



УЧЕБНИК



С.А. ЯНКОВСКИЙ, Н.С. ДАНИЛОВА

**ЗАДАЧИ  
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ**



---

УЧЕБНИКИ И УЧЕБНЫЕ ПОСОБИЯ  
ДЛЯ СТУДЕНТОВ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ



С. А. ЯНКОВСКИЙ, Н. С. ДАНИЛОВА

# ЗАДАЧИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Рекомендовано Министерством общего и профессионального образования Российской Федерации для использования в учебном процессе



МОСКВА «КОЛОС» 2000

УДК 547(075.8)  
ББК 24.2я73  
Я62

Редактор *О. П. Степанова*

Рецензенты: Российский государственный химико-технологический университет (доктор хим. наук, проф. *Е. В. Юртов*); доктор хим. наук *Е. Н. Олсуфьева* (НИИНА РАН)

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие представляет собой сборник задач по органической химии с решениями и ответами. Оно охватывает вопросы строения, реакционной способности и взаимных превращений органических соединений, дополняет и углубляет лекционный курс примерами практического использования важнейших свойств соединений различных классов в органическом синтезе.

Пособие состоит из вводной главы, в которой освещены общие вопросы курса (номенклатура, изомерия и т. д.), и одиннадцати глав, в которых рассматриваются особенности химии основных классов органических соединений. Особый акцент сделан на изучении химии природных и физиологически активных соединений (липидов, углеводов, окси- и аминокислот, пептидов). Книга содержит свыше 2000 вопросов и упражнений и снабжена большим количеством обобщающих схем и таблиц, наглядно демонстрирующих химические превращения функциональных групп.

Большое внимание уделено изучению таких важнейших теоретических вопросов курса органической химии, как механизмы и стереохимия реакций, кислотность и основность соединений, таутомерия и др., т. е. тому, что объясняет свойства веществ и закономерности химических превращений. Пособие учит выбирать правильную стратегию при планировании многостадийного синтеза органических соединений из заданных исходных веществ, учитывая преимущества и недостатки различных методов.

Предлагаемые задания подразделяются на два уровня сложности. Задачи первого уровня соответствуют небольшим лекционным курсам и комментируются обобщающими схемами. Задачи второго уровня соответствуют более углубленному изучению предмета и

**Янковский С. А., Данилова Н. С.**  
Я62 Задачи по органической химии. — М.: Колос, 2000. — 328 с. (Учебники и учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений).

ISBN 5—10—003506—4.

Учебное пособие содержит материал для углубленного изучения органической химии. Главы книги посвящены отдельным классам органических соединений и расположены в том же порядке, что и основные разделы общего курса. Каждая тема представлена задачами и ответами, иллюстрированными структурными формулами, и отражает закономерности химических свойств соединений и суть их превращений.

Для студентов вузов, а также для преподавателей и учащихся школ и колледжей с углубленным изучением химических дисциплин.

УДК 547(075.8)  
ББК 24.2я73

ISBN 5—10—003506—4

© Издательство «Колос», 2000

снабжены решениями, причем для однотипных задач они объединены.

Учебное пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, а также для учащихся школ и колледжей, в программе которых органическая химия изучается как отдельный предмет, может быть полезно преподавателям соответствующего профиля.

В книге приняты следующие сокращения:

в прис. — в присутствии;

конц. — концентрированная;

н. у. — нормальные условия;

р. — реакция;

разб. — разбавленная;

р-р — раствор;

т. кип. — температура кипения;

т. пл. — температура плавления;

ЧАО — четвертичное аммониевое основание;

ЧАС — четвертичная аммониевая соль;

NBS — N-бромсукцинимид;

alc. — водно-спиртовой раствор;

Hal — галоген.

## Раздел первый ЗАДАЧИ

### Глава 1 ОБЩАЯ ЧАСТЬ

№ 1-1. Раскройте причины выделения органической химии в отдельную науку. Сравните свойства органических и неорганических веществ.

№ 1-2. Назовите главные источники органических соединений.

№ 1-3. Перечислите основные методы выделения, очистки и контроля степени чистоты органических соединений.

№ 1-4. Как проводят качественный элементный анализ органических соединений? Напишите уравнения реакций, лежащих в основе методов обнаружения углерода, водорода, азота, серы и галогенов.

№ 1-5 — 1-14. Рассчитайте элементный состав (в %) соединений:

№ 1-5  $C_6H_6O$ ; № 1-6  $C_3H_6O_3$ ; № 1-7  $C_3H_7Cl$ ; № 1-8  $C_4H_8O_2$ ;  
№ 1-9  $C_6H_{12}O_6$ ; № 1-10  $C_2H_5NO_2$ ; № 1-11  $C_3H_6Br_3$ ; № 1-12  
 $C_6H_8O_2N_2S$ ; № 1-13  $CH_4ON_2$ ; № 1-14  $C_6H_8OCl$ .

№ 1-15 — 1-34. Определите эмпирические формулы веществ по приведенным ниже данным:

№ 1-15 52,1 % C, 13,1 % H, 34,8 % O,  $d_H = 23$ ; № 1-16 92,2 % C, 7,8 % H,  $d_H = 39$ ; № 1-17 85,71 % C, 14,29 % H,  $d_H = 21$ ; № 1-18 29,8 % C, 6,3 % H, 44,0 % Cl,  $M = 80,5$ ; № 1-19 78,6 % C, 8,4 % H, 12,92 % N,  $M = 107$ ; № 1-20 32,0 % C, 4,0 % H, молекула содержит кислород,  $M = 150$ ; № 1-21 85,71 % C, 14,29 % H,  $d_H = 28$ , вещество обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия; № 1-22 40,0 % C, 6,67 % H;  $d_{\text{по воздуху}} \sim 1$ ; № 1-23 20,0 % C; 6,67 % H, 46,67 % N, остальное — кислород,  $M = 60$ ; № 1-24 79,2 % C, 5,5 % H, остальное — кислород,  $d_H = 53$ ; № 1-25 48,7 % C, 13,6 % H, 37,8 % N,  $M = 74$ ; № 1-26 25,2 % C, 2,8 % H, 49,6 % Cl, остальное — кислород,  $M = 143$ ; № 1-27 67,9 % C, 5,7 % H, 26,4 % N,  $M = 106$ ; № 1-28 46,38 % C, 5,90 % H, 27,01 % N, остальное — кислород,  $M = 155$ ; № 1-29 пенициллин G, 57,45 % C, 5,40 % H, 8,45 % N, 9,61 % S,  $M = 334$ ; № 1-30 витамин PP, 59,10 % C, 4,92 % H, 22,91 % N, остальное — кислород,  $M = 123$ ; № 1-31 хлорамфеникол (антибиотик), 40,88 % C, 3,74 % H, 21,95 % Cl, 8,67 % N, остальное — кислород,  $M = 323$ ; № 1-32 папаверин, 70,8 % C, 4,1 %

H, 4,1 % N, остальное — кислород, M = 339; № 1-33 индиго (краситель), 73,3 % C, 3,8 H, 10,7 % N, остальное — кислород, M = 262; № 1-34 метилоранж (индикатор), 51,4 % C, 4,3 % H, 12,8 % N, 9,8 % S, 7,0 % Na, остальное — кислород, M = 327.

№ 1-35. Молекула ферроцена содержит 30,02 % железа (один атом). Определите молекулярную массу соединения.

№ 1-36. При разложении 0,736 г образца технического хлористого метила пероксида натрия выделившийся хлорид-анион образовал 2,068 г хлорида серебра. Определите: а) какое процентное содержание хлора в образце; б) какое процентное содержание хлора должно быть в  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ; какое количество хлорида серебра должно получиться из того же количества; в) хлористого метилена, г) хлороформа, д) четыреххлористого углерода.

№ 1-37. Сколько литров кислорода (при н. у.) потребуется для полного сгорания: а) 16 г метана; б) 14 г этилена; в) 6,5 г ацетилена; г) 9,2 г этанола. Сколько литров  $\text{CO}_2$  образуется в каждом случае?

№ 1-38. Монобромид алкана содержит 65 % брома. Какова молекулярная формула этого соединения?

№ 1-39 — 1-61. Рассчитайте процентный состав соединений по данным элементного анализа:

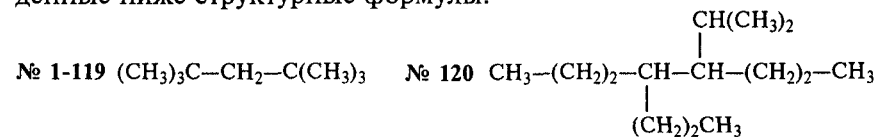
№ 1-39 0,2475 г навеска, 0,4950 г  $\text{CO}_2$ , 0,2025 г  $\text{H}_2\text{O}$ ; № 1-40 0,2346 г навеска, 0,4488 г  $\text{CO}_2$ , 0,2754 г  $\text{H}_2\text{O}$ , вещество содержит кислород; № 1-41 0,6 г навеска, 0,55 г  $\text{CO}_2$ , 0,09 г  $\text{H}_2\text{O}$ , вещество содержит кислород; № 1-42 0,2 г навеска, 0,14 г  $\text{CO}_2$ , 0,12 г  $\text{H}_2\text{O}$ , вещество содержит кислород; № 1-43 4,37 мг навеска, 15,02 мг  $\text{CO}_2$ , 2,48 мг  $\text{H}_2\text{O}$ ; № 1-44 4,02 мг навеска, 9,14 мг  $\text{CO}_2$ , 3,71 мг  $\text{H}_2\text{O}$ , вещество содержит кислород; № 1-45 0,2175 г навеска, 0,5825 г  $\text{BaSO}_4$ ; № 1-46 0,395 г навеска, 0,582 г  $\text{BaSO}_4$ ; № 1-47 0,38 г навеска, 1,17 г  $\text{BaSO}_4$ ; № 1-48 0,2595 г навеска, 0,35 г  $\text{BaSO}_4$ ; № 1-49 0,197 г навеска, 0,3525 г иодида серебра; № 1-50 0,2562 г навеска, 0,3066 г бромида серебра; № 1-51 0,207 г навеска, 0,282 г бромида серебра; № 1-52 0,2 г навеска, 20,7 мл азота (15 °C; 760 мм); № 1-53 3,15 мг навеска, 10,81 мг  $\text{CO}_2$ , 1,79 мг  $\text{H}_2\text{O}$ ; № 1-54 2,15 мг навеска, 4,65 мг  $\text{CO}_2$ , 1,99 мг  $\text{H}_2\text{O}$ ; № 1-55 3,02 мг навеска, 8,86 мг  $\text{CO}_2$ , 5,43 мг  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $d_H = 15$ ; № 1-56 8,23 мг навеска, 9,26 мг  $\text{CO}_2$ , 3,94 мг  $\text{H}_2\text{O}$ , анализ 5,32 мг того же образца по методу Кариса дал 13,49 мг хлорида серебра; № 1-57 5,95 мг навеска, 13,97 мг  $\text{CO}_2$ , 2,39 мг  $\text{H}_2\text{O}$ , 7,55 мг хлорида серебра; № 1-58 2,83 мг навеска, 4,05 мг  $\text{CO}_2$ , 2,34 мг  $\text{H}_2\text{O}$ , вещество содержит кислород; № 1-59 газообразный углеводород, 1 л навеска, 3,926 г  $\text{CO}_2$ , 1,608 г  $\text{H}_2\text{O}$ , плотность 1,251 г/л; № 1-60 3,10 мг навеска, 4,40 мг  $\text{CO}_2$ , 2,70 мг  $\text{H}_2\text{O}$ , M = 62; № 1-61 3,04 мг навеска, 8,62 мг  $\text{CO}_2$ , 2,07 мг  $\text{H}_2\text{O}$ , анализ 2,20 мг этого вещества по методу Дюма дал 0,26 мл азота (н. у.).

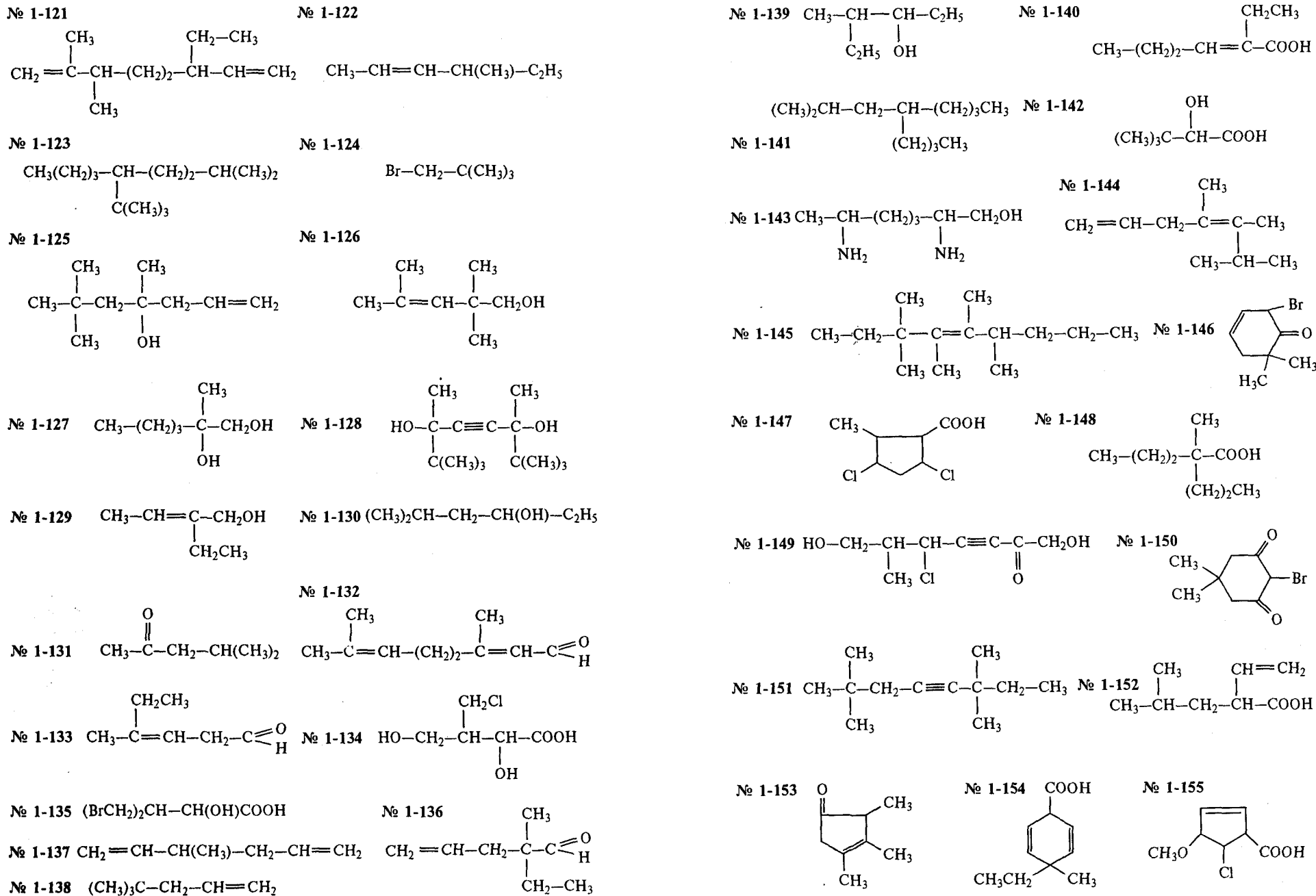
## НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (№ 1-62 — 1-165)

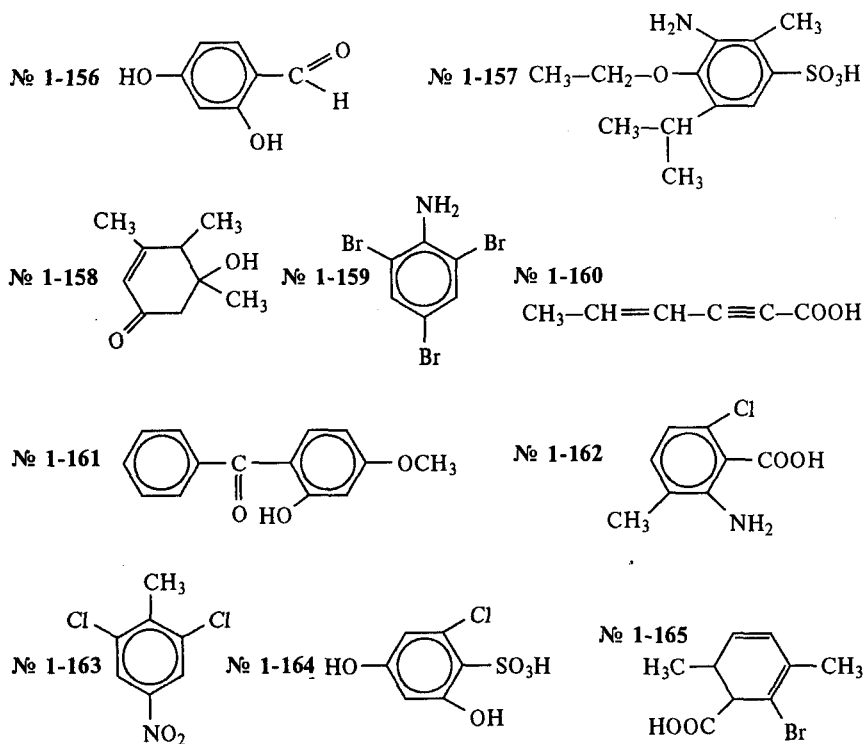
№ 1-62 — 1-118. По названию вещества составьте его структурную формулу:

№ 1-62 бутилтретбутилизомилметан; № 1-63 дитретбутилметан; № 1-64  $\alpha$ -метил- $\beta$ -вторбутилэтилен; № 1-65 метилаллилнеопентилкарбинол; № 1-66 этилизобутилкарбинол; № 1-67 метилэтиллалилуксусный альдегид; № 1-68 метилизобутилкетон; № 1-69 метилдипропилуксусная кислота; № 1-70  $\alpha$ -винилизовалериановая кислота; № 1-71  $\beta, \beta$ -ди(бромметил)молочная кислота; № 1-72  $\beta, \beta, \beta$ -триметилмолочная кислота; № 1-73  $\alpha$ -этил- $\beta$ -пропилакриловая кислота; № 1-74 неопентилтретпентацетилен; № 1-75  $\alpha, \beta$ -диметил- $\alpha$ -аллил- $\beta$ -вторбутилэтилен; № 1-76 4-пропил-5-изопропилоктан; № 1-77 2-метил-5-третбутилпентан; № 1-78 2-метил-4-бутилоктан; № 1-79 2,2,4,4-тетраметилпентан; № 1-80 3-метилгексадиен-1,5; № 1-81 4,4-диметилпентен-1; № 1-82 4-метилгексен-2; № 1-83 2,3-диметил-6-этилоктадиен-1,7; № 1-84 1-бром-2,2-диметилпропан; № 1-85 4-метилгексанол-3; № 1-86 2-метилгександиол-1,2; № 1-87 2-этилбутен-2-ол-1; № 1-88 2,2,4-триметилпентен-3-ол-1; № 1-89 2,2,3,6,7,7-гексаметилоктин-4-диол-3,6; № 1-90 4-метилгексен-3-аль-1; № 1-91 3,7-диметилоктадиен-2,6-аль-1; № 1-92 4-метилпентанон-2; № 1-93 2,6-диаминогептанол-1; № 1-94 2-метил-2-пропилпентановая кислота; № 1-95 гексен-4-ин-2-овая кислота; № 1-96 5-хлор-1,7-диокси-6-метилгептин-3-он-2; № 1-97 3,3-диметил-2-оксибутановая кислота; № 1-98 2,4-диокси-(3-хлорметил)бутановая кислота; № 1-99 4,6,6-триметилгептен-1-ол-4; № 1-100 3,3,4,5,6-пентаметилпентен-4; № 1-101 2-этилгексен-2-овая кислота; № 1-102 2,2,6,6-тетраметилоктин-4; № 1-103 4,5,6-триметилоктадиен-1,4; № 1-104 2-бром-6,6-диметилциклогексен-3-он-1; № 1-105 5-хлор-4-метоксициклопентен-2-карбоновая-1 кислота; № 1-106 2-бром-5,5-диметилциклогександион-1,3; № 1-107 2,3,4-триметилциклопентен-3-он-1; № 1-108 3,5-дихлор-2-метилциклопентанкарбоновая-1 кислота; № 1-109 4-метил-4-этилциклогексадиен-2,5-карбоновая-1 кислота; № 1-110 2-бром-3,6-диметилциклогексадиен-2,4-карбоновая кислота; № 1-111 3,4,5-триметил-3-оксициклогексен-5-он-1; № 1-112 2-амино-6-хлор-3-метилбензойная кислота; № 1-113 6-хлор-2,4-диоксибензолсульфокислота; № 1-114 2,4,6-триброманилин; № 1-115 фенил-(4-метокси-2-оксифенил)кетон; № 1-116 2,6-дихлор-4-нитротолуол; № 1-117 2,4-диоксибензальдегид; № 1-118 3-амино-4-этокси-2-метил-5-изопропилбензолсульфокислота.

