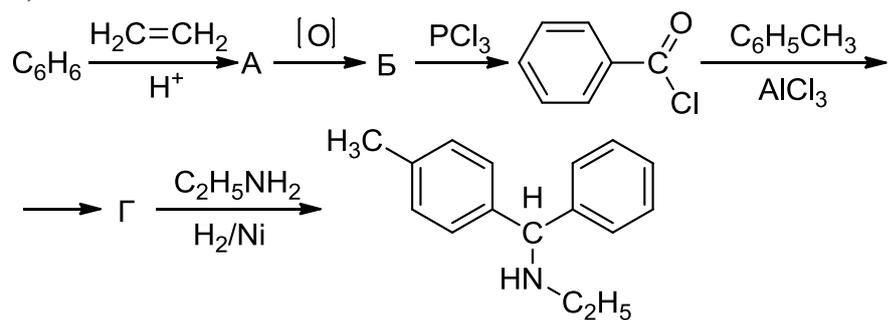
и)



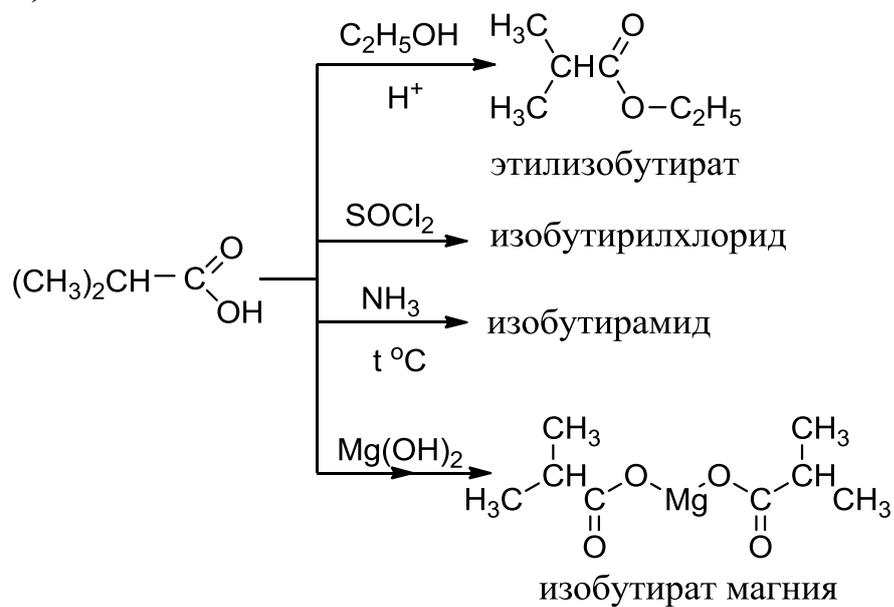
к)



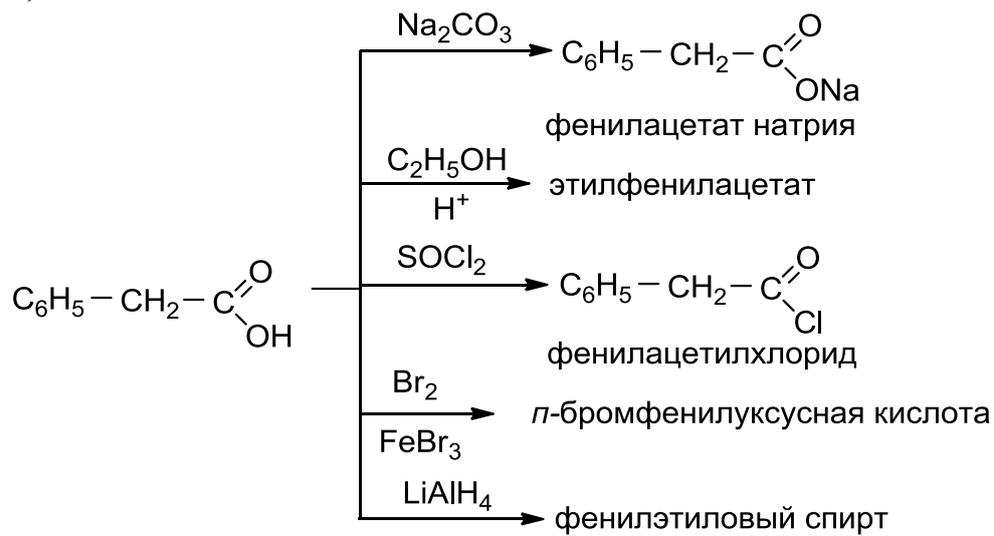
л)