№ 1-119 — 1-165. Назовите соединения, которые имеют приведенные ниже структурные формулы:







#### ИЗОМЕРИЯ. КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ (№ 1-166 — 1-199)

№ 1-166. Напишите структурные формулы: а) пяти изомерных гексанов; б) девяти изомерных гептанов; в) восьми изомерных монохлорпентанов; г) девяти изомерных дибромбутанов. Назовите соединения по номенклатуре IUPAC.

№ 1-167. Напишите формулы всех изомеров пентена и гексена.

№ 1-168. Исключая соединения с двойными связями, напишите структурные формулы всех изомеров, имеющих формулу  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ , и назовите их.

№ 1-169 — 1-175. Рассмотрите зависимость изменения потенциальной энергии молекулы от двугранного угла, образованного связями при вращении вокруг  $\text{C}-\text{C}$  для следующих веществ:

№ 1-169 этана; № 1-170 пропана; № 1-171 бутана (вокруг  $\text{C}^2-\text{C}^3$ ); № 1-172 этаноламина; № 1-173 2,3-диметилбутана (вокруг  $\text{C}^2-\text{C}^3$ ); № 1-174 2,2,3,3-тетраметилбутана (вокруг  $\text{C}^2-\text{C}^3$ ); № 1-175 2-метилбутана (вокруг  $\text{C}^2-\text{C}^3$ ).

№ 1-176. Рассмотрите относительную стабильность конформационных изомеров метилциклогексана.

№ 1-177. Изобразите структурные формулы двух кресловидных конформаций для цис-1-третбутил-4-метилциклогексана. Обе ли эти конформации эквивалентны? Какая из них стабильнее и преобладает в равновесии?

№ 1-178. Рассмотрите кресловидные конформации цис- и транс-1,2-диметилциклогексанов. Для какого изомера (цис- или транс-) обе конформации эквивалентны? Для изомера, имеющего неэквивалентные конформации, укажите более стабильную. Какая конформация 1,2-диметилциклогексана преобладает в равновесной смеси конформеров?

№ 1-179. Изобразите кресловидные конформационные структурные формулы для всех дихлорциклогексанов.

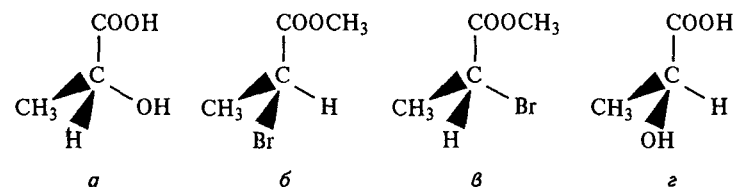
№ 1-180. Какая конформация 1-третбутил-1-метилциклогексана наиболее стабильна?

№ 1-181. Напишите структурные формулы для двух кресловидных конформаций: цис-1-изопропил-3-метилциклогексана и транс-1-изопропил-3-метилциклогексана. В каждой паре укажите более стабильную.

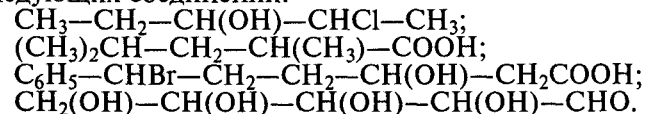
№ 1-182. Какие изомеры более стабильны: а) цис- или транс-1,2-диметилциклогексан; б) цис- или транс-1,3-диметилциклогексан; в) цис- или транс-1,4-диметилциклогексан?

№ 1-183. Дайте определения следующим понятиям: а) асимметрический атом углерода; б) оптически активная (хиральная) молекула; в) энантиомеры; г) диастереоизомеры; д) рацемическая смесь; е) мезосоединение. Изобразите структурные формулы перечисленных ниже соединений, имеющих стереоцентр: 1-хлорпропан, бромхлоридметан, 1-хлор-2-метилпропан, 2-хлор-2-метилпропан, 2-бромбутан, 1-хлорпентан, 2-хлорпентан, 3-хлорпентан.

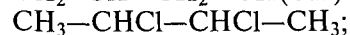
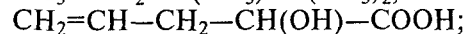
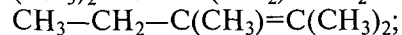
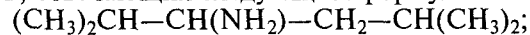
№ 1-184. Изобразите проекции Фишера для следующих соединений:



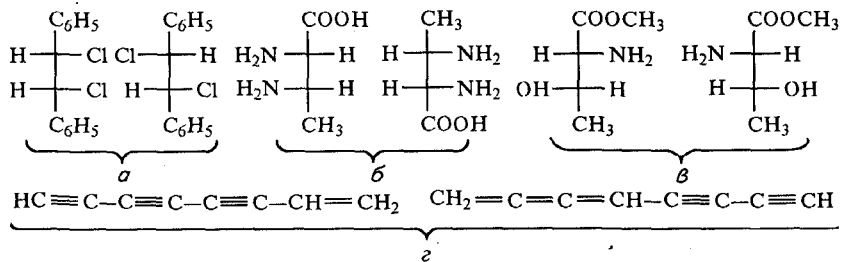
№ 1-185. Сколько оптически активных форм возможно для следующих соединений:



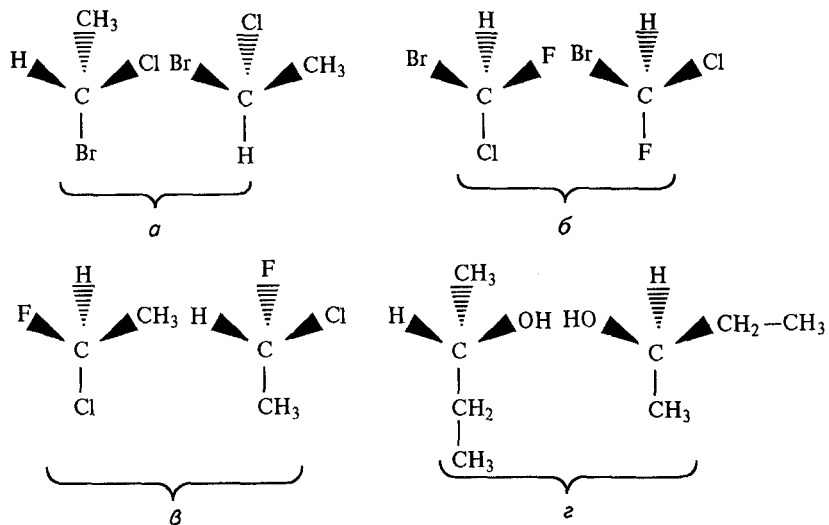
№ 1-186. Укажите число и характер возможных стереоизомеров, отвечающих следующим формулам:



№ 1-187. Являются ли следующие пары изомеров энантиомерами, эпимерами, диастереомерами, геометрическими изомерами, структурными изомерами или они идентичны друг другу:

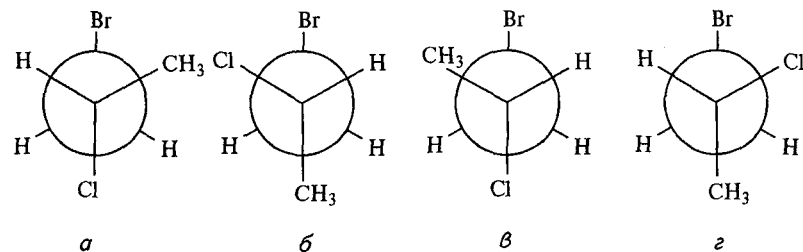


№ 1-188. Являются ли следующие пары соединений энантиомерами или же молекулами одного вещества, изображенными в разных ориентациях?



№ 1-189. Объясните понятия конформации и конфигурации на примере 1-хлор-1-бромэтана. На проекциях Ньюмена показано

несколько конформаций 1-бром-2-хлорпропанов:

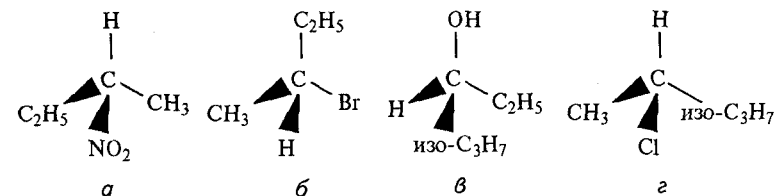


Одинаковы ли они по конфигурации асимметричного атома углерода?

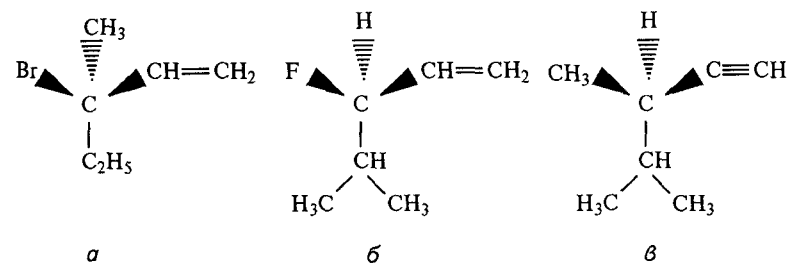
№ 1-190. Сформулируйте правила R,S-номенклатуры для обозначения конфигураций энантиомеров. Расположите заместители в порядке уменьшения их старшинства: а) H, D, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, Cl, OH; б) CH<sub>2</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, H-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, CH<sub>2</sub>Br, изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; в) -CHO, -COOH, CH<sub>2</sub>OH; г) HC≡C-, CH<sub>2</sub>=CH-, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-; д) NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>, -COOH.

№ 1-191. Напишите трехмерные формулы для энантиомеров глицеринового альдегида (2,3-диоксипропаналя) и обозначьте их по R,S-номенклатуре.

№ 1-192. Назовите по D,L- и R,S-номенклатуре соединения:

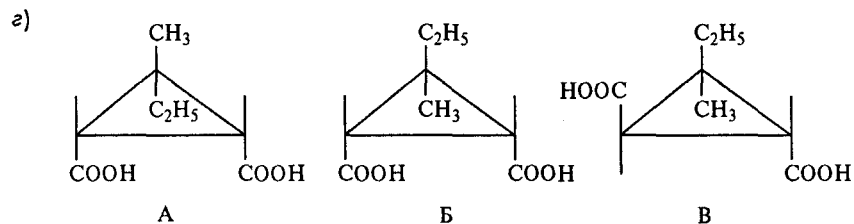
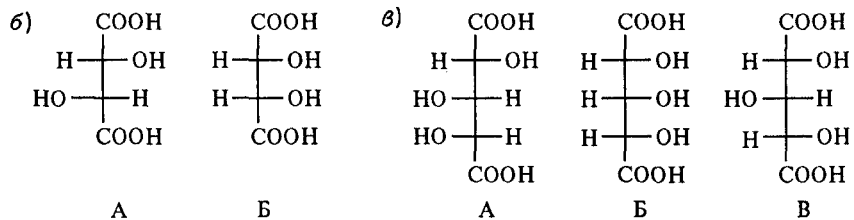


№ 1-193. Обозначьте R или S следующие соединения:



№ 1-194. Укажите, какие из приведенных ниже соединений являются оптически активными:

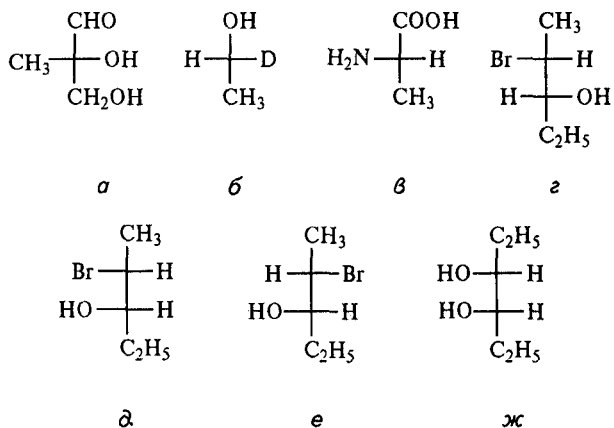
а) 2-оксибутановая кислота, 2-окси-2-метилпропановая кислота;



№ 1-195. Напишите стереоизомеры для 2,3-дибромпентана.

№ 1-196. Изобразите пространственные формулы: а) R-2-хлорбутана; б) S-гексанола-3; в) S-1,2-дибромпропана; г) R-2,3-диметилпентана; д) S-2-хлор-2-бромбутана.

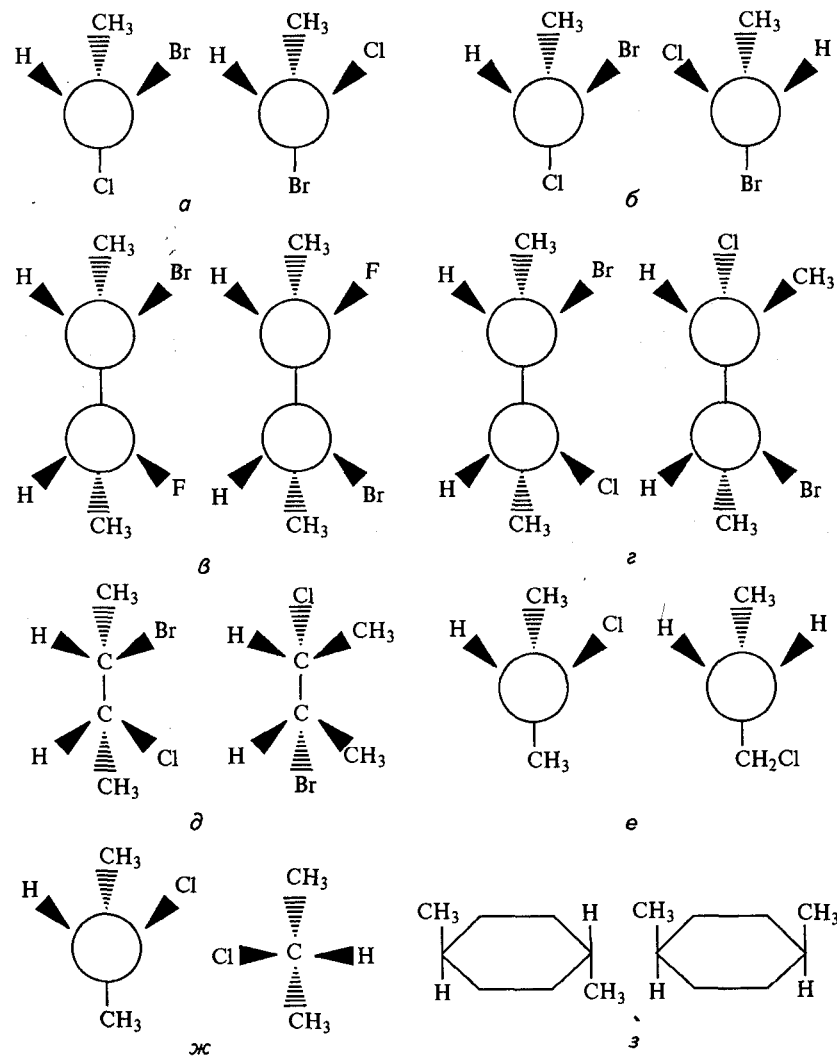
№ 1-197. Определите абсолютную конфигурацию (R и S) каждого асимметрического атома:

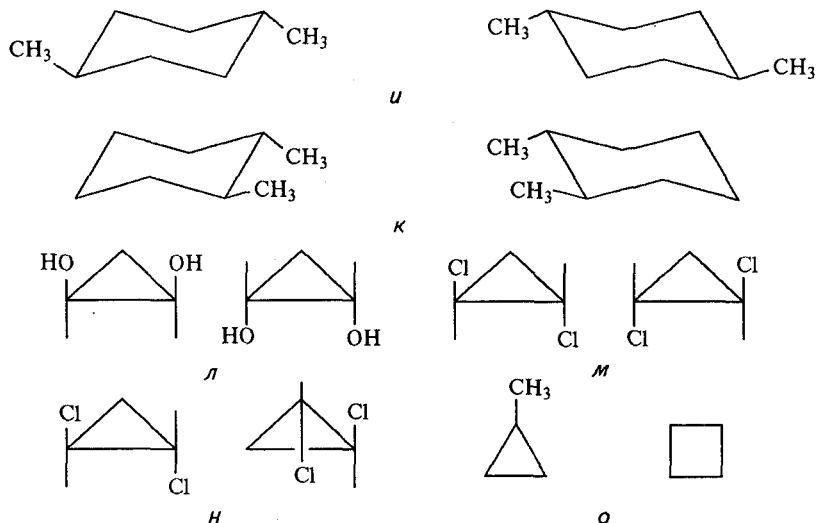


№ 1-198. Изобразите трехмерные формулы для всех стереоизомеров каждого из следующих веществ: а) 2,3-дихлорбутана; б) 1-хлор-2-бромбутана; в) 1,2,3-трибромбутана; г) 1,2,3,4-тет-

рабромбутана; д) 2,3,4-трихлорпентана; е) 1,3-диметилциклопентана; ж) 1-бром-2-хлорциклогексана; з) 1-бром-3-хлорциклогексана; и) 1-бром-4-хлорциклогексана. Укажите энантиомеры и мезоформы.

№ 1-199. Рассмотрите следующие пары соединений и определите, чем они являются по отношению друг к другу: энантиомеры, диастереоизомерами, структурными изомерами и др. или представляют собой одно и то же вещество:





№ 1-200. Выведите в общем виде формулу углеводорода, молекула которого содержит  $n$  атомов углерода,  $d$  двойных связей,  $t$  тройных связей и  $c$  циклов. Покажите, что молекула любого углеводорода содержит четное число атомов водорода. Выведите общие формулы: а) алкенов; б) алкинов; в) производных бензола, содержащих насыщенные боковые цепи.

№ 1-201. Покажите, что молекула любой оксикислоты содержит четное число атомов водорода.

#### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ (№ 1-202 — 1-215)

№ 1-202. Установлено, что при хлорировании алканов при температуре  $20^\circ\text{C}$  с учетом фактора вероятности относительная скорость замещения атома водорода изменяется в порядке: третичный > вторичный > первичный и составляет (на один атом водорода)  $5,0 : 3,8 : 1,0$ . Используя эти данные, предскажите соотношения изомерных продуктов при монохлорировании: а) пропана; б) бутана; в) изобутана; г) 2,3-диметилбутана; д) пентана; е) изопентана; ж) 2,2,3-триметилбутана; з) 2,2,4-триметилпентана.

№ 1-203. Приведите механизм хлорирования 2,3-диметилбутана.

№ 1-204. Объясните механизм хлорирования метилциклопентана.

№ 1-205. Приведите механизм нитрования 2-метилпропана в газовой фазе (р. Коновалова).

№ 1-206. Приведите механизм реакции сульфохлорирования бутана.

№ 1-207. Предложите схему синтеза дициклопентила из циклопентана и неорганических реактивов.

№ 1-208. Как можно превратить циклопропан в гексан, используя только неорганические реактивы?

№ 1-209. Алкан  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  может быть получен восстановлением ( $\text{Zn}/\text{HCl}$ ) только двух алкилхлоридов ( $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ ) и гидрированием только двух алкенов ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ). Какова структура алкана?

№ 1-210. Алкан  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  может быть получен восстановлением по Клеменсену ( $\text{Zn}/\text{HCl}$ ) пяти различных алкилхлоридов ( $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ ). Напишите структурные формулы алкана и упомянутых алкилхлоридов.

№ 1-211. Установите строение предельного углеводорода, который при гидрировании дает 3-метилпентан, а в результате бромирования превращается в 2,4-дибром-3-метилпентан.

№ 1-212. Установите строение алкилиодида, который при нагревании с иодистоводородной кислотой дает изобутан, а с металлическим натрием образует 2,5-диметилгексан. Приведите схемы реакций.

№ 1-213. Три различных алкена при каталитическом гидрировании образуют 2-метилбутан. Напишите уравнения реакций.

№ 1-214. Какие четыре циклоалкена при гидрировании образуют метилциклопентан?

№ 1-215. Углеводород  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  образует третичное нитропроизводное. Установите его строение.

## Глава 2 АЛКЕНЫ И ДИЕНЫ

№ 2-1. Приведите механизм хлорирования пропилена в следующих условиях: а) в полярном растворителе; б) в газовой фазе при температуре ниже  $200^\circ\text{C}$ ; в) в газовой фазе при температуре  $500^\circ\text{C}$ .

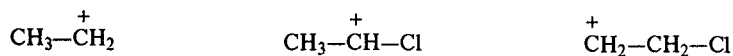
№ 2-2. Пропилен  $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH}_2$  (меченый  $^{14}\text{C}$  — радиоактивный изотоп) превращается в бромистый аллил в результате свободнорадикального бромирования. Что можно сказать о положении меченого атома ( $^{14}\text{C}$ ) в полученном веществе?

№ 2-3. При хлорировании изобутилена, меченого  $^{14}\text{C}$  по метиленовой группе, и последующем озоноллизе были получены формальдегид и меченый хлорацетон. Напишите механизм хлорирования изобутилена.

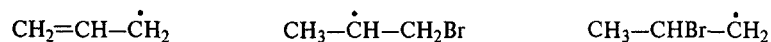
№ 2-4. Расположите следующие катионы и радикалы в порядке возрастания их стабильности (легкости образования):



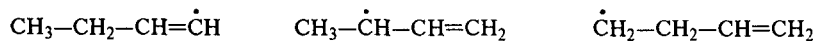
а



б



в



г

№ 2-5. Напишите уравнения реакции гидробромирования бутена-1: а) в присутствии перекисей; б) в отсутствие перекисей. Рассмотрите механизмы. Сформулируйте правило Марковникова и дайте ему объяснение.

№ 2-6. Какой продукт образуется при взаимодействии пентена-1 и монохлорида иода  $\text{ICl}$ ?

№ 2-7. Предложите механизм присоединения бромистого водорода к 3,3,3-трифторпропену-1.

№ 2-8. Изобутилен конденсируется с этиленом и хлористым водородом, образуя 3,3-диметил-1-хлорбутан. Покажите ионный механизм этой реакции.

№ 2-9. Объясните изменение реакционной способности в реакциях электрофильного присоединения в рядах: а) этилен < пропилен < 1,1-диметилэтилен; б) хлор > бром > иод; в)  $\text{HCl}$  <  $\text{HBr}$ .

№ 2-10. Рассмотрите механизм бромирования дивинила.

№ 2-11. Рассмотрите механизм димеризации изобутилена в присутствии минеральных кислот.

№ 2-12. Рассмотрите механизм реакции изобутилена с изобутаном при катализе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

№ 2-13. Напишите схему получения полихлорвинила в присутствии перекиси. Дайте определение понятиям: «полимеризация», «мономер», «полимер», «степень полимеризации».

№ 2-14. Напишите механизм катионной полимеризации пропилена в присутствии кислот.

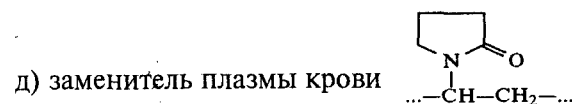
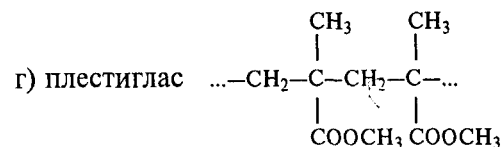
№ 2-15. Напишите механизм анионной полимеризации акрилонитрила в присутствии металлорганического катализатора (бутиллития).

№ 2-16. Напишите структуры мономеров, из которых получены следующие полимеры:

а) орлон ...— $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})$ —...

б) тефлон ...— $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ —...

в) саран ...— $\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2$ —...



е) фторопласт-3 ...— $\text{CF}_2\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{CFCl}$ —...

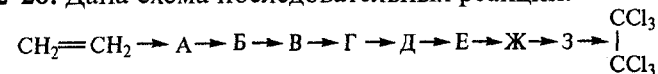
№ 2-17 — 2-25. Напишите уравнения реакций сополимеризации:

№ 2-17 этилена с бутеном-2; № 2-18 изобутилена со стиролом; № 2-19 изобутилена с пропиленом; № 2-20 бутадиена-1,3 со стиролом; № 2-21 дивинила с акрилонитрилом; № 2-22 изопрена с бутеном-2; № 2-23 2,3-диметилбутадиена-1,3 со стиролом; № 2-24 хлоропрена с акрилонитрилом; № 2-25 изопрена с пропиленом.

№ 2-26. Изобразите конфигурации цепей полимеров, полученных из бутадиена-1,3 в результате: а) цис-1,4-присоединения; б) транс-1,4-присоединения.

№ 2-27. Какими химическими особенностями обладают сопряженные диены? Предложите способ разделения смеси циклогексадиена-1,3 и циклогексадиена-1,4.

№ 2-28. Дана схема последовательных реакций:



Известно, что реакции включают в себя присоединение хлора и отщепление хлористого водорода. Назовите реактивы, используемые на каждой стадии, установите строение веществ А—З.

№ 2-29. Углеводороды н-гексан и гексен-3 имеют близкие температуры кипения. Как очистить химическим путем: а) н-гексан от примеси гексена-3; б) гексен-3 от примеси н-гексана?

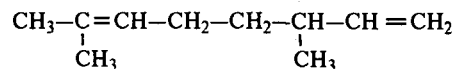
№ 2-30. Используя правило Марковникова, напишите уравнения реакций гидрохлорирования, гидратации, сульфатации и гипохлорирования триметилэтилена.

№ 2-31 — 2-35. Напишите схемы озонлиза следующих соединений:

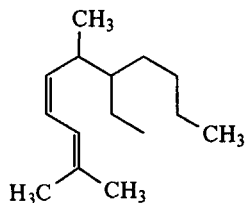
№ 2-31 2-метилгептадиена-2,5; 2,3-диметилциклогексадиена-1,3.

№ 2-32

мирцена (выделен из листьев лавра)

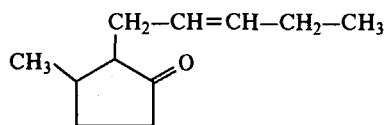


цингиберена

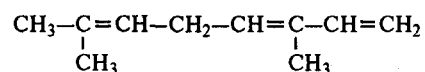


№ 2-33

жасмона (душистого вещества жасмина)

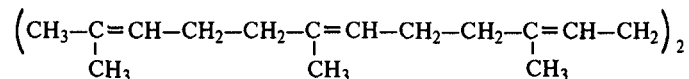


оцимена (составной части эфирного масла хмеля)

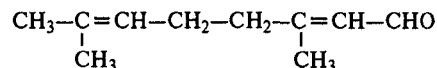


№ 2-34

сквалена (выделен из жира акулы)

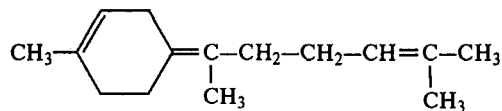


цитраля (составной части эфирных масел цитрусовых)

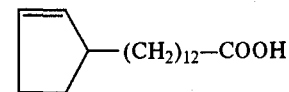


№ 2-35

бисаболена (компонент лимонного масла)



хаульмугровой кислоты (средства для лечения проказы)



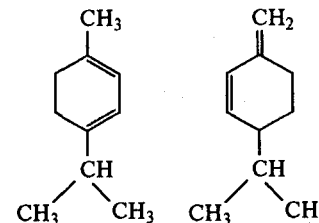
№ 2-36. Какие продукты образуются при озонлизе полибутадиена, если полимеризация происходит: а) как 1,2-присоединение; б) как 1,4-присоединение?

№ 2-37. Озонлиз натурального каучука приводит в основном к получению соединения  $\text{OCH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ . Что вы можете

сказать о строении каучука?

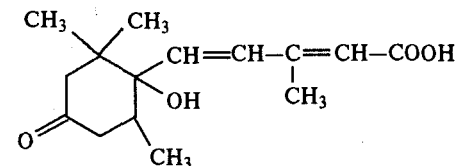
№ 2-38. Что образуется при озонлизе сополимера бутадиена с бутеном-2?

№ 2-39. Укажите различия в свойствах  $\alpha$ - и  $\beta$ -фелландренов:



Напишите продукты озонлиза для этих веществ, а также для одного из них (какого?) уравнение реакции с акрилонитрилом  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$  по схеме диенового синтеза (р. Дильса—Альдера).

№ 2-40. Какие соединения образуются при озонлизе абсцизовой кислоты — природного ингибитора роста растений? Она ускоряет процессы, связанные с переходом растений к периоду покоя (опадение листьев, созревание плодов).

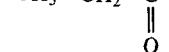


№ 2-41 — 2-94. Определите строение веществ по брутто-формуле и продуктам превращений:

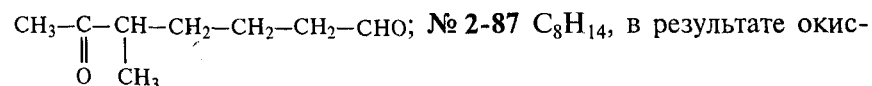
№ 2-41  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ , каталитическое гидрирование дает 2-метилбутан, а гидробромирование в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  с последующей обработкой натрием (р. Вюрца) приводит к 2,7-диметилоктану;

№ 2-42  $C_5H_{10}$ , озонлиз дает смесь формальдегида и бутанона-2; № 2-43  $C_5H_{10}$ , озонлиз дает уксусный и пропионовый альдегиды; № 2-44  $C_5H_8$ , озонлиз приводит к пропандиолу и формальдегиду; № 2-45  $C_5H_{10}$ , при окислении хромовой смесью образуются ацетон и уксусная кислота; № 2-46  $C_6H_{12}$ , озонлиз дает альдегид и кетон с одинаковым числом углеродных атомов; № 2-47  $C_6H_8$ , при окислении перманганатом калия при нагревании выделены щавелевая (этандиовая) и янтарная (бутандиовая) кислоты; № 2-48  $C_6H_{10}$ , при озонлизе получена смесь диацетила и формальдегида (1:2); № 2-49  $C_6H_{10}$ , озонлиз дает формальдегид и бутандиаль; № 2-50  $C_6H_{12}$ , при обработке бромистым водородом образуется 2-бром-2-метилпентан (приведите два варианта ответа); № 2-51  $C_6H_{10}$ , при окислении азотной кислотой образуется адипиновая (гександиовая-1,6) кислота; № 2-52  $C_7H_8$ , при озонлизе дает смесь формальдегида с метилглиоксалем; № 2-53  $C_7H_{12}$ , озонлиз дает 2-метилгександиаль; № 2-54  $C_8H_{16}$ , при озонлизе выделены ацетон и триметилуксусный альдегид; № 2-55  $C_6H_{12}$ , озонлиз дает ацетон; № 2-56  $C_6H_{12}$ , при окислении хромовой смесью образуется пропионовая кислота; № 2-57  $C_7H_{12}$ , озонлиз дает смесь уксусного альдегида, пропионового альдегида и глиоксаля; № 2-58  $C_{10}H_{16}$ , при озонлизе образует декандион-1,6, а при гидрировании поглощает только 1 моль водорода; № 2-59  $C_8H_{16}$ , при окислении хромовой смесью превращается в масляную кислоту; № 2-60  $C_7H_{12}$ , при обработке насыщенным раствором перманганата калия при нагревании превращается в смесь уксусного альдегида, глиоксаля и ацетона; № 2-61  $C_6H_8$ , при окислении хромовой смесью превращается в малоновую (пропандиовую-1,3) кислоту; № 2-62  $C_7H_{12}$ , озонлиз приводит к гептандиону-2,6; № 2-63  $C_7H_{12}$ , окисление в жестких условиях дает 2,3-диметилпентандиовую-1,5 кислоту; № 2-64  $C_7H_{12}$ , озонлиз приводит к масляному альдегиду и ацетону; № 2-65  $C_8H_{14}$ , озонлиз дает октандион-2,7; № 2-66  $C_7H_{14}$ , при озонлизе образует смесь пропионового и изомасляного альдегидов; № 2-67  $C_8H_{14}$ , при озонлизе превращается в 3,4-диметилгександиаль; № 2-68  $C_8H_{14}$ , при окислении дает октандион-2,6; № 2-69  $C_7H_{12}$ , окисление хромовой смесью дает 3-этилпентандиовую-1,5 кислоту; № 2-70  $C_8H_{16}$ , при обработке хромовой смесью превращается в пропионовую и триметилуксусную кислоты; № 2-71  $C_8H_{14}$ , при окислении в жестких условиях дает смесь уксусной, щавелевой (этандиовой) и изомасляной кислот; № 2-72  $C_8H_{14}$ , в результате озонлиза выделена смесь формальдегида, ацетона и диацетила; № 2-73  $C_7H_{14}$ , озонлиз дает формальдегид и 2,2-диметилпропаналь; № 2-74  $C_8H_{16}$ , окисление перманганатом калия при нагревании приводит к ацетону и пентанону-2; № 2-75  $C_8H_{14}$ , озонлиз дает смесь формальдегида, глиоксаля и валерианового альдегида; № 2-76  $C_7H_{12}$ , при обработке хромовой смесью образуются уксусная и малоновая (пропандиовая) кислоты; № 2-77  $C_6H_{10}$ , при окислении перманганатом калия

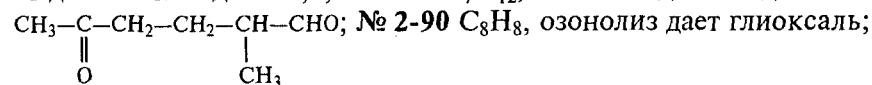
при нагревании превращается в 5-оксогексановую кислоту, не вступает в р. Дильса—Альдера как диен; № 2-78  $C_6H_{12}$ , окислительные разбавленным раствором перманганата калия при температуре 20 °С (окисление по Вагнеру) приводит к гександиолу-1,2; № 2-79  $C_8H_{16}$ , при окислении по Вагнеру дает октандиол-3,4; № 2-80  $C_8H_{16}$ , при окислении по Вагнеру дает 2,5-диметилгександиолу-2,3; № 2-81  $C_7H_{12}$ , в результате озонлиза превращается в



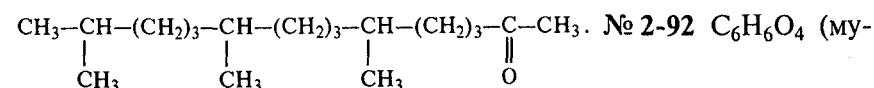
№ 2-82  $C_8H_{14}$ , при окислении по Вагнеру образуется 3-этилциклогександиол-1,2; № 2-83  $C_8H_{14}$ , при окислении по Вагнеру дает 4-этилциклогександиол-1,2; № 2-84  $C_8H_{14}$ , озонлиз дает смесь формальдегида, уксусного альдегида и 2,2-диметилпропандиоля; № 2-85  $C_8H_{16}$ , окисление перманганатом калия при нагревании дает смесь пропанона-2 и 2-метилбутановой кислоты; № 2-86  $C_8H_{14}$ , озонлиз дает



в результате окисления хромовой смесью образуется 2-метил-5-оксогептановая кислота; № 2-88  $C_7H_{14}$ , в результате окисления по Вагнеру был выделен гептандиол-3,4; № 2-89  $C_7H_{12}$ , озонлиз дает соединение



№ 2-91  $C_{20}H_{40}O$  (непредельный спирт фитол), озонлиз дает гликолевый альдегид  $HO-CH_2-SHO$  и кетон



№ 2-92  $C_6H_6O_4$  (муконовая кислота), при окислении хромовой смесью дает щавелевую кислоту; № 2-93 нервоновая кислота, обесцвечивает бромную воду, восстанавливается в тетракозановую кислоту  $CH_3(CH_2)_{22}COOH$ , при окислении хромовой смесью превращается в соединения  $CH_3(CH_2)_7COOH$  и  $HOOC-(CH_2)_{13}-COOH$ ; № 2-94 алкен образуется при дегидратации двух изомерных спиртов  $C_8H_{18}O$ , при окислении дает ацетон и валериановую кислоту. Какова структура спиртов?