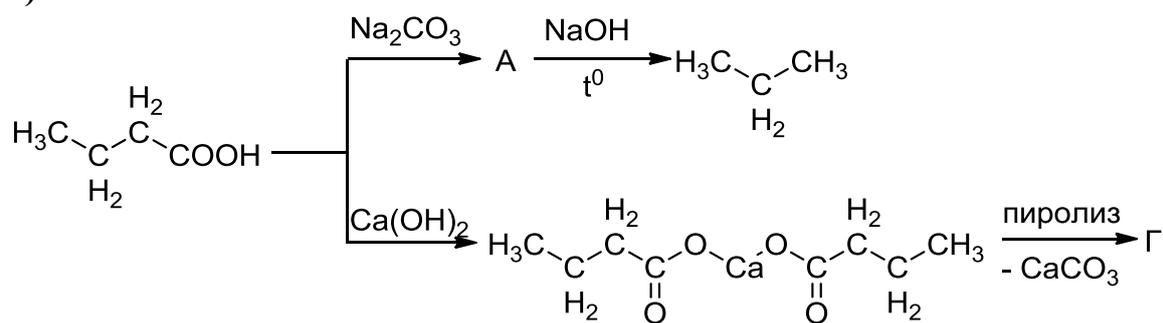
м)



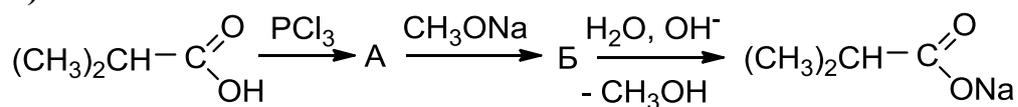
н)



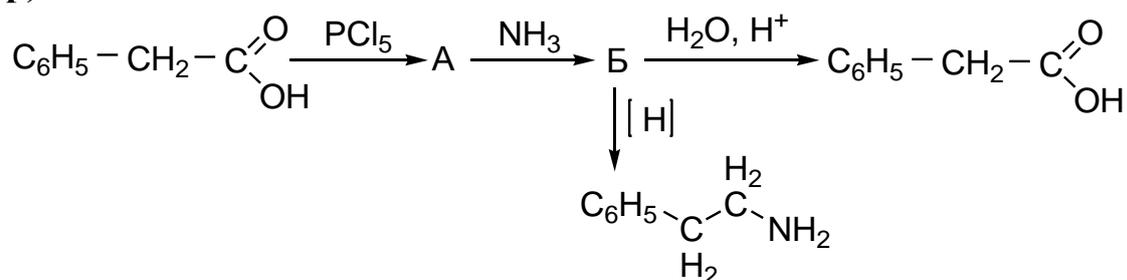
o)



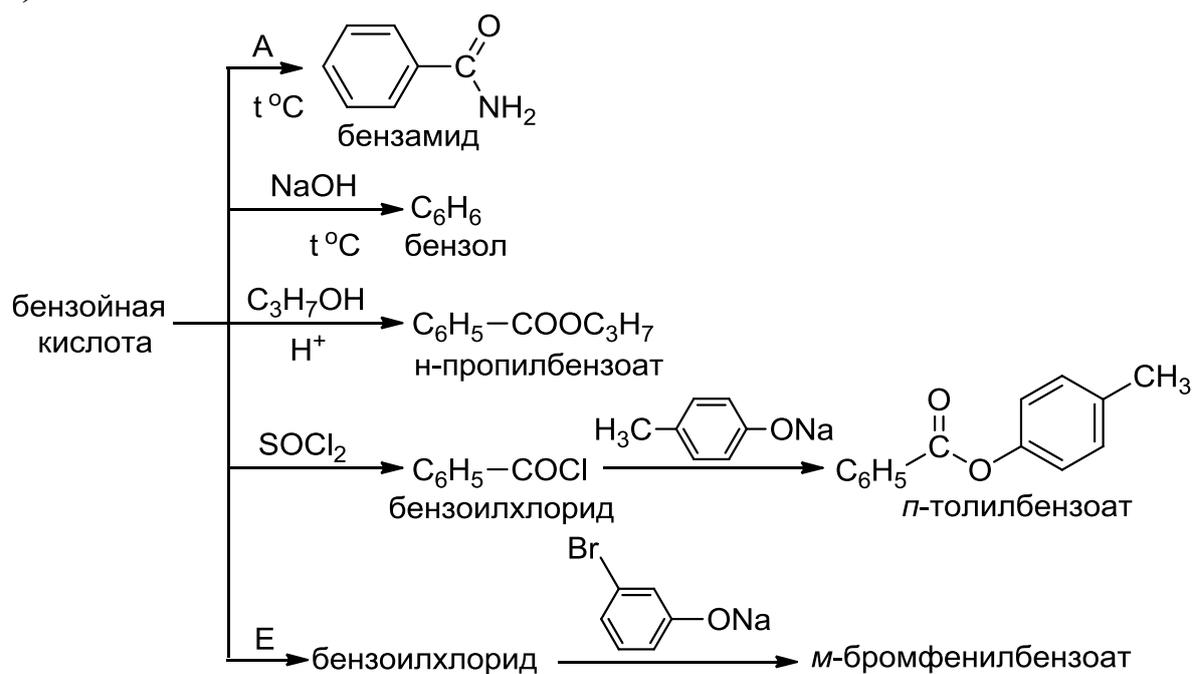
п)