№ 2-95. При термической полимеризации бутадиена-1,3 в качестве побочного продукта образуется циклический димер, не склонный к дальнейшей полимеризации. Это вещество при гидрировании дает этилциклогексан; способно присоединять 2 моль брома; в результате деструктивного окисления образует 3-карбоксихександиовую кислоту. Какое строение имеет молекула димера бутадиена-1,3?

№ 2-96. Напишите продукты, преимущественно образующие-

ся при гидрохлорировании: а)  $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ ; б)  $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$ ; в)  $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{F}$ .

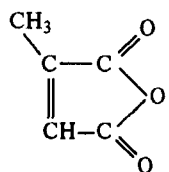
№ 2-97. Объясните, почему в случае присоединения хлористого водорода к бутадиену-1,3 образуется смесь 3-хлорбутена-1 и 1-хлорбутена-2, в которой преобладает второе из названных соединений.

№ 2-98 — 2-142. Напишите уравнения реакций диеновой конденсации:

№ 2-98 2-метилбутадиена-1,3 (изопрена) с малеиновым ангидридом; № 2-99 1-винилциклогексена с малеиновым ангидридом; № 2-100 1-винилциклопентена с дицианоацетиленом; № 2-101 бутадиена-1,3 с дицианоацетиленом; № 2-102 2-метилбутадиена-1,3 с дицианоацетиленом; № 2-103 бутадиена-1,3 с гексафторбутином  $\text{CF}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$ ; № 2-104 2-метилпентадиена-2,4 с малеиновым ангидридом; № 2-105 1-фенилбутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом; № 2-106 циклопентадиена с малеинимидом

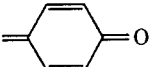


ролеином  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ ; № 2-108 гексадиена-2,4 с малеиновым ангидридом; № 2-109 бутадиена-1,3 с цитраконовым ангидридом

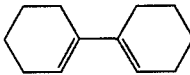


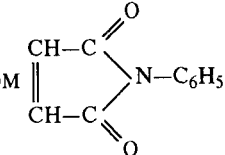
№ 2-110 циклопентадиена с цитраконовым ангидридом; № 2-111 пиперилена с кротоновой кислотой  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ; № 2-112 циклогексадиена-1,3 с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты; № 2-113 циклопентадиена с бромистым винилом; № 2-114 циклопентадиена с аллиловым спиртом; № 2-115 циклопентадиена с акрилонитрилом  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ ; № 2-116 циклопентадиена с акролеином  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ ; № 2-117 циклопентадиена с диэтиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты; № 2-118 циклопентадиена с метилвинилкетонем; № 2-119 циклопентадиена с тетрацианоэтиленом; № 2-120 циклопентадиена с винилбутиловым эфиром; № 2-121 2-метилбутадиена-1,3 с симметричным дицианоэтиленом; № 2-122 2-метилбутадиена-1,3 с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты; № 2-123 бутадиена-1,3 с метиловым эфиром акриловой кислоты  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ ; № 2-124 бутадиена-1,3 с кротоновым альдегидом  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ ; № 2-125 пиперилена  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты; № 2-126 бутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом; № 2-127 бутадиена-1,3 с тетрацианоэтиленом; № 2-128 пиперилена с кротоновым альдегидом; № 2-129 2-метилбутадиена с метилвинилкетонем;

№ 2-130 2-метилбутадиена-1,3 с бензохиноном 

№ 2-131 циклогексадиена-1,3 с  $\beta$ -нитростиролом  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$ ; № 2-132 циклопентадиена с этиловым эфиром акриловой кислоты (пропен-2-овой кислоты); № 2-133

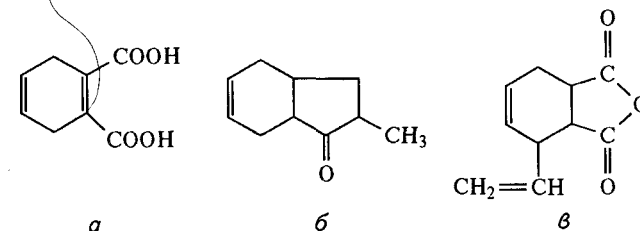
1,1'-бициклогексенила  с бензохиноном; № 2-134 циклопентадиена с кротоновым альдегидом  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ ;

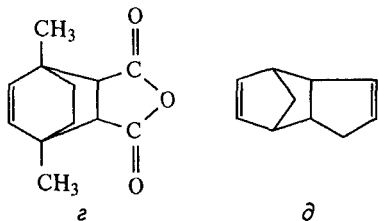
№ 2-135 бутадиена-1,3 с N-фенилмалеинимидом 

№ 2-136 метилметакрилата  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$  с циклопентадиеном; № 2-137 бутадиена-1,3 с метилметакрилатом; № 2-138 бутадиена-1,3 с метилвинилкетонем; № 2-139 циклопентадиена с бензохиноном; № 2-140 циклопентадиена с ацетиленом; № 2-141 2,3-диметилбутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом; № 2-142 циклопентадиена с малеиновым ангидридом.

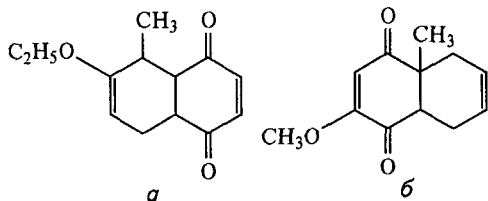
№ 2-143. Почему 2,3-дитретбутилбутадиен-1,3 не ведет себя как сопряженный диен (не дает, например, аддукта с малеиновым ангидридом)? Обсудите, возможно ли взаимодействие по схеме диеновой конденсации акролеина  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$  со следующими диенами: циклогексадиеном-1,3; циклогексадиеном-1,4; 1-винилциклогексеном и 3-метиленциклопентеном-1?

№ 2-144. Из каких реагентов можно получить следующие соединения по р. Дильса—Альдера:



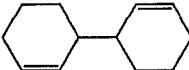


№ 2-145. В схемах синтезов гормона кортизона были использованы аддукты диеновой конденсации (*a* и *b*). Какие соединения были исходными для синтеза этих веществ?



№ 2-146 — 2-187. Предложите схемы синтеза соединений, используя только неорганические реактивы:

№ 2-146 бутена-2 из бутена-1; № 2-147 бутина-2 из бутанола-1; № 2-148 бутандиола-2,3 из этанола; № 2-149 гексадиена-2,4 из бромистого аллила; № 2-150 гексадиена-1,5 из пропилена; № 2-151 2,3-диметилбутена-2 из пропилена; № 2-152 3-бромоктена-1 из октанола-1; № 2-153 3-хлорпентена-1 из пентанола-1; № 2-154 2-метилпентена-2 из 2-метилпентана; № 2-155 ацетальдегида из бутанола-2; № 2-156 2-бромэтанола-1 из бромистого этила; № 2-157 3-хлорциклогексена-1 из циклогексана; № 2-158 2,3,4,5-тетраметилгексана из хлористого изопентила; № 2-159 4-метилпентена-2 из 4-метилпентена-1; № 2-160 3,4-диметилгексена-3 из 2-бром-3,4-диметилгексана; № 2-161 2,2,3,3-тетраметилбутана из изобутилена; № 2-162 3,4-диметилгексана из бутена-1; № 2-163 1,4-дихлорбутена-2 из этилена; № 2-164 триметилэтилена из 3-метилбутанола-1; № 2-165 1,2-дибромпропана из пропана; № 2-166 циклогексена из этанола; № 2-167 2,3-диметилпентена-2 из 4-бром-2,3-диметилпентана; № 2-168 пентена-2 из пентанола-1;

№ 2-169  из бромциклогексана; № 2-170 3-метилпентена-2 из 3-метилпентена-1; № 2-171 транс-1,2-дибромциклопентана из циклопентана; № 2-172 транс-циклопентандиола-1,2 из циклопентана; № 2-173 цис-циклопентандиола-1,2 из циклопентана; № 2-174 транс-2-хлорциклопентанола-1 из хлорцикло-

пентана; № 2-175 пентандиоля из циклопентана; № 2-176 1,2,3-трихлорциклогексана из хлорциклогексана; № 2-177 1,2-дибром-3-хлорпропана из пропилена; № 2-178 3-бромциклогександиола-1,2 из бромциклогексана; № 2-179 аллена  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$  из пропилена; № 2-180 поливинилхлорида из этанола; № 2-181 1,2,3,4-тетра-хлорбутана из этанола; № 2-182 октена-2 из октанола-1; № 2-183 изопрена из 3-метилбутанола-1; № 2-184 1-хлор-2,3-дибромциклопентана из циклопентана; № 2-185 бутадиена-1,3 из бутена-1; № 2-186 транс-2-хлорциклогексанола-1 из бензола; № 2-187 3,4-диоксициклогексанкарбоновую кислоту из бутадиена-1,3 и акриловой кислоты.

### Глава 3 АЛКИНЫ

№ 3-1 — 3-12. Напишите уравнения реакций:

№ 3-1 бромирования изопропилацетилена, метилацетилена с формальдегидом, гидратации гептина-1 в прис.  $\text{HgSO}_4$  (р. Кучерова), циклотримеризации бутина-2, бензилацетилена с натрием;

№ 3-2 бутина-2 с хлором, гидратации дифенилацетилена, третбутилацетилена с аммиаком серебра, циклотримеризации пропина, ацетилена с пропанолом-2 (в прис.  $\text{KOH}$ );

№ 3-3 бромирования пропина, пентина-1 с  $\text{HCl}$ , ацетилена с пропиловым спиртом (в прис.  $\text{KOH}$ ), гидратации вторбутилацетилена в прис.  $\text{HgSO}_4$  (р. Кучерова), этилацетилена с однохлористой медью;

№ 3-4 гидрирования пропина, гидробромирования пентина-1, этилацетилена с  $\text{HCN}$  (1 моль), линейной тримеризации ацетилена, изомазляной кислоты с ацетиленом (в прис.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ );

№ 3-5 бромирования октина-4, фенилацетилена с амидом натрия, пропилацетилена с бутиловым спиртом (в прис.  $\text{KOH}$ ), ацетилена с ацетоном, гидратации третбутилацетилена в прис.  $\text{HgSO}_4$  (р. Кучерова);

№ 3-6 димеризации ацетилена, изопропилацетилена с ацетоном, бромирования гексина-2, гидратации бутина-2 в прис.  $\text{HgSO}_4$  (р. Кучерова), фенилацетилена с аммиаком серебра;

№ 3-7 бромирования октина-1, циклотримеризации пентина-1, гидрохлорирования 3,3-диметилбутина-1, бутина-1 с ацетоном, ацетилена с изобутиловым спиртом (в прис.  $\text{KOH}$ );

№ 3-8 ацетилена с формальдегидом, циклотетрамеризации ацетилена, метилацетилена с  $\text{HCN}$  (1 моль), гидратации диэтилацетилена, гидрохлорирования винилацетилена;

№ 3-9 гидратации октина-1 в прис.  $\text{HgSO}_4$  (р. Кучерова), ацетилена с этанолом (в прис.  $\text{KOH}$ ), гидрирования пентина-1, гидрирования октина-1, метилацетилена с бромистым водородом;

№ 3-10 бутина-1 с  $\text{HCl}$ , пропина с ацетоном, пентина-1 с  $\text{HCN}$ ,

ацетилену с валериановой кислотой (в прис.  $H_3PO_4$ ), бромирования диизопропилацетилену;

№ 3-11 гидрирования гексина-3, третбутилацетилену с HCN, бромирования дивторбутилацетилену, ацетилену с метанолом (в прис. KOH), пропина с  $H_2O$  в прис.  $HgSO_4$  (р. Кучерова);

№ 3-12 хлорирования 2-метилгексина-3, бутина-1 с однохлористой медью (в среде  $NH_3$ ), ацетилену с пропионовой кислотой (в прис.  $H_3PO_4$ ), гидратации этилбензилацетилену в прис.  $HgSO_4$  (р. Кучерова) (два варианта), полимеризации и синтеза винилацетата.

№ 3-13 — 3-60. Напишите схемы синтеза следующих соединений:

№ 3-13 бутина-1 из бутена-1; № 3-14 пентина-1 из ацетилену; № 3-15 гептина-3 из ацетилену; № 3-16 бутина-1 и бутина-2 из ацетилену; № 3-17 4-метилпентина-2 из ацетилену; № 3-18 5-метилгексина-2 из ацетилену; № 3-19 гептина-1 из ацетилену; № 3-20 гексина-1, гексина-2 и гексина-3 из ацетилену; № 3-21 2,7-диметил октина-4 из ацетилену; № 3-22 пентен-1-ина-4 из ацетилену; № 3-23 октина-2 из ацетилену; № 3-24 октина-4 из ацетилену; № 3-25 пентина-2 из пропина-1 с помощью реагента Йоичича; № 3-26 4-метилпентина-2 из ацетилену с помощью комплексов Йоичича; № 3-27 этилацетилену и диэтилацетилену из ацетилену через соответствующие комплексы Йоичича; № 3-28 пропина из пропанола-2; № 3-29 стеароловой кислоты  $CH_3(CH_2)_7-C\equiv C-(CH_2)_7-COOH$  из олеиновой кислоты  $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7-COOH$ ; № 3-30 4-метилпентина-2 из 1-бром-4-метилпентана; № 3-31 бутанола-2 из 1-бромбутана; № 3-32 бутанола-2 из ацетилену; № 3-33 акрилонитрила из 1,2-дибромэтана; № 3-34 2,2-дихлорпропана из ацетилену; № 3-35 2-хлор-3-бромбутана из 2-бромбутана; № 3-36 винилацетата из этилену; № 3-37 3-хлорбутанола-2 из бутина-2; № 3-38 бензола из карбида кальция; № 3-39 1,4-дибромбутена-2 из ацетилену; № 3-40 1,3,5-триметилбензола из пропилену; № 3-41 1,3,5-триэтилбензола из этилену; № 3-42 1,1-дибромэтана из 1,2-дибромэтана; № 3-43 бальзама Шостаковского (поливинилбутилового эфира) из ацетилену и бутанола-1; № 3-44 изопрена из ацетилену и ацетона; № 3-45 метилметакрилата из ацетона и метанола; № 3-46 метилакрилата из этилену; № 3-47 полихлоропрена из ацетилену; № 3-48 октен-1-ина-4 из ацетилену и пропилену; № 3-49 третбутилацетилену из пинаколину (метилтретбутилкетону); № 3-50 1,1,2,2,3,4-гексаксанола из ацетилену; № 3-51 октадиен-1,7-ина-4 из ацетилену; № 3-52 гексахлорэтана из этилену; № 3-53 фенилацетилену из ацетофенона (метилфенилкетону); № 3-54 1,1,2,2-тетрабромпропана из пропилену; № 3-55 пентина-2 из пентанола-1; № 3-56 поливинилацетата из карбида кальция; № 3-57 метилпропилацетилену из бутилацетилену; № 3-58 винилэтилового эфира из ацетилену; № 3-59 2-хлор-1,2,3,4-тетрабромбутана

из ацетилену; № 3-60 дивинилового эфира этиленгликоля  $CH_2=CH-O-CH_2CH_2-O-CH=CH_2$  из этилену.

№ 3-61 — 3-74. Установите строение соединений по известной брутто-формуле и продуктам химических превращений:

№ 3-61  $C_8H_{14}$ , в результате исчерпывающего гидрирования образуется октан, а при обработке аммиаком серебра —  $C_8H_{13}Ag$ ;

№ 3-62  $C_7H_{12}$ , в результате исчерпывающего гидрирования образуется 3-метилгексан, а при обработке аммиаком серебра —  $C_7H_{11}Ag$ ;

№ 3-63  $C_7H_{12}$ , с аммиаком серебра образуется соединение  $C_7H_{11}Ag$ , а при гидратации по Кучерову — 5-метилгексанон-2;

№ 3-64  $C_6H_{10}$ , имеет симметричное строение молекулы, не реагирует с амидом натрия в жидком аммиаке, при гидратации в прис. сульфата ртути образует несимметричное карбонильное соединение;

№ 3-65  $C_6H_{10}$ , в результате последовательной обработки эквимольными количествами амида натрия в жидком аммиаке и бромистого изопропила образуется 2,6-диметилгептин-3;

№ 3-66  $C_5H_8$ , не образует соединения с однохлористой медью, не вступает в реакцию с малеиновым ангидридом, имеет несимметричное строение молекулы;

№ 3-67  $C_5H_8$ , исчерпывающее гидрирование дает 2-метилбутан; аммиакат серебра образует соединение  $C_5H_7Ag$ ;

№ 3-68  $C_4H_6$ , при исчерпывающем гидрировании образуется бутан, вступает в реакцию гидратации по Кучерову, но не образует осадка при обработке аммиаком серебра;

№ 3-69  $C_4H_4$ , при последовательной обработке эквимольными количествами амида натрия в жидком аммиаке и иодистого аллила образуется гептадиен-1,6-ин-3;

№ 3-70  $C_5H_8$ , обесцвечивает бромную воду и водный раствор перманганата калия, окисляется хромовой смесью в уксусную и пропионовую кислоты, с аммиаком серебра не реагирует;

№ 3-71  $C_6H_{10}$ , не реагирует с натрием, при действии воды в прис.  $HgSO_4$  дает смесь метилизобутилкетона и этилизо-пропилкетона;

№ 3-72  $C_5H_8$ , гидратация по Кучерову дает метилизопропилкетон;

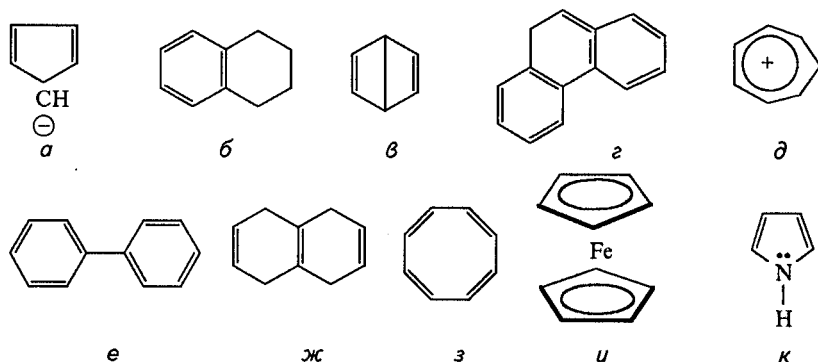
№ 3-73  $C_6H_{10}$ , не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, при нагревании в воде, содержащей сульфат ртути и серную кислоту, дает смесь гексанона-2 и гексанона-3;

№ 3-74  $C_6H_{10}$ , оптически активно; при гидрировании образует  $C_6H_{14}$  — оптически неактивное соединение, реагирует с аммиаком серебра.

## Глава 4

### АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

№ 4-1. Какие из указанных ниже соединений проявляют ароматические свойства:



Дайте определения понятиям «ароматическое соединение» и «ароматический характер».

№ 4-2. Сколько изомеров имеют трехзамещенные бензолы, содержащие различные заместители?

№ 4-3. Предложите механизм превращения кумола (изопропилбензола) в 2,3-диметил-2,3-дифенилбутан при нагревании в прис. перекиси третбутила.

№ 4-4. Напишите схемы озонлиза всех изомерных полиметилбензолов. Укажите соотношение образующихся продуктов реакции в расчете на 1 моль исходного вещества.

№ 4-5. Циклические сопряженные полиены известны под общим названием «аннулены». Чтобы идентифицировать какой-либо определенный аннулен, указывают число атомов углерода в цикле: [n]-аннулен. [16]- и [18]-аннулены реагируют с электрофильными реагентами неодинаково. Объясните этот результат и укажите, в чем состоит различие в реакционной способности.

№ 4-6. Азулен при обработке смесью хлористого ацетила с безводным  $AlCl_3$  ацетируется в пятичленное ядро. Объясните ориентацию этой реакции.

№ 4-7. Рассмотрите особенности алкилирования бензола пропиленом при катализе  $H_3PO_4$  и бромистым пропилом в прис.  $AlCl_3$ . Какова роль катализатора? Почему реакционная способность алкилгалогенидов изменяется в следующем порядке:  $RF < RCl < RBr < RI$ ?

№ 4-8. Сколько может существовать мононитропроизводных 1-гидрокси-3-метилбензола? Какое из этих соединений будет об-

разовываться с наименьшим выходом при нитровании 1-гидрокси-3-метилбензола?

№ 4-9. Объясните, почему скорость нитрования по  $S_E$  концентрированной азотной кислотой резко падает при добавлении солей азотной кислоты (например,  $NaNO_3$ ) и увеличивается при добавлении концентрированной серной кислоты?

№ 4-10. Напишите уравнения реакций нитрования этилбензола нитрующей смесью и 10%-ной  $HNO_3$  при высоких температуре и давлении (по Коновалову). Объясните механизмы этих превращений.

№ 4-11. Сравните отношение изопропилбензола к брому: в прис.  $AlCl_3$  и на свету при нагревании.

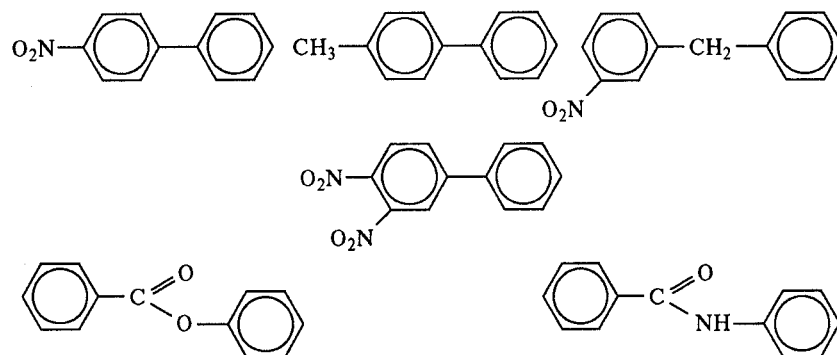
№ 4-12. Рассмотрите закономерности реакции сульфирования нафталина.

№ 4-13 — 4-16. Расположите ароматические соединения в ряд по уменьшению реакционной способности в реакциях  $S_E$  и укажите продукты реакций:

№ 4-13 нитрования этилбензола, бензойной кислоты, м-хлорбензолсульфо кислоты, м-этилтолуола; № 4-14 сульфирования этилбензола, фенола, нитробензола, бромбензола, п-ксилола; № 4-15 ацилирования хлористым ацетилом хлорбензола, п-нитротолуола, м-дихлорбензола, о-толуиловой кислоты; № 4-16 бромирования бензола, м-ксилола, м-динитробензола, п-нитроизопропилбензола, м-толуидина.

№ 4-17. В какой последовательности увеличивается количество пара-изомеров в реакциях электрофильного замещения для следующих соединений: этилбензол, третбутилбензол, изопропилбензол, толуол?

№ 4-18. Для каждого из следующих соединений укажите, какое из колец будет затрагиваться при нитровании и приведите структурные формулы основных продуктов реакции:



№ 4-19. Покажите механизм реакции получения 2,2-ди(4-гидроксифенил) пропана из ацетона и фенола в прис.  $HCl$ .

№ 4-20. При взаимодействии бензола с хлористым неопентилом в прис.  $AlCl_3$  главным продуктом реакции является 2-метил-2-фенилбутан, а не неопентилбензол. Объясните этот результат.

№ 4-21. Рассмотрите механизм формилирования ароматических соединений в условиях р. Вильсмейера.

№ 4-22. Каковы особенности бромирования анилина в кольцо? Как получить п-броманилин?

№ 4-23 — 4-34. Напишите уравнения реакций:

№ 4-23 сульфирования толуола, хлористого бензила с бензолом в прис.  $AlCl_3$ , бромирования п-ксилола на свету, окисления антрацена хромовым ангидридом, гидрирования этилбензола;

№ 4-24 ацилирования толуола хлористым ацетилем в прис.  $AlCl_3$ , сульфирования о-толуолсульфокислоты, каталитического окисления нафталина, бромирования винилбензола (1 моль брома в  $CCl_4$ ), озонлиза толуола, гидрирования мезитилена (1,3,5-триметилбензола);

№ 4-25 нитрования этилбензола нитрующей смесью, сульфирования нафталина при 80 и 160 °С, окисления дифенилметана, алкилирования толуола изобутиленом в прис.  $H_3PO_4$ , хлорирования бензола на свету;

№ 4-26 бромирования бромбензола в прис.  $AlBr_3$ ; нитрования нафталина, сульфирования салициловой кислоты (о-оксибензойной кислоты), окисления мезитилена перманганатом калия, гидрирования антрацена;

№ 4-27 алкилирования бензола пропиленом в прис.  $H_3PO_4$ , бромирования нафталина, сульфирования бромбензола, окисления трифенилметана, озонлиза этилбензола;

№ 4-28 сульфирования п-нитротолуола, алкилирования бензола хлористым третбутилом в прис.  $AlCl_3$ , ступенчатого окисления п-ксилола, озонлиза мезитилена, окисления фенантрена перманганатом калия;

№ 4-29 нитрования о-нитрофенола, алкилирования бензола хлористым метилом в прис.  $AlCl_3$ , бромирования м-ксилола на свету, ступенчатого гидрирования нафталина, бромирования антрацена;

№ 4-30 бромирования м-ксилола в прис.  $AlBr_3$ , нитрования нитробензола, окисления 2-нитронафталина, трифенилметана с амидом натрия, нитрования изопропилбензола по Коновалову;

№ 4-31 алкилирования бензола хлористым изобутилом в прис.  $AlCl_3$ , бромирования толуола на свету, алкилирования бензола хлороформом в прис.  $AlCl_3$ , окисления 1-метил-4-изопропилбензола хромовой смесью, антрацена с малеиновым ангидридом;

№ 4-32 бромирования толуола диоксандибромидом, сульфирования м-крезола, ацилирования бензола хлорангидридом пропионовой кислоты, хлорметилирования нафталина, озонлиза гексаметилбензола;

№ 4-33 нитрования N,N-диметиламинобензола, алкилирования изопропилбензола изобутиленом в прис.  $H_2SO_4$ , окисления о-хлортолуола перманганатом калия, трифенилметана с бромом на свету, сульфирования п-метоксибензойной кислоты;

№ 4-34 сульфирования м-дихлорбензола, бромирования изопропилбензола на свету, ацилирования бензола хлористым бензилом в прис.  $AlCl_3$ , трифенилкарбинола с  $H_2SO_4$ , бромирования фенантрена.

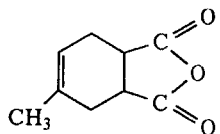
№ 4-35 — 4-120. Предложите схемы синтеза следующих веществ:

№ 4-35 метилфенилхлорметана из бензола; № 4-36 м-нитротретбутилбензола из бензола и изобутилена; № 4-37 α-нитроизобутилбензола из бензола и изобутилена; № 4-38 α-нитроизопропилбензола из бензола и пропанола-1; № 4-39 α-хлоризопропилбензола из ацетилен и пропилен; № 4-40 м-нитробензойной кислоты из бензола; № 4-41 п-бромфенилнитрометана из толуола; № 4-42 м-толуолсульфокислоты из бензола; № 4-43 п-хлорбензойной кислоты из бензола и пропилен; № 4-44 м-сульфобензойной кислоты из толуола; № 4-45 1,2-дифенилэтана из толуола; № 4-46 фенилнитрометана из бензола; № 4-47 м-нитробромбензола из бензола; № 4-48 п-нитробромбензола из бензола; № 4-49 п-хлорбензолсульфокислоты из бензола; № 4-50 м-бромбензолсульфокислоты из бензола; № 4-51 2-бром-4-нитротолуола из толуола; № 4-52 изофталевой кислоты из бензола; № 4-53 4-бром-2-нитробензойной кислоты из о-нитротолуола; № 4-54 4-нитроизофталевой кислоты из м-ксилола (1,3-диметилбензола); № 4-55 м-нитроацетофенона из бензола; № 4-56 4-бром-3-нитробензолсульфокислоты из бензола; № 4-57 фенилацетилен из этилбензола; № 4-58 1,3,5-триметилциклогексана из ацетилен; № 4-59 тримеллитовой кислоты (бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты) из ацетилен; № 4-60 α-нитроэтилбензола из бензола; № 4-61 стирола (винилбензола) из этилбензола; № 4-62 гексахлорциклогексана (инсектицида гексахлорана) из циклогексана; № 4-63 3-нитрофталевой кислоты из нафталина; № 4-64 ацетофенона (метилфенилкетона) из циклогексана; № 4-65 п-бромвинилбензола из бензола и этанола; № 4-66 бензотрихлорида  $C_6H_5-CCl_3$  из бензола; № 4-67 этилбензола из этилена; № 4-68 изопропилбензола из ацетилен и пропилен; № 4-69 пропилбензола из бензола и пропилового спирта; № 4-70 изопропилбензола (кумола) из бензола и пропилового спирта; № 4-71 4-н-гексилрезорцина (4-гексил-1,3-диоксибензола, антисептика) из резорцина (1,3-диоксибензола) и гексанола-1; № 4-72 3-бром-4-метилбензолсульфокислоты из толуола; № 4-73 4-нитро-1,2-дибромбензола из бензола; № 4-74 4-нитро-2,6-диброманизола из анизола (метилфенилового эфира); № 4-75 (1-нафтил)карбинола из нафталина; № 4-76 этилбензола из гексадиена-1,3 и этилена; № 4-77 ментола (4-метил-2-изопропилциклогексанола-1) из м-крезола и пропилен; № 4-78 1-фенилэтанди-

ола-1,2 из этилбензола; № 4-79 3-фенилпропандиола-1,2 из бензола и пропилена; № 4-80 этилбензола из дивинила и этилбромиды; № 4-81 м-этилбензойной кислоты из бензола и этилена; № 4-82 полистирола из бензола и этилена; № 4-83 толуола из пентадиена-1,3 и этанола; № 4-84 ацетилендикарбоновой кислоты из бензола; № 4-85 тринитротолуола (тротила — взрывчатого вещества) из ацетилена; № 4-86 1-(п-хлорфенил) пропена из н-пропилбензола; № 4-87 1,2-дибром-2-фенилэтана из этилбензола; № 4-88 толана (дифенилацетилена) из ацетилена и бензола; № 4-89 этилбензола из ацетилена; № 4-90 малеинового ангидрида из циклогексана; № 4-91 ангидрида циклогексен-4-дикарбоновой-1,2 кислоты из

бензола и этанола; № 4-92  $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Cl}$  из толуола;

№ 4-93 п-толуолсульфо кислоты из бензола; № 4-94 ацетофенона (метилфенилкетона) из этилена; № 4-95 2-бром-4-нитробензойной кислоты из бензола; № 4-96 п-хлорстирола из этилбензола; № 4-97 3-бромциклогексанкарбоновой кислоты из бензола; № 4-98 щавелевой кислоты (этандиовой кислоты) из бензола; № 4-99 глиоксаля (этандиаля) из циклогексана; № 4-100 п-нитроанилина из бензола; № 4-101 4,4'-динитродифенила из бензола; № 4-102 4,4'-диэтилдифенила из этилена; № 4-103 4-нитро-4'-бромдифенила из бензола; № 4-104 дифенил-4,4-дикарбоновой кислоты из толуола; № 4-105 4-нитроизофталева кислота из м-ксилола; № 4-106 2,4-дикарбоксибензолсульфо кислоты из м-ксилола; № 4-107 циклогексадиена-1,4 из циклогексана; № 4-108



ангидрида 4-метил-4-циклогексен-1,2-дикарбо-

новой кислоты (отвердителя эпоксидных смол) из изопрена и бензола; № 4-109 2,3-дифенилбутана из бензола и этилена; № 4-110 дициклогексила из бензола; № 4-111 1-хлор-3-(трихлорметил)бензола из толуола; № 4-112 метилглиоксаля из пропилена; № 4-113 3,4-дибром-1-метилциклогексана из толуола; № 4-114 адипиновой кислоты (гександиовой-1,6 кислоты) из бензола; № 4-115 1-(п-нитрофенил)пропена-1 из бензола и пропилена; № 4-116  $\alpha$ -метилстилола из бензола и пропилена; № 4-117 п-Br—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C(CH<sub>3</sub>)Br—CH<sub>2</sub>Br из бензола и пропилена; № 4-118 1-фенилпропен-1 из бензола и пропилена; № 4-119 1-метилциклогексена-1 из толуола; № 4-120 4-метилциклогексена-1 из толуола.

№ 4-121 — 4-133. Установите строение соединений ароматического ряда по брутто-формуле и продуктам химических превращений:

№ 4-121 соединение с темп. кип. 182 °С является или м-диэтилбензолом, или н-бутилбензолом (как можно различить эти два соединения химическим путем?);

№ 4-122 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, при окислении перманганатом калия превращается в бензойную кислоту, обладает оптической активностью;

№ 4-123 C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>, в результате окисления перманганатом калия переходит в изофталева кислоту;

№ 4-124 C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>, окисление дает п-нитробензойную кислоту;

№ 4-125 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>, обесцвечивает бромную воду и раствор KMnO<sub>4</sub> на холоде, при нагревании с KMnO<sub>4</sub> образуется терефталева кислота;

№ 4-126 C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>, при окислении образует бензолтрикарбоновую кислоту, а при бромировании в прис. FeCl<sub>3</sub> — только одно монобромпроизводное;

№ 4-127 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>, обесцвечивает бромную воду, при окислении хромовой смесью превращается в бензойную кислоту, а при окислении по Вагнеру (разбавленным раствором KMnO<sub>4</sub>) — в 3-фенилпропандиол-1,2;

№ 4-128 C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>, обесцвечивает бромную воду, образует соединение с аммиачным раствором оксида серебра, при окислении превращается в бензойную кислоту;

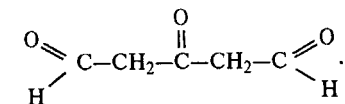
№ 4-129 C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>, при монохлорировании в прис. AlCl<sub>3</sub> образуется только один изомер;

№ 4-130 C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, при окислении получается 3,4-дихлорфталева кислота;

№ 4-131 C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>Br, при окислении дает 3-нитро-6-бромфталева кислоту;

№ 4-132 при нитровании 2-метилнафталина образуется мононитросоединение, окисление которого в жестких условиях дает 3-нитробензол-1,2,4-трикарбоновую кислоту;

№ 4-133 при восстановлении по Берчу (натрием в жидком аммиаке, затем обработкой этанолом) нафталина получается изотетралин, озонлиз которого приводит к соединению



№ 4-134. При декарбокислировании шести диаминобензойных кислот в диаминобензола три кислоты дали диамины с т. пл. 64 °С, две — 104 °С, а одна — 142 °С. Напишите структурные формулы трех изомерных диаминобензолов и укажите т. пл. для каждого из них.

№ 4-135. Напишите структурные формулы производных бензола C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>, которые теоретически могут иметь одно, два и три монобромпроизводных, замещенных в кольцо.

№ 4-136. Напишите структурные формулы производных бензола  $C_9H_{12}$ , которые теоретически могут иметь одно, два, три и четыре мононитропроизводных, замещенных в кольцо.