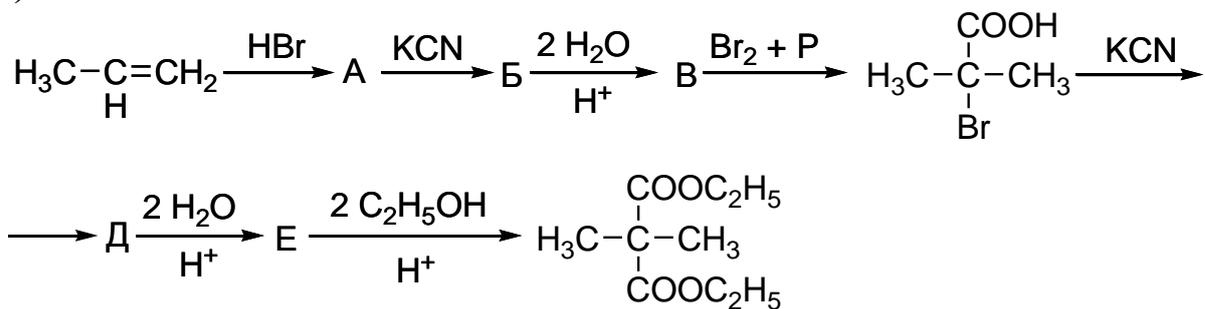
р)



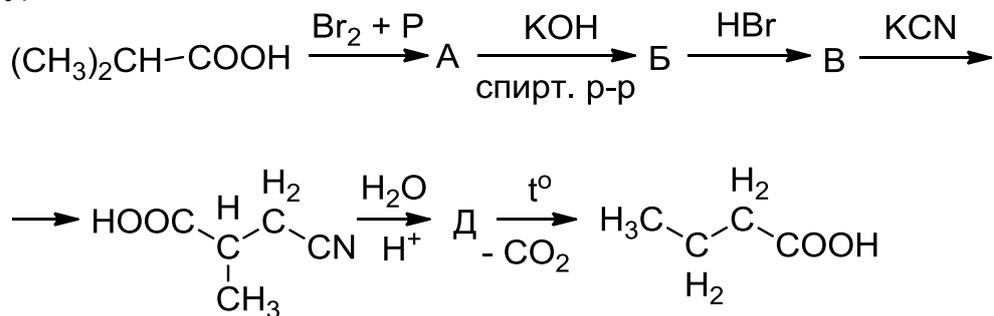
с)



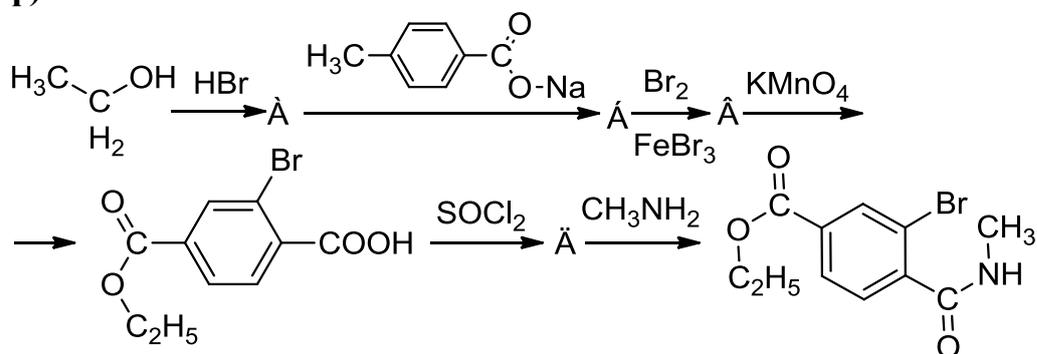
г)