## Глава 5

### ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

№ 5-1. Приведите примеры различных путей синтеза хлор- и бромалканов. Почему для синтеза фтор- и иодпроизводных углеводородов используют специальные методы? Какие? Напишите уравнения реакций.

№ 5-2. Какое из соединений — фенол или тимол (2-изопропил-5-метилфенол) — является более сильной кислотой и почему?

№ 5-3. Расположите в ряд по убыванию кислотности фенол, 2-этилфенол, 2,4-динитрофенол. Какова будет относительная реакционная способность этих веществ в реакциях электрофильного замещения по ароматическому кольцу?

№ 5-4. Расположите соединения в порядке уменьшения их кислотных свойств: а) третбутиловый спирт, бутиловый спирт, трис-(трихлорметил)метанол; б) п-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, фенол, 2,4,6-трихлорфенол, циклогексанол; в) м-нитрофенол, фенол, п-крезол, 2,4,6-тринитрофенол.

№ 5-5. Объясните, почему в отличие от большинства фенолов 2,4-динитрофенол и 2,4,6-тринитрофенол растворимы в водном растворе бикарбоната натрия?

№ 5-6. Предложите метод разделения о-крезола и бензилового спирта. Вещества должны быть получены в чистом виде.

№ 5-7. Фенол с диоксаном образует водородную связь:

$C_6H_5OH \cdots O \text{ (цикл) } O$ . Как изменится прочность такой связи при введении в молекулу фенола следующих заместителей: п- $CH_3$ , п- $NO_2$ , м- $Cl$ , п- $Cl$ ?

№ 5-8. Как объяснить факт, что температура кипения спиртов значительно выше, чем у галогеналканов с тем же углеводородным радикалом? Почему температура кипения этиленгликоля выше, чем у пропилового и изопропилового спиртов, хотя все три вещества имеют одинаковую молекулярную массу?

№ 5-9. Какие вещества могут образоваться при окислении этиленгликоля?

№ 5-10. В чем отличие в химическом поведении: спиртов и фенолов; одноатомных и многоатомных спиртов? Приведите примеры.

№ 5-11. В четырех пробирках находятся: аллиловый спирт,

пропиловый спирт, глицерин и о-крезол. Как идентифицировать каждое из веществ?

№ 5-12. Расположите в ряд по легкости дегидратации следующие спирты: 4-метилпентанол-1; 3-метилбутанол-2; 2-метилпентанол-2.

№ 5-13. Хлорэтен  $CH_2=CH-Cl$  присоединяет хлористый водород значительно труднее, чем этилен; при этом образуется 1,1-дихлорэтан. Объясните описанное явление.

№ 5-14. Охарактеризуйте полярность и поляризуемость связей  $C-H$ ,  $C-Cl$ ,  $C-Br$ ,  $C-I$ . Почему иодистые алкилы обладают наибольшей реакционной способностью?

№ 5-15. В каком порядке изменится легкость гидролиза первичных хлор-, бром- и иодизопентанов?

№ 5-16. В каком порядке изменяется подвижность брома в следующих соединениях: 5-бром-2-метилпентан; 3-бром-2-метилпентен-2; 4-бром-2-метилбутен-2?

№ 5-17. Какой из атомов галогена легче замещается на гидроксильную группу в реакциях нуклеофильного замещения в соединениях: 1,4-дихлорбутен-1; 3,4-дибромпентен-1; 1-хлор-4-иодбутан; 1,2-дихлор-2-метилбутан?

№ 5-18. Сравните реакционную способность в реакциях нуклеофильного замещения циклогексилхлорметана и хлористого бензила в различных условиях.

№ 5-19. Рассмотрите механизмы нуклеофильного замещения ( $S_N1$  и  $S_N2$ ) на примере гидролиза 2-хлор-1-метилциклопентана водным раствором гидроксида натрия. Какие нужно выбрать условия проведения реакции, чтобы преобладал один из них?

№ 5-20. Расположите все изомерные хлорбутаны в порядке реакционной способности в реакциях  $S_N2$ . Какое влияние оказывает строение радикала на механизм нуклеофильного замещения?

№ 5-21. Первичные галогениды типа  $ROCH_2X$  более предпочтительно вступают в реакции нуклеофильного замещения первого порядка, а большинство  $RCH_2X$  — в реакции  $S_N2$ . Чем можно это объяснить?

№ 5-22. Изопропилтретбутиловый эфир получается лишь с крайне низким выходом как по р. Вильямсона, так и дегидратацией спиртов. Объясните это явление.

№ 5-23. Покажите два метода приготовления метилизопропилового эфира по реакции алкоголята щелочного металла с галогеналканом. Один метод дает гораздо больший выход эфира, чем второй. Объясните, какая реакция предпочтительнее и почему.

№ 5-24. Напишите уравнения реакции и приведите механизм внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации бутилового спирта в прис.  $H_2SO_4$ . Как при получении простого эфира по данной реакции удалить примесь алкена? Как при получении алкена путем дегидратации спирта уменьшить выход простого эфира?

№ 5-25. Объясните, почему в результате обработки 3-метилбутанола-2 бромистоводородной кислотой образуется 2-бром-2-метилбутан. Покажите механизм реакции.

№ 5-26. При обработке 3,3-диметилбутанола-2 85%-ной  $H_3PO_4$  получены следующие продукты: 3,3-диметилбутен-1 (0,5%), 2,3-диметилбутен-1 (19,5%) и 2,3-диметилбутен-2 (80%). Объясните механизм образования этих алкенов. Почему 2,3-диметилбутен-2 является основным продуктом дегидратации?

№ 5-27. Как объяснить, что при кислотном-основной гидратации 3,3-диметилбутена-1 образуется главным образом 2,3-диметилбутанол-2?

№ 5-28. Покажите механизм реакции спирта с тионилхлоридом.

№ 5-29. Покажите механизм реакции, объясняющий образование тетрагидрофурана при обработке 4-хлорбутанола-1 водным раствором гидроксида натрия.

№ 5-30. Объясните, почему при кипячении фенола с бромистоводородной кислотой реакции не происходит, в то время как при кипячении в тех же условиях циклогексанола он с высоким выходом превращается в бромциклогексан.

№ 5-31. Объясните механизм превращения 2,2-диметилциклогексанола-1 в 1,2-диметилциклогексен в кислой среде.

№ 5-32. Покажите механизм превращения 2,3-диметилбутандиола-2,3 (пинакона) в метилтретбутилкетон (пинаколин) под действием кислот.

№ 5-33. Опишите простые химические тесты, позволяющие различить: а) п-крезол и бензиловый спирт; б) фенол и циклогексен; в) циклогексанол и циклогексен; г) аллилфениловый эфир и фенилпропиловый эфир; д) метоксibenзол (анизол) и п-крезол; е) 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота) и 2,4,6-триметилфенол.

№ 5-34. Дегидрогалогенирование вицинальных дигалогенидов обычно приводит к алкинам, а не к сопряженным диенам, однако 1,2-дибромциклогексан с высоким выходом дает циклогексадиен-1,3. Объясните явление.

№ 5-35. Расположите указанные бромиды в порядке уменьшения скорости замещения галоида на гидроксил при нагревании в водной муравьиной кислоте: трифенилбромметан, 2-бром-2-фенилпропан, дифенилбромметан, 2-бром-2-метилпропан.

№ 5-36. Расположите в порядке увеличения реакционной способности в реакциях  $S_N1$  изомерные хлорфенилпропаны: 1-хлор-3-фенилпропан, 2-хлор-2-фенилпропан и 1-хлор-1-фенилпропан.

№ 5-37. Покажите механизм реакции дегидратации изоамилового спирта в триметилэтилен при нагревании.

№ 5-38. В каких условиях следует проводить гидролиз бромистого этила и 2-бром-2-метилпропана, чтобы получить спирты с наибольшим выходом?

№ 5-39. Какие соединения могут образоваться в результате гидролиза хлористого кротила  $CH_3-CH=CH-CH_2-Cl$ : а) водным раствором  $KOH$ ; б) водой в ацетоне?

№ 5-40. Известно, что третичный бутиловый спирт под действием концентрированной соляной кислоты легко превращается в 2-хлор-2-метилпропан, в то время как нормальный бутиловый спирт в этих условиях реагирует гораздо медленнее. Объясните причины различного поведения спиртов.

№ 5-41. Глицерин при перегонке над гидросульфатом калия (или в присутствии следов минеральной кислоты) отщепляет две молекулы воды, в результате чего образуется акролеин (пропеналь). Предложите механизм реакции дегидратации глицерина.

№ 5-42. Что происходит при окислении фенола в щелочной среде?

№ 5-43. Напишите уравнения реакций окисления следующих двухатомных фенолов: гидрохинона, 4-метилпирокатехина, 3,4,5,6-тетрахлорпирокатехина и нафтодиола-2,6.

№ 5-44. На чем основано применение 2,4,6-триалкилфенолов в качестве антиоксидантов?

№ 5-45. Почему о-нитрофенол летуч с водяным паром, а фенол и п-нитрофенол — нет?

№ 5-46 — 5-59. Напишите уравнения реакций:

№ 5-46 аллилового спирта с пятибромистым фосфором, внутримолекулярной дегидратации бутанола-2, п-крезола с натрием, бромистого изопентила с цианистым калием, хлористого бензила с нитритом серебра;

№ 5-47 метанола с пятихлористым фосфором, пропанола-2 с натрием; п-нитрофенола с гидроксидом калия, внутримолекулярной дегидратации 2-метилциклопентанола-1, гидролиза бензотрихлорида;

№ 5-48 бутанола-1 с хлористым тионилем, внутримолекулярной дегидратации 2-метилпропанола-2, этиленгликоля с гидроксидом меди, гидролиза 2-иодпропана, хлористого аллила с цианистым натрием;

№ 5-49 этанола с кальцием, дегидрохлорирования 2-хлор-2,3-диметилпентана, п-крезолята натрия с бромистым бензилом, гидролиза третбутилхлорида, изопропилхлорида с бисульфидом аммония;

№ 5-50 этиленгликоля с хлористым тионилем (1 : 2), межмолекулярной дегидратации пропанола-1, хлористого гексила с иодидом натрия (в ацетоне), этилбромиды с этилатом натрия;

№ 5-51 пентанола-2 с хлористым тионилем, гидратации изобутилена, этанола с уксусной кислотой, 1-бромциклопентана с цианистым калием, дегидрогалогенирования 1,2-дибромбутана;

№ 5-52 гексанола-1 с бромоводородом, глицерина с борной кислотой, межмолекулярной дегидратации пентанола-1, гидроли-

за 2,2-дибромбутана, дегидробромирования 2-бром-1-метилциклопентана;

№ 5-53 бутанола-1 со смесью фосфора с иодом, этиленгликоля с азотной кислотой (1 : 2), о-крезолята натрия с диметилсульфатом, внутримолекулярной дегидратации пентанола-2, гидролиза 1,2-дихлорэтана;

№ 5-54 третбутилового спирта с калием, 1-хлорпентана с иодистым натрием (в ацетоне), этанола с хромовой смесью, п-аминофенола с гидроксидом натрия, дегалогенирования 2,3-дибромпентана цинковой пылью;

№ 5-55 окиси этилена с аммиаком, гидролиза хлористого бензилидена, фенола с бромной водой, бутилбромида с нитритом натрия в диметилсульфоксиде, хлористого бензила с сульфидом натрия;

№ 5-56 п-оксибензилового спирта с натрием, окисления изопропоилового спирта, расщепления тетрагидрофурана бромоводородом, цис-циклогександиола-1,2 с гидроксидом меди, этилата натрия с иодистым пропилом;

№ 5-57 циклогексанола с хлористым тиоилом, п-крезолята натрия с иодистым метилом, третбутилового спирта с хлороводородом, бромистого кротила с сульфидом натрия, окиси этилена с синильной кислотой;

№ 5-58 дегалогенирования 1,2-дибромгексана цинковой пылью, хлористого бензила с метилатом натрия, иодистого метила с фторидом серебра, п-бромтолуола с натрием (р. Вюрца), окиси пропилена с пропиловым спиртом;

№ 5-59 п-оксибензилового спирта с гидроксидом калия, сульфирования п-нитрофенола, окисления бутанола-1 хромовой смесью, метанола с магнием, бутанола-2 с хлористым тиоилом;

№ 5-60 — 5-128. Напишите схемы синтеза следующих соединений:

№ 5-60 пропантола-1 из пропилена; № 5-61 циклопентен-2-ола-1 из циклопентанола; № 5-62 1,2-дибромпентана из пентанола-1; № 5-63 глицерина из акрилонитрила  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ ; № 5-64 4-метилпентанола-1 из 2-метилпропанола-1; № 5-65 вторбутилсерной кислоты из бутилового спирта; № 5-66 дифенилового эфира из бензола; № 5-67 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (гербицида 2,4-Д) из фенола и хлоруксусной кислоты; № 5-68 4-хлор-2-аминофенола из фенола; № 5-69 4,6-дихлор-2-аминофенола (полупродукта в промышленном синтезе хромирующих азокрасителей) из фенола; № 5-70 дипропилового эфира из изопропилового спирта; № 5-71 пропилизопропилового эфира из пропилового спирта; № 5-72 триметилкарбинола из изопропилкарбинола; № 5-73 1,2-дибромпропана из пропанола-2; № 5-74 дибензилового эфира из толуола; № 5-75 аллилового спирта из пропилена; № 5-76 циклогексен-2-ола-1 из фенола; № 5-77 2-оксогександиовой кислоты из циклогексена; № 5-78 2,3,5,6-тетрабромциклогександиона-1,4 из гидрохинона (1,4-диоксибензола); № 5-79 бутилового спирта

из этилена; № 5-80 тринитроглицерина (главного компонента динамита) из аллилового спирта; № 5-81 1-хлорбутанола-2 из бутанола-1; № 5-82  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилового эфира (хлорекса  $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Cl}$ , применяемого в синтезе краун-эфиров) из этилена; № 5-83 1,2-дихлорбутана из бутанола-1; № 5-84 п-аллиланизола (анисового масла) из фенола; № 5-85 бутилвторбутилового эфира из бутанола-1; № 5-86 карбитола  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$  из окиси этилена; № 5-87 фенолкарбитола  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{OH}$  из фенола и окиси этилена; № 5-88 бутандиола-1,2 из бутанола-1; № 5-89  $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{SH}$  из  $\text{CH}_3-\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ ; № 5-90 этилцелло-

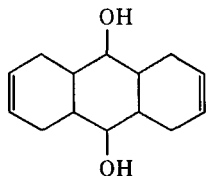
зольва  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$  из этилена; № 5-91 2,3-димеркаптопропанола-1 из хлористого аллила; № 5-92 дивинилового эфира из этилена; № 5-93 1,2-дихлор-3,4-диметилгексана из 1-хлор-3,4-диметилгексана; № 5-94  $\beta$ -меркаптоэтиламина  $\text{HS}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$  (антирадиационного препарата) из окиси этилена; № 5-95 бромистого аллила из 2-бромпропана; № 5-96 диоксана из этанола; № 5-97 1,2,3-трибромпропана из пропанола-2; № 5-98 2-бром-2-метилбутана из 2-метилбутанола-1; № 5-99 эпихлоргидрина  $\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Cl}$  (сырья для получения эпоксидных смол) из пропи-

лена; № 5-100  $^{14}\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$  из  $^{14}\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{LiAlD}_4$ ; № 5-101 диизопропоилового эфира из пропилена; № 5-102 2,3-дифенилбутана из  $\alpha$ -фенилэтилового спирта; № 5-103 глицерина из пропилена; № 5-104 1-бром-1-метилциклогексана из толуола; № 5-105 4-бром-1-метилциклогексана из толуола; № 5-106 2-нитропропана из пропилена; № 5-107 акрилонитрила  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$  из окиси этилена; № 5-108 этил(п-нитрофенилового) эфира из фенола и этилена; № 5-109 фенола (этилфенилового эфира) из фенола и этанола; № 5-110  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  (диизопрופןилсульфида) из изобутилового спирта; № 5-111 тетрагидрофурана из ацетилен и формальдегида; № 5-112 хлористого третбутила из хлористого изобутила; № 5-113 1-метилциклогексена-1 из 2-метилциклогексанола-1; № 5-114 н-гептадецилового спирта  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{OH}$  из цетилового спирта (н-гексадецилового спирта)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$ ; № 5-115 3-метилциклогексена-1 из 2-ме-

тилциклогексанола-1; № 5-116 анетола  $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

(главного компонента анисового масла) из анизола (метилфенилового эфира) и пропанола-1; № 5-117 2-хлорбутана из 1-хлорбутана; № 5-118 2,3-диметилбутана из пропанола-2; № 5-119 2-иодпропана из пропилена (практически невозможно получить чистый продукт, используя реакцию пропилена с иодистым водородом); № 5-120 анисового альдегида (п-метоксибензальдегида) из

фенола и иодистого метила; № 5-121 формальдегида из уксусной кислоты; № 5-122 1,6-дибромгексана из бромциклогексана; № 5-123 гексин-1-ола-3 из бутанола-1 и ацетилен; № 5-124 цик-



лопропана из пропилена; № 5-125

гидрохинона; № 5-126 дибензоила из толуола; № 5-127 спиропентана из пентаэритрита  $C(CH_2OH)_4$ ; № 5-128 пропилового эфира 2-амино-4-нитрофенола (в 5000 раз более сладкого, чем сахар) из пропилена и фенола.

№ 5-129. Как можно различить первичные, вторичные и третичные спирты?

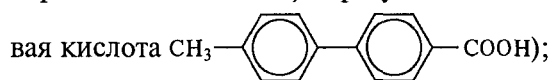
№ 5-130. Простые эфиры при хранении в результате окисления образуют взрывоопасные перекиси. Опишите методы обнаружения и обезвреживания перекисей в простых эфирах.