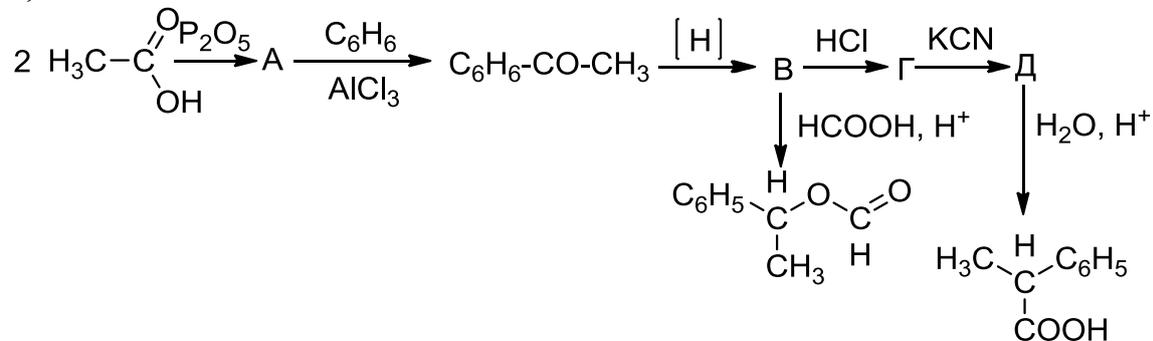
у)



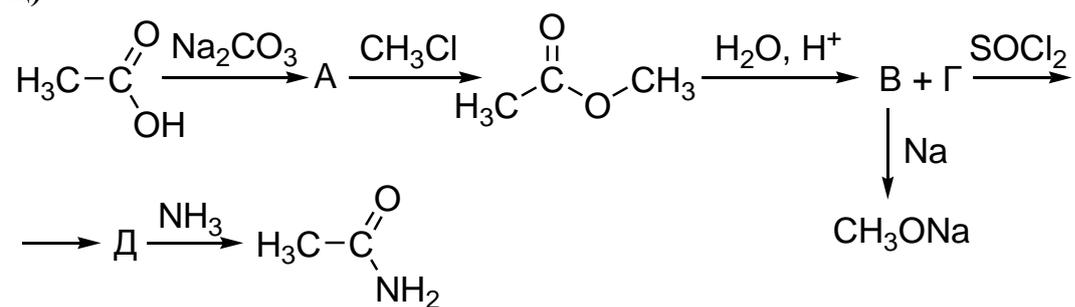
ф)



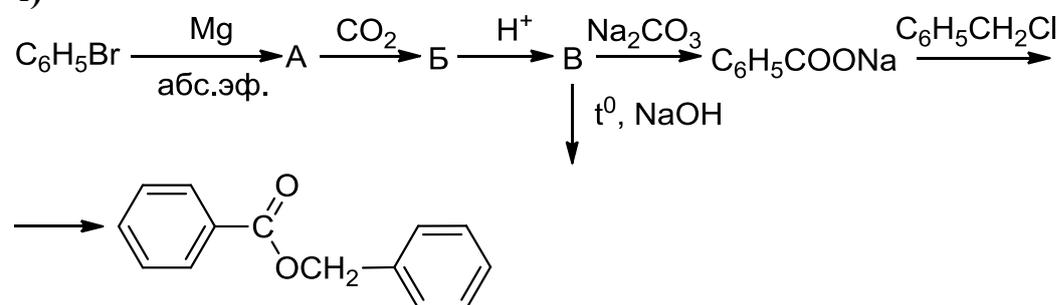
х)