№ 5-131 — 5-142. Установите строение соединения, если известны его брутто-формула и продукты некоторых его превращений:

№ 5-131  $C_7H_{16}O$ , при действии  $CH_3MgCl$  выделяется метан, при дегидратации превращается в углеводород  $C_7H_{14}$ , который в результате озонлиза дает смесь уксусного и валерианового альдегидов;

№ 5-132  $C_6H_{13}Br$ , с магнием в эфире образует реактив Гриньяра, гидролиз которого дает гексан, а обработка натрием — 4,5-диэтилоктан;

№ 5-133  $C_{13}H_{12}O$ , реагирует с гидроксидом натрия, метилируется диметилсульфатом (если продукт метилирования окислить перманганатом калия, образуется 4'-метокси-4-бифенилкарбо-



№ 5-134  $C_4H_{10}O$ , реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, при окислении образует кетон;

№ 5-135  $C_4H_8O$ , обесцвечивает бромную воду, реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, а при осторожном окислении образует винилуксусный альдегид;

№ 5-136  $C_4H_9Br$ , при гидролизе превращается в первичный спирт, при дегидробромировании и последующем гидробромировании образует третичный бромид;

№ 5-137  $C_5H_{12}O$ , при обработке  $CH_3MgBr$  выделяет метан, при окислении образует альдегид, обладающий оптической активностью;

№ 5-138  $C_5H_{12}O$ , реагирует с натрием с выделением водорода, при окислении дает кетон  $C_5H_{10}O$ , при дегидратации — триметилэтилен;

№ 5-139  $C_5H_{11}Br$ , при гидролизе дает третичный спирт, а при дегидробромировании — триметилэтилен;

№ 5-140  $C_7H_{16}O$ , не реагирует с натрием при комнатной температуре, при кипячении с иодистоводородной кислотой образует  $C_2H_5I$  и  $C_5H_{11}I$ , после обработки влажной окисью серебра  $C_5H_{11}I$  превращается в изоамиловый спирт;

№ 5-141 два изомерных вещества  $C_{10}H_{12}O$  выделены из масла листьев лавра, нерастворимы в воде, разбавленных кислотах и щелочах, дают положительные пробы с разбавленным раствором  $KMnO_4$  и  $Br_2/CCl_4$ ; при энергичном окислении оба вещества дают анисовую (п-метоксибензойную) кислоту;

№ 5-142 первичный галогенид  $C_4H_9Br$ , реагирует с горячим спиртовым раствором  $KOH$ , образуя соединение А; гидробромирование А дает соединение Б — изомер исходного галогенида; когда Б обрабатывают натрием, получают  $C_8H_{18}$ , отличный от продукта взаимодействия н-бутилбромида с натрием.

## Глава 6

### МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

№ 6-1. Расположите галогенопроизводные в ряд по убыванию активности в реакции с магнием: а) иодистый метил, хлорбензол, хлористый пропил, бромистый неопентил; б) бромистый аллил, хлористый винил, хлористый изопропил, бромистый этил; в) какое из перечисленных веществ образует магнийорганическое соединение с наибольшим выходом: бромистый бутил, иодистый третбутил или бромистый изопропил?

№ 6-2 — 6-12. Предложите возможные варианты магнийорганического синтеза следующих веществ:

№ 6-2 бутин-3-ола-1, нонанола-5, диметилбензилкарбинола, циклогексанкарбоновой кислоты; № 6-3  $\beta$ -нафтилкарбинола, 2,6-диметилгептанола-3, диметилфенилкарбинола, изомасляной кислоты; № 6-4 бутанола-1, гексадиен-1, 5-ола-3, диметилэтилкарбинола, циклопентанкарбиноловой кислоты; № 6-5 пропин-2-ола-1, 3-метилбутанола-2, трифенилкарбинола, бутин-3-овой кислоты; № 6-6 бутен-3-ола-1, винил-п-толилкарбинола, 3-метилгексанола-3, о-толуиловой кислоты; № 6-7 пентен-4-ола-1, аллил- $\alpha$ -фурфурилкарбинола, 3-метилгексадиен-1, 5-ола-3, валериановой кислоты; № 6-8 бензилового спирта, гексанола-3, метилбутилбензилкарбинола, акриловой (пропеновой) кислоты; № 6-9 циклопентилкарбинола, дибензилкарбинола, 3-метилпентил-1-ола-3,  $\alpha$ -нафтойной кислоты; № 6-10 3-фенилпропанола-1, гексанола-2, этилдипропилкарбинола, фенилуксусной кислоты; № 6-11 3-метилбутанола-1, дифенилкарбинола, метилэтилбутилкарбинола, бензойной кислоты; № 6-12 2-циклопентилэтанола, фенилаллилкарбинола, 2-метилпентанола-2, 2-метилбутановой кислоты.

№ 6-13. Наиболее удобным методом синтеза вторичных спиртов является реакция альдегидов с реактивами Гриньяра. Почему для получения высоких выходов продуктов магнийорганического синтеза реакции проводят со свежеприготовленными реактивами Гриньяра, с перегнанными реагентами, в среде сухих растворителей, в атмосфере чистого инертного газа?

№ 6-14. Какое из приведенных ниже соединений быстрее реагирует с этилмагнийбромидом и почему: а) пропаналь, бутанол-2, ангидрид пропионовой кислоты, хлорангидрид пропионовой кислоты; б) этиловый эфир уксусной кислоты, хлорангидрид уксусной кислоты, ацетон; в) ацетофенон, бензофенон, димезитилкетон, фенилтрихлорметилкетон?

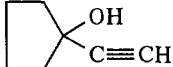
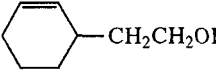
№ 6-15. Предложите химический путь разделения смеси метилового эфира п-крезола и иодбензола. Оба вещества имеют близкие температуры кипения (~ 180 °С) и не могут быть разделены перегонкой.

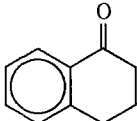
№ 6-16. Что получится, если 6-иодгексанол-2 обработать магнием в эфире, а затем провести гидролиз при pH < 7?

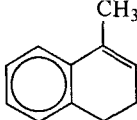
№ 6-17. Как протекает реакция амидов карбоновых кислот с избытком реактива Гриньяра?

№ 6-18 — 6-99. Напишите схемы синтеза следующих соединений, используя химические свойства реактивов Гриньяра:

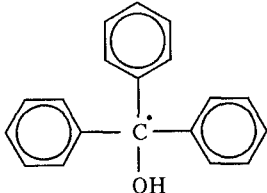
№ 6-18 1-нафтилуксусной кислоты из нафталина; № 6-19 трифенилкарбинола из бензола; № 6-20 гексадейтеробензола из ацетилена и тяжелой воды; № 6-21 метилдиэтилкарбинола из этанола; № 6-22 диметилэтилкарбинола из уксусной кислоты; № 6-23 2-метилбутановой кислоты из бутена-1; № 6-24 3-метилпентин-1-ола-3 из ацетилена и бромистого этила; № 6-25 масляной кислоты из пропанола-1; № 6-26 2,4,6-триметилбензойной кислоты и 1,3,5-триметилбензола (мезитилена); № 6-27 п-метоксибензойной кислоты из метилфенилового эфира (анизола); № 6-28 3,3-диметилбутанола-1 из изобутилена и этилена; № 6-29 3,4-диметилгексанола-3 из бутена-1; № 6-30 диметилфенилкарбинола из бензола и уксусной кислоты; № 6-31 гептанола-1 из этанола и

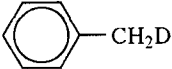
пентанола-1; № 6-32  из адипиновой (гександиовой) кислоты; № 6-33 1-этилциклогексанола-1 из циклогексанола и этанола; № 6-34  из этилена и циклогексена;

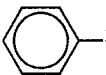
№ 6-35 1-этилнафталина из α-тетралона 


№ 6-36  из α-тетралона; № 6-37 из α-тетралона и иоди-

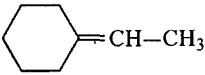
стого метила; № 6-38 β-фенилэтилового спирта из метанола и бензилового спирта; № 6-39 третбутилового спирта из иодистого метила и ацетилена; № 6-40 β-фенилэтилового спирта из бензола и этилена; № 6-41 4-метилпентанола-1 из 2-метилпропанола-1 и этилена; № 6-42 1-метилциклогексена-1 из циклогексена и иодистого метила; № 6-43 пентен-4-ола-1 из аллилового и этилового спиртов; № 6-44 3-фенилпропанола-1 из этилена и бензилового спирта; № 6-45 циклопентилкарбинола из циклопентана и метанола; № 6-46 бутанола-1 из этанола; № 6-47 изоамилового спирта из изобутилового и метилового спиртов; № 6-48 тетроловой кислоты  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-COOH}$  из пропина; № 6-49 2,4-диметилбензойной кислоты из м-ксилола; № 6-50 гексанола-1 из бутанола-1; № 6-51 фенилуксусной кислоты из толуола; № 6-52 метилизопропилкарбинола из этилена и пропилена; № 6-53 1-бутилциклогексанола-1 из циклогексена и бутилового спирта; № 6-54 диметилизопропилкарбинола из пропилена; № 6-55 4-метил-1-фенилпентанола-2 (одного из 300 компонентов, создающих запах какао) из толуола и изобутилена; № 6-56 β-фенилэтилового спирта из бензола и этанола; № 6-57 β-фенилэтилового спирта из толуола (без использования каких-либо органических реагентов); № 6-58 3-метилгептанола-3 из бутилена; № 6-59 1,5-дифенилпентандиола-2,4 из циклогексанадиена-1,4 и хлористого бензила; № 6-60 октадиена-2,6 из циклогексена; № 6-61 2-метилпентанола-2 из пропилена и ацетона; № 6-62 α-метилстирола из метилбензоата и иодистого метила; № 6-63 α,α'-диметилянтарной (2,3-диметилбутандиовой) кислоты из бутена-2; № 6-64 2,5-диметилгексанадиена-2,4 из диэтилового эфира янтарной (бутандиовой) кислоты; № 6-65 2,5-дейтерогексана из хлористого аллила и  $\text{D}_2\text{O}$ ; № 6-66 изомаляной ( $1\text{-}^{14}\text{C}$ ) кислоты  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-}^{14}\text{COOH}$  из пропилена и  $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ ;

№ 6-67  трифенилкарбинола ( $\alpha\text{-}^{14}\text{C}$ ) из фе-

нилмагнийбромидом и  $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ ; № 6-68 дейтеротолуола  из толуола и тяжелой воды; № 6-69 3-дейтеропропилена-1

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{D}$  из хлористого аллила и  $\text{D}_2\text{O}$ ; № 6-70 пропанола-1, содержащего меченые атомы углерода  $\text{CH}_3^{14}\text{CH}_2^{14}\text{CH}_2\text{OH}$  из  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ ; № 6-71 пентен-4-ола-1, содержащего меченые атомы углерода;  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-^{14}\text{CH}_2-^{14}\text{CH}_2-\text{OH}$  из пропилена  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$  и  $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ ; № 6-72 винилбензола (стирола), содержащего меченые атомы углерода   $-^{14}\text{CH}=\text{CH}_2$  из толуола

  $-^{14}\text{CH}_3$  и  $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ ; № 6-73 триметилдейтерометана  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{D}$

из изобутилена и  $\text{D}_2\text{O}$ ; № 6-74 3-метилбутанола-1-(1- $^{14}\text{C}$ )  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-^{14}\text{CH}_2-\text{OH}$  из изобутилена и  $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ ; № 6-75 1-этилциклопентена-1 из циклопентана и этанола; № 6-76 1-фенилбутена-1 из бензальдегида и 1-бромпропана; № 6-77  $\alpha, \alpha$ -диметил- $\beta$ -фенилэтилена из бензальдегида и пропилена; № 6-78  $\alpha$ -фенилэтилового спирта из бензола и ацетилен; № 6-79 2,7-диметил-октандиола-2,7 из тетрагидрофурана и ацетона; № 6-80 1,4-дидейтеробутана из тетрагидрофурана и  $\text{D}_2\text{O}$ ; № 6-81 2,3-диметил-1,4-дифенилбутадиена-1,3 из толуола и бутена-2; № 6-82 5-дейтеропентена-1 из хлористого аллила, этилена и  $\text{D}_2\text{O}$ ; № 6-83 2,5-диметил-1,6-дифенилгексин-3-диола-2,5 из ацетилен и толуола; № 6-84 1,6-дициклогексилгександиола-1,6 из циклогексана; № 6-85  $\beta$ -циклогексилэтилового спирта из циклогексана и этилена; № 6-86 1-дейтероциклопентана из циклопентана; № 6-87 1-дейтеро-2-метилпропана из изобутилена и  $\text{D}_2\text{O}$ ; № 6-88 

из циклогексана и ацетилен; № 6-89 1-дейтеро-1-метилциклогексана из толуола и  $\text{D}_2\text{O}$ ; № 6-90 6-оксогептановой кислоты из циклогексанола и иодистого метила; № 6-91 фенилбензилкарбинола из толуола; № 6-92 1-фенилциклогексена-1 из циклогексана и бензола; № 6-93 триизопропилкарбинола из 2-бромпропана; № 6-94 3-метилбутен-3-ола-1 (применяется для синтеза витаминных препаратов А и Е<sub>1</sub> в производстве кормовых дрожжей) из изобутилена и метанола; № 6-95 2-метилбутен-3-ола-2 из ацетона и этилена; № 6-96 2-фенилпропанола-1 (гидротропового спирта) (ароматической приправы) из ацетофенона и метанола; № 6-97 4-метилпентанола-2 из пропилена; № 6-98 гексен-5-ола-2 из пропилена; № 6-99 гексанола-2 из пропилена.

№ 6-100. При реакции диэтилкетона с реактивом Гриньяра и последующем гидролизе образовался спирт, дегидратацией которого был получен 2-метил-3-этилпентен-2. Какова формула реактива Гриньяра?

№ 6-101. Бромистый алкил образует реактив Гриньяра, который под действием воды превращается в гексан. При обработке

натрием получается 4,5-диэтилоктан. Какова структурная формула галогенида?

№ 6-102. При реакции реактива Гриньяра с диэтилкетон образовался третичный спирт, дегидратация и последующее каталитическое гидрирование которого привели к 3-этилпентану. Каково строение исходного магнийорганического соединения?

№ 6-103. Кетон  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$  реагирует с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  с образованием спирта, дегидратация которого дает алкен. Озонолиз последнего приводит к пентанону-3. Установите строение кетона.

№ 6-104. При добавлении к гексину-1 эфирного раствора алкилмагнийгалогенида выделился газ, имеющий плотность по водороду 29 и не обесцвечивающий водные растворы брома и перманганата калия. Определите структурную формулу реактива Гриньяра, если он был получен из алкилбромид, содержащего асимметрический атом углерода.

№ 6-105. При добавлении соединения А к эфирному раствору  $\text{CH}_3\text{MgI}$  выделяется  $\text{CH}_4$  и образуется Б. Обработка А сернокислым раствором сульфата ртути приводит к 2,2-диметилбутанону-3, который при реакции с Б и последующем гидролизе переходит в вещество В. Каково строение имеют вещества А, Б и В?

№ 6-106. Кетон  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  при обработке  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  и последующей дегидратации полученного спирта превращается в алкен, который при озонолизе дает ацетальдегид и диэтилкетон. Установите строение кетона.

№ 6-107. Кетон  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  при взаимодействии с  $\text{CH}_3\text{MgI}$  и последующей дегидратации полученного спирта превращается в алкен, который в результате озонолиза дает смесь ацетальдегида и ацетона. Определите строение кетона.

## Глава 7

### КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

№ 7-1. Напишите уравнения реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе. Какое из соединений будет более активно в реакциях  $\text{A}_\text{N}$  и почему: а) формальдегид, уксусный альдегид, ацетон; б) пропионовый альдегид,  $\alpha$ -хлорпропионовый альдегид, ацетон, хлораль  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CHO}$ ; в) альдегиды ароматического ряда общей формулы  $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$  (где  $\text{X}=\text{H}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3$ )? В чем суть кислотного катализа в этих реакциях?

№ 7-2. В каких реакциях проявляется сходство между группами  $\text{>C=O}$ ,  $\text{>C=S}$ ,  $\text{>C=NR}$  и  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ? Объясните причину этого сходства.

№ 7-3. От чего зависит способность карбонильного углерода к

присоединению нуклеофильных реагентов? Расположите в ряд по убыванию способности к такому присоединению следующие группы:  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{COOCH}_3$ ,  $-\text{COCH}_3$ ,  $-\text{COCl}$ .

№ 7-4. При растворении формальдегида в воде образуется нестойкий гем-диол  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ . Напишите механизм его образования.

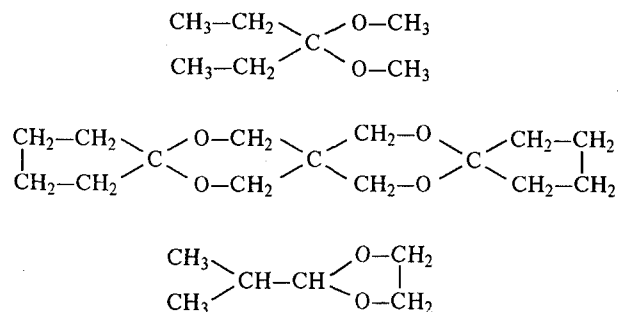
№ 7-5. Изотопный обмен ацетона с водой, содержащей изотоп  $^{18}\text{O}$ , протекает только в результате катализа кислотой или щелочью. Приведите механизм.

№ 7-6. Карбонильные соединения с водой образуют гидраты. Какой гидрат устойчивее: а) пропионового альдегида или метилглиоксаля; б) уксусного или трихлоруксусного альдегида?

№ 7-7. Напишите все стадии реакции образования ацетальной формы бензальдегида с метанолом в присутствии кислоты.

№ 7-8. Напишите механизм образования циклического кетала из ацетона и этиленгликоля в присутствии газообразного  $\text{HCl}$ . Почему ацетали и кетали, обладающие структурой простых эфиров, легко гидролизуются в кислой среде и устойчивы в щелочной?

№ 7-9. Производными каких соединений являются приведенные ниже вещества:

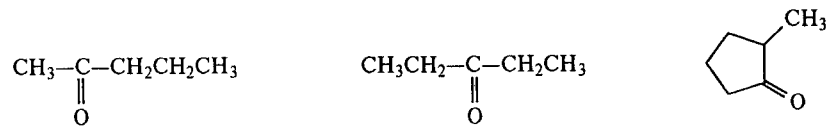


Какова устойчивость каждого вещества в кислой и щелочной средах? Напишите уравнения реакций.

№ 7-10. Приведите механизм реакции пропионового альдегида с синильной кислотой, бисульфитом натрия и гидросиламином.

№ 7-11. Напишите уравнение реакции метилэтилкетона с реактивом Жерара Т, имеющего строение  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{CH}_2\text{CONHNH}_2]^+\text{Cl}^-$ .

№ 7-12. В чем причина подвижности атомов водорода при  $\alpha$ -углеродном атоме в альдегидах и кетонах? Объясните механизм бромирования ацетона. Что такое галоформная реакция? Какие из перечисленных кетонов дают ее?