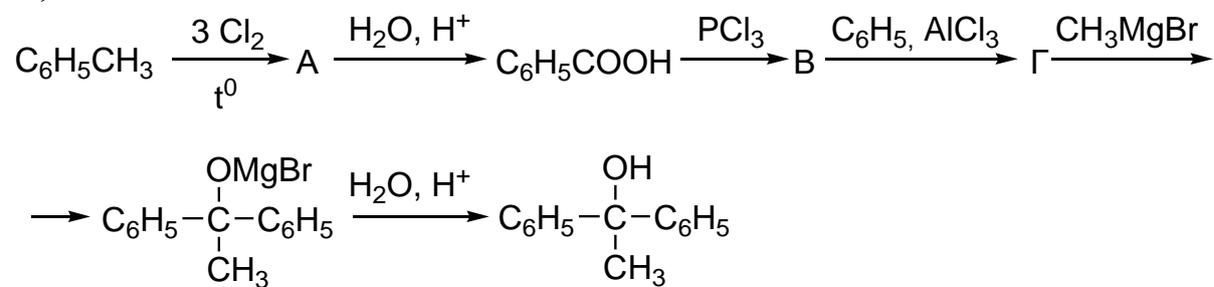
ц)



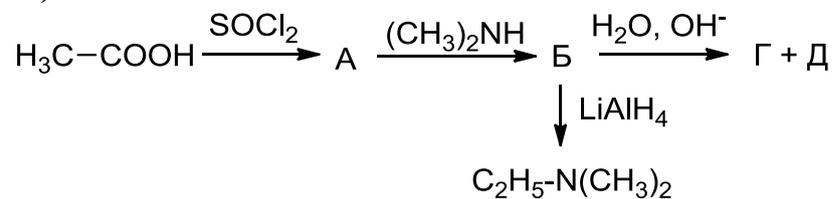
ч)



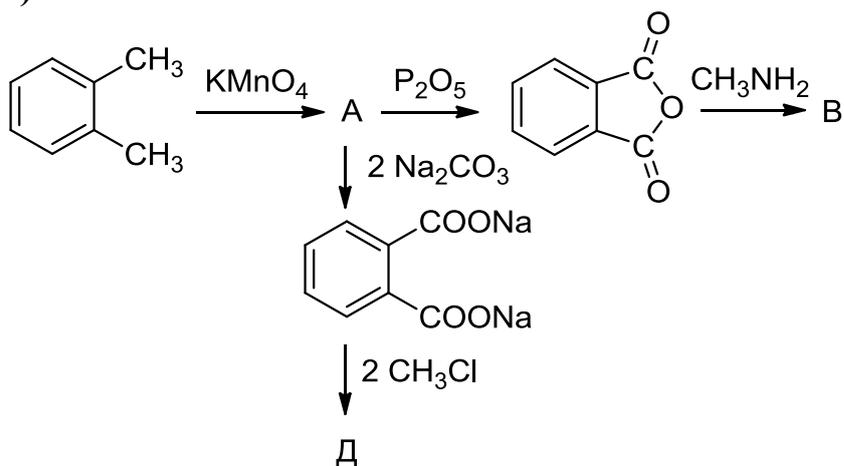
ш)



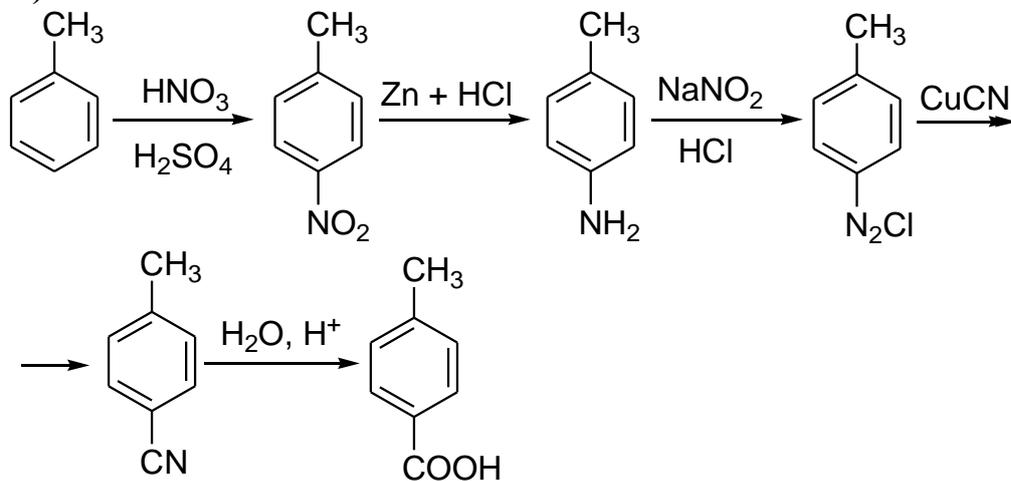
щ)



э)



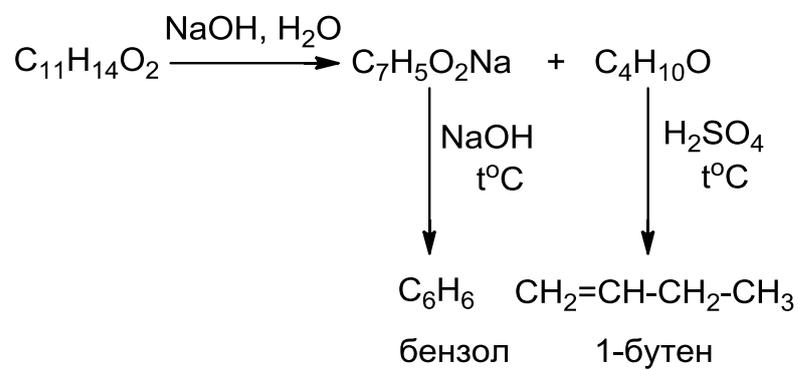
ю)



Задача 10.6.

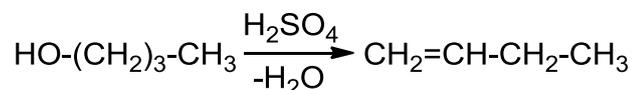
щ) Решение:

Составим схему последовательности произведенных операций:

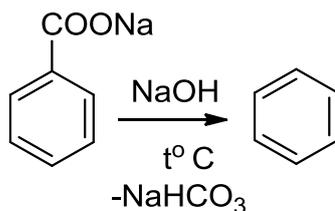


По конечным продуктам (бензол и 1-бутен) предположим, из каких веществ, при указанных в задаче условиях они могли быть получены:

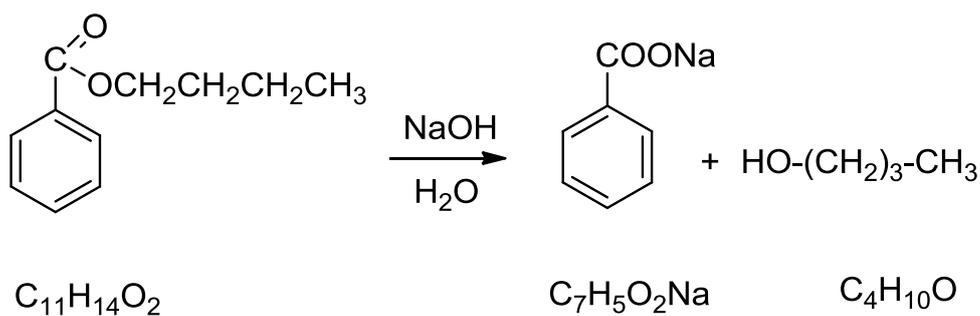
1-бутен может быть получен из 1-бутанола:

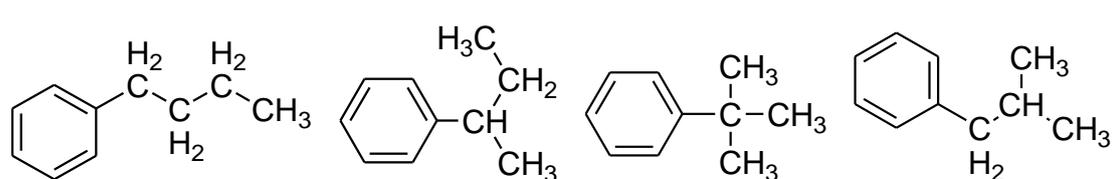
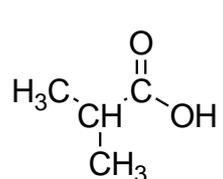
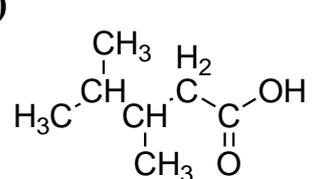
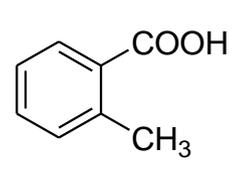


а бензол можно получить из натриевой соли бензойной кислоты:

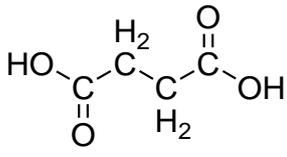
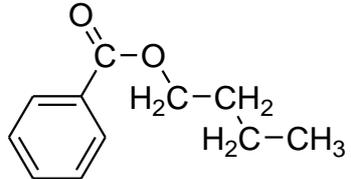
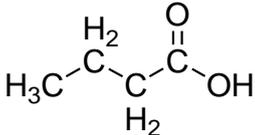
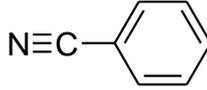


Таким образом, в результате, проанализировав продукты гидролиза, получаем:



<p>а)</p> 		
<p>б)</p> 	<p>в)</p> 	<p>г)</p> 

<p>д)</p> <chem>CC(C)OC(=O)CC(C)C</chem>	<p>е)</p> <chem>O=C(O)c1ccc(Br)cc1</chem>	<p>ж)</p> <chem>CN(C)C(=O)C(C)C</chem>
<p>з)</p> <chem>ClC(=O)c1ccc(Cl)cc1</chem>	<p>и)</p> <chem>CC(C)C(=O)N</chem>	<p>к)</p> <chem>NC(=O)Cc1ccccc1</chem>
<p>л)</p> <chem>CC(C)C(=O)Cl</chem>	<p>м)</p> <chem>NC(=O)c1ccccc1[N+](=O)[O-]</chem>	<p>н)</p> <chem>CC(C)C#N</chem>
<p>о)</p> <chem>CC(C)C(=O)N</chem>	<p>п)</p> <chem>CC(=C)C(=O)O</chem>	<p>р)</p> <chem>NC(=O)c1ccc(C)cc1</chem>
<p>с)</p> <chem>CC(C)C(=O)O</chem>	<p>т)</p> <chem>COC(=O)C=Cc1ccccc1</chem>	<p>у)</p> <chem>CC(=O)OC(=O)CC</chem>
<p>ф)</p> <chem>NC(=O)c1ccccc1</chem>	<p>х)</p> <chem>OC(=O)C=C(O)C(=O)O</chem>	<p>ц)</p> <chem>CC1=C(C)C(C)C=C1</chem>

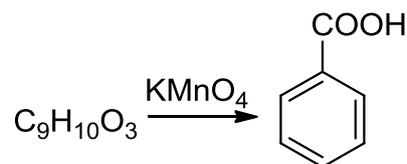
<p>ч)</p> 	<p>ш)</p> 	<p>щ)</p> 
<p>э)</p> 	<p>ю)</p> 	

Задача 10.7.

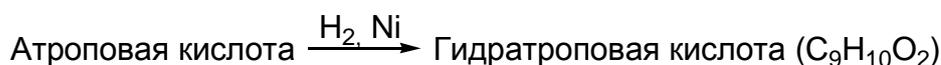
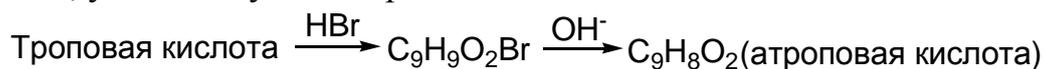
а) Оставшийся после сгорания натриевой соли карбоновой кислоты белый остаток можно отнести к неорганическому веществу, т.к. его температура плавления значительно выше температуры плавления органического вещества. Указание на то, что остаток растворим в воде (раствор окрашивается лакмусом в синий цвет) и реагирует с разбавленной соляной кислотой с выделением пузырьков (CO_2) дает основание утверждать, что остатком является карбонат натрия



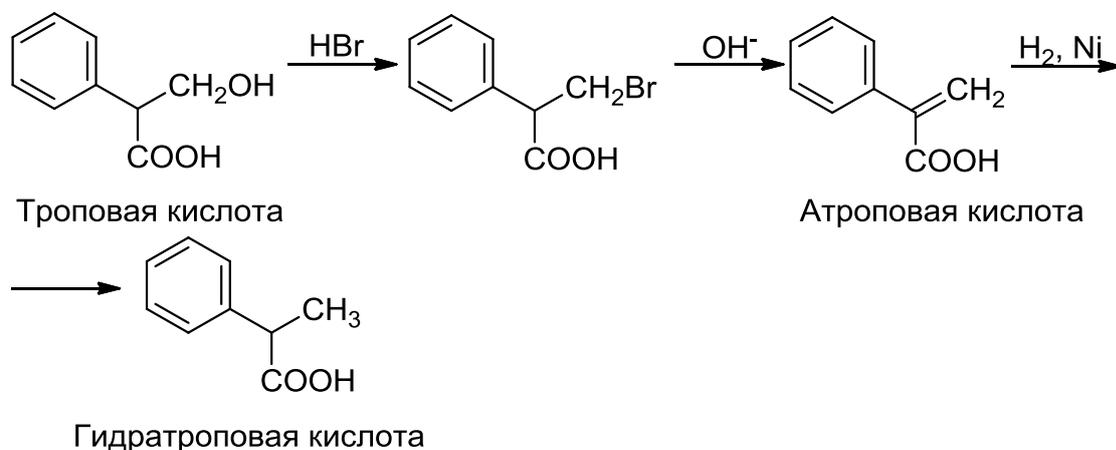
б) Условие задачи о том, что троповая кислота $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ окисляется до бензойной кислоты, указывает на то, что троповая кислота является ароматической монокарбоновой кислотой:



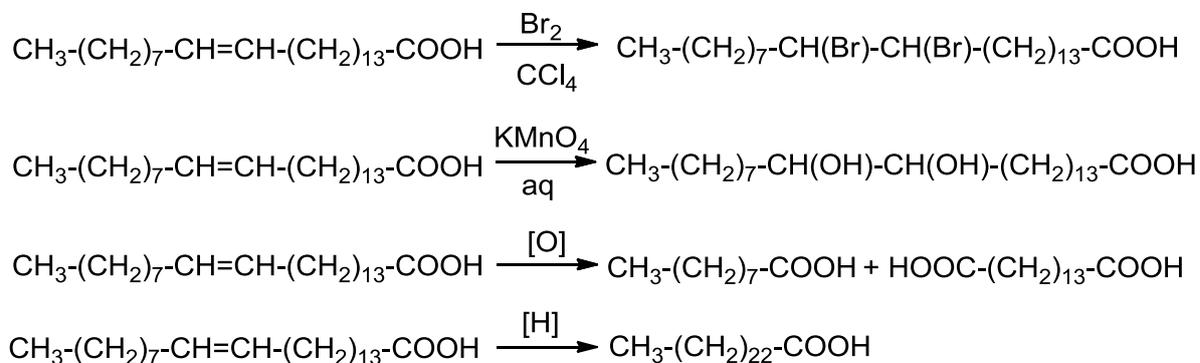
Заместитель в бензольном кольце троповой кислоты имеет три атома углерода, один из которых относится к карбоксильной группе. Таким образом, учитывая условия реакций:



можно утверждать, что в троповой кислоте имеется три атома кислорода (см. реакцию с HBr), что находится он при втором атоме углерода боковой цепи (см. реакцию бромида с OH⁻), тогда в итоге получаем:



в) Условие задачи о том, что нервоновая кислота быстро обесцвечивает разбавленный раствор KMnO₄ и раствор Br₂ в CCl₄ и в жестких условиях дает две кислоты, указывает на то, что в структуре кислоты имеется одна непредельная связь, восстановление которой дает тетракозановую кислоту n-C₂₃H₄₇COOH. Соотношение эквивалентов нейтрализации (156±3 и 137±2) указывает на расположение непредельной связи:



Нервоновая кислота

Тетракозановая кислота

г) а) RCOCl; б) RCOO⁻NH₄⁺, RCONH₂, RCN; в) RCOO⁻NH₄⁺

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Будруджак П. Задачи по химии. – М.:Мир, 1989. – 341 с.
2. Квапневский З., Шаршаневич Т., Киешковский Р., Гонет М., Краевский Э., Уфнальский В. Польские химические олимпиады. – М.:Мир, 1980. – 533 с.
3. Потапов В. М., Татаринчик С. Н., Аверина А. В. Задачи и упражнения по органической химии. – М.:Мир, 1989. – 224 с.
4. Вопросы и задачи по органической химии/Под ред. Суворова Н.Н. – М.:Высш. шк., 1988. – 255 с.
5. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М.:Мир, 1974. – 1134 с.
6. Ким А. М. Органическая химия. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2001. – 814 с.
7. 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 2

ГАЛОГЕН- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ 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