№ 7-13. В трех пробирках находятся: октанон-2, октанон-3 и изовалериановый альдегид. Какими химическими пробами можно определить каждое из веществ?

№ 7-14. В трех пробирках находятся 1,1-, 2,2- и 1,3-диметоксипропаны. Как можно определить каждое из веществ?

№ 7-15. Предложите химический путь очистки: а) пентанола-2 от примеси пентанона-2; б) пентанала от примеси пентанола-1.

№ 7-16. Димезитилкетон практически не способен вступать в реакции, свойственные карбонильным соединениям. Чем это обусловлено?

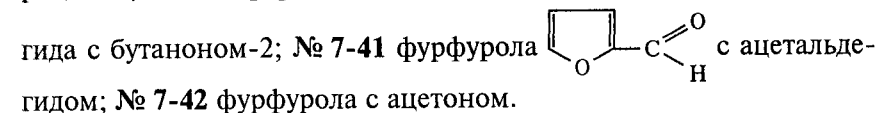
№ 7-17. Приведите примеры реакций, которые легко протекают для альдегидов, но практически не идут для кетонов.

№ 7-18. Винилалкиловые эфиры  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{R}'$  очень быстро гидролизуются разбавленными кислотами с образованием  $\text{R}'-\text{OH}$  и  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ . Гидролиз в  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  дает спирт  $\text{R}'-\text{OH}$ , не содержащий изотопной метки. Укажите все стадии механизма гидролиза. Покажите, как этот механизм объясняет не только результаты с изотопной меткой, но и необычайную легкость, с которой этот гидролиз протекает.

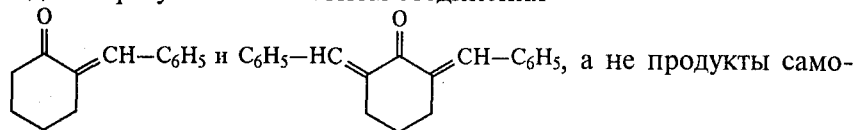
№ 7-19. При пропускании сухого  $\text{HCl}$  через смесь формальдегида и спирта (1:1) образуются хлорметилвые эфиры  $\text{ClCH}_2-\text{O}-\text{R}$ . Приведите механизм реакции.

№ 7-20 — 7-42. Напишите уравнения реакций и объясните механизм альдольной и кротоновой конденсации следующих соединений:

№ 7-20 пропаналя; № 7-21 бутаналя; № 7-22 пентанала; № 7-23 3-метилбутанала; № 7-24 ацетона; № 7-25 бутанона-2; № 7-26 пентанона-3; № 7-27 ацетальдегида с ацетоном; № 7-28 ацетальдегида с метилэтилкетонам; № 7-29 ацетальдегида с формальдегидом (1:3); № 7-30 бензальдегида с ацетальдегидом; № 7-31 бензальдегида с ацетоном; № 7-32 2,2-диметилпропаналя с ацетоном; № 7-33 бензальдегида с пропаналем; № 7-34 N,N-диметиламинобензальдегида с метилфенилкетонам; № 7-35 п-нитробензальдегида с метилфенилкетонам; № 7-36 п-толуилового альдегида с метилфенилкетонам; № 7-37 анисового альдегида (п-метоксибензальдегида) с метилфенилкетонам; № 7-38 п-нитробензальдегида с ацетилферроценом; № 7-39 формальдегида с пропаналем; № 7-40 формальдегида с бутанонам-2; № 7-41 фурфурола с ацетальдегидом; № 7-42 фурфурола с ацетоном.



№ 7-43. Почему при реакции циклогексанона с бензальдегидом образуются в основном соединения



конденсации циклогексанона?

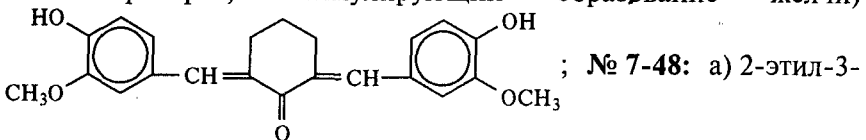
№ 7-44. Если альдольную конденсацию ацетона проводить в присутствии тяжелой воды и прервать, не дав ей завершиться, то непрореагировавший ацетон будет содержать заметные количества дейтероацетона  $\text{CDH}_2\text{-C(=O)-CH}_3$ . Почему это происходит?



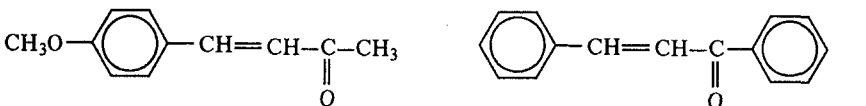
№ 7-45. Почему в бутанале под действием основания отщепляется протон из  $\alpha$ -положения, а не из  $\beta$ - или  $\gamma$ -положений?

№ 7-46 — 7-49. Из каких карбонильных соединений конденсацией альдольно-кетонового типа получены следующие вещества:

№ 7-46 5-метил-2-фенилгексен-2-аль (один из 300 компонентов, создающих запах какао); № 7-47 циквалон (медицинский препарат, стимулирующий образование желчи)



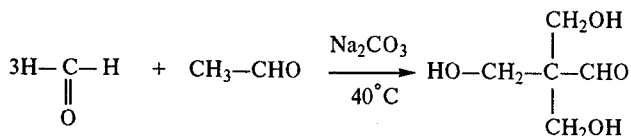
оксигексаль; б) 4-оксигептанон-2



№ 7-49: а) 2-метил-3-оксипенталь; б) 4-метил-4-оксипентанон-2;



№ 7-50. При обработке избытка формальдегида в щелочном растворе уксусным альдегидом протекает реакция:



Объясните механизм этой реакции.

№ 7-51. Для практических целей циклогексадиен-2,4-1-он-1 рассматривается исключительно в енольной форме. Напишите енольную форму этого соединения. Какой специфический фактор влияет на ее устойчивость?

№ 7-52. При обработке вторбутилфенилкетона  $\text{OD}^-$  или  $\text{D}_3\text{O}^+$  в прис.  $\text{D}_2\text{O}$  кетон превращается в продукт, содержащий дейтерий:



№ 7-53. Приведите механизм образования 1-циклопентилметилкетона при циклизации 6-оксогепталаля в присутствии гидроксида натрия.

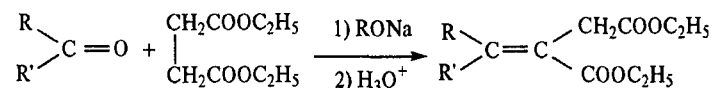
№ 7-54. Что происходит с альдегидами, не содержащими атом Н при  $\alpha$ -углеродном атоме (формальдегидом, триметилуксусным альдегидом, м-хлорбензальдегидом) в присутствии гидроксида натрия?

№ 7-55. Рассмотрите превращения пропаналя под действием алкогелятов натрия и алюминия.

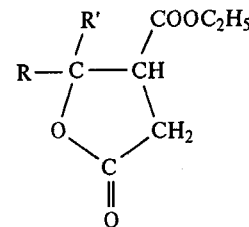
№ 7-56. Если в реакции формальдегида с ацетальдегидом (см. № 7-57) использовать отношение реагентов (4:1) и более сильный конденсирующий реагент  $\text{Ca(OH)}_2$ , то образуется пентаэритрит  $\text{C(CH}_2\text{OH)}_4$ . Объясните этот результат.

№ 7-57. Конденсация бензальдегида с уксусным ангидридом в присутствии безводного ацетата натрия приводит к коричной кислоте  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  (р. Перкина). Покажите механизм реакции.

№ 7-58. Конденсация карбонильных соединений с диэтиловым эфиром янтарной кислоты (конденсация Штоббе) протекает по схеме:



Предложите механизм реакции, если известно, что в качестве побочного продукта образуется эфир параконовой кислоты.



№ 7-59 — 7-70. Напишите уравнения реакций:

№ 7-59 бутанона-2 с бисульфитом натрия, бензальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином, акролеина с хлороводородом;

№ 7-60 гидратации хлораля, ацетона с гидразином (2:1), циклопентанона с алюмогидридом лития, р. Канницаро для м-толуилового альдегида;

№ 7-61 п-нитробензальдегида с бисульфитом натрия, ацетальдегида с п-нитрофенилгидразином, гидрирования метилпропилкетона, конденсации мочевины с формальдегидом;

№ 7-62 циклопентанона с гидроксиламином, бензальдегида с бисульфитом натрия, циклотримеризации ацетальдегида, получения фенолформальдегидной смолы;

№ 7-63 3-метилбутанала с синильной кислотой, ацетальдегида с этанолом (1:2) (в прис. HCl), кротонового альдегида с фенолгидразином, бутанона-2 с пятихлористым фосфором;

№ 7-64 формальдегида с фенолгидразином, циклопентанона с синильной кислотой, ацетальдегида с этиленгликолем (в прис. HCl), метилглиоксаля с аммиаком серебра;

№ 7-65 сложноэфирной конденсации бутанала, циклогексанона с семикарбазидом, восстановления дифенилкетона, гидролиза бисульфитного производного октанона-2 водным раствором соды при нагревании;

№ 7-66 циклогексанона с пятихлористым фосфором, галоформной реакции для метилфенилкетона, ацетона с бисульфитом натрия, формальдегида с аммиаком;

№ 7-67 окисление бутанона-2 (в жестких условиях), ацетальдегида с гидразином (2:1), бутанала с аммиаком серебра, глиоксаля с синильной кислотой (1:2);

№ 7-68 гексанона-2 с этиламином, метилфенилкетона с алюмогидридом лития, сложноэфирной конденсации ацетальдегида, 2-метилциклопентанона-1 с синильной кислотой;

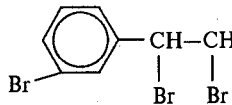
№ 7-69 пропанала с метанолом (1:2) в прис. HCl, циклотримеризации формальдегида, пентанала с жидкостью Фелинга, бензальдегида с анилином;

№ 7-70 2-метилпропанала с жидкостью Фелинга, восстановления глиоксаля боргидридом натрия, акролеина с бисульфитом натрия, р. Канницаро для п-бромбензальдегида.

№ 7-71 — 7-163. Приведите схемы синтеза следующих соединений:

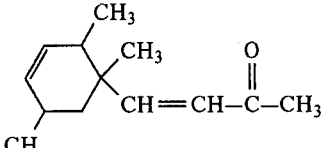
№ 7-71 ацетона из этанола; № 7-72 пентина-2 из пентанона-2; № 7-73 бутанала из бутена-1; № 7-74 α,α-дихлорэтилбензола из этанола и бензола; № 7-75 1,1,6,6-тетрахлоргексана из циклогексанона; № 7-76 1,6-дихлоргексана из циклогексана; № 7-77 1,1-дихлорциклогексана из циклогексена; № 7-78 бутандиола-1,3 из этанола; № 7-79 2-хлорциклогексанона-1 из пимелиновой (гептандиовой)

кислоты; № 7-80 кротилового спирта  $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_2\text{OH}$  из

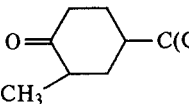
этанол; № 7-81  из бензальдегида и аце-

тальдегида; № 7-82 2-меркаптопентанона-3 (одного из компонентов запаха мяса) из пропионовой кислоты; № 7-83 аналитического реагента на  $\text{Ni}^{2+}$  диметилглиоксима (реактива Чугаева)

$\text{CH}_3\text{—C—C—CH}_3$   
 $\parallel \quad \parallel$   
 $\text{HO—N} \quad \text{N—OH}$  из бутена-2; № 7-84 реактива Чугаева из ацетилена и

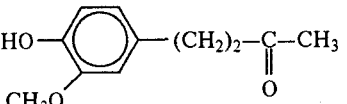
иодистого метила; № 7-85  изовиолон

(используется в парфюмерии) из гексадиена-2,4, 2-метилпропеналя и ацетона; № 7-86 тетроловой кислоты  $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—COOH}$  из ацетальдегида; № 7-87 метилфенилкетона из фенолуксусного альдегида; № 7-88 диэтиленкетала циклопентанона из адипиновой (гександиовой) кислоты и этилена; № 7-89 4,4-дихлор-2,6-диметилгептана из изовалериановой кислоты; № 7-90 бензильного эфира гидрокоричной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  из бензальдегида и ацетальдегида; № 7-91 ирилона

  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (применяется в парфюмерии) из о-кре-

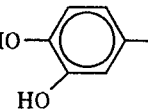
зола и 2,3-диметилбутена-2; № 7-92  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH—C}(=\text{O})\text{—CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  форона из пропилена; № 7-93 форона из ацетилена; № 7-94 дипнона  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}(\text{CH}_3)=\text{CH—C}(=\text{O})\text{—C}_6\text{H}_5$  из бензола и этанола; № 7-95 бутанона-2

из бутена-2; № 7-96 1,1-диэтоксипропана из этанола; № 7-97 метилциклопентилового эфира из циклопентанона и метанола; № 7-98 1,2-дибромциклопентана из адипиновой (гександиовой) кислоты; № 7-99 цингерона (действующего начала имбиря)

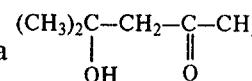
 из ванилина (4-окси-3-метоксiben-

зальдегида) и уксусной кислоты; № 7-100 изовалериановой кислоты из ацетона; № 7-101 метилизобутилкетона (растворителя нитрата целлюлозы, акриловых и алкиловых смол) из ацетона;

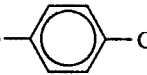
№ 7-102 3-метилпентанона-2 из 3-метилпентена-1; № 7-103 сорбинового альдегида из ацетилена; № 7-104 ξ-капролактама из циклогексанола; № 7-105 диоксима пентандиоля-1,5 из адипиновой кислоты; № 7-106 окиси мезитила (4-метилпентен-3-она-2) из этанола; № 7-107 4-метилпентен-3-она-2 из метилацетилена; № 7-108 2,5-диметилбутин-3-диола-2,5 из ацетилена и уксусной кислоты; № 7-109 бутанола-1 из ацетилена; № 7-110 дибутилкетона из бутанола-1; № 7-111 бутанал из этанола; № 7-112 диизопропилкетона из 2-бромпропана; № 7-113 3,5-диметилгептанона-4 из бутена-2; № 7-114 2-этилгександиоля-1,3 (репеллента насекомых «6-12») из бутаналей; № 7-115 2-этилгексанола-1 из бутанола-1;

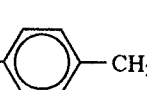
№ 7-116 кофейной кислоты  СН=СН-СООН (выделе-

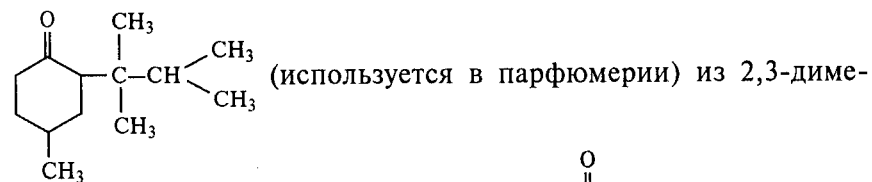
на и кофейных бобов) из 3,4-диоксибензальдегида и ацетилена; № 7-117 3-хлорбутанал из ацетальдегида; № 7-118 1-фенил-2-аминопропандиоля-1,3 (промежуточного продукта промышленного синтеза антибиотика хлоромидетина) из бензальдегида и нитроуксусного альдегида; № 7-119 фенилуксусного альдегида из β-хлорэтилбензола; № 7-120 1,1-дихлор-2,3-дибромбутана из ацетальдегида; № 7-121  $C_6H_5-CH=CH-CH(OH)-CH_3$  (α-стирилэтилового спирта) из бензальдегида и ацетальдегида; № 7-122 ди-

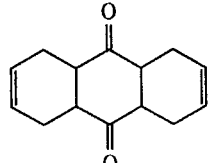
ацетонового спирта  из пропилен; № 7-123 геп-

танона-4 из бутанола-1; № 7-124 бензойной кислоты из 1,1-дибромэтана; № 7-125 1,3-дихлорпропанона-2 из уксусной кислоты; № 7-126 бутантриоля-1,2,3 из ацетилена; № 7-127 2,3-дихлорбутанал из ацетилена; № 7-128 м-нитрокоричного альдегида  $m-NO_2-C_6H_4-CH=CH-CHO$  из бензальдегида и этанола; № 7-129 2-бензилбутанал (для парфюмерных композиций с запахом цитрусовых) из бензилового и бутилового спиртов; № 7-130 анетол (для парфюмерных композиций с запахом аниса)

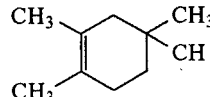
 СН=СН-СН<sub>3</sub> из анизола (метилфенилового эфира) и пропионовой кислоты; № 7-131 «Кетона малины»

 СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>-С(=О)-СН<sub>3</sub> (имеет запах малины, используется в парфюмерии и для изготовления пищевых ароматических эссенций) из п-оксибензальдегида и ацетона; № 7-132 ветинона

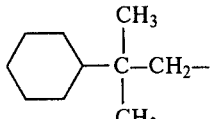


 из бутадиена

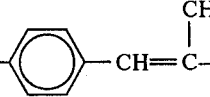
и гидрохинона (1,4-диоксибензола); № 7-134 виолон (имеет цветочный запах, используется в парфюмерии)

 СН=СН-С(=О)-СН<sub>3</sub> из 2,3-диметилбутадиена, 2-метилп-

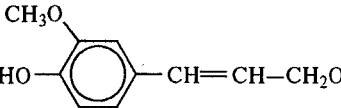
ропанал и ацетона; № 7-135 бензилацетона (жасмарола, 4-фенилбутанона-2) из бензилового и изопропилового спиртов; № 7-136 метилвинилкетона из уксусной кислоты и метанола; № 7-137 метилвинилкетона из ацетилена; № 7-138 1-циклопентилциклопентена-1 из циклопентанола; № 7-139 щавелевой (этандиовой) кислоты из бензола; № 7-140 2,4-дифенилбутанола-1 из β-фенилэтилового спирта; № 7-141 пропанал из пропилен; № 7-142 пентандиона-2,3 (ароматизатора для конфет и шоколада) из пентанола-2; № 7-143 гептандиона-2,3 (пищевое ароматизатора) из гептанола-2; № 7-144 1,1-диэтоксигетана (растворителя эфиров целлюлозы, пищевого ароматизатора) из этанола; № 7-145 1,3-дифенилбутен-2-оля-1 из α-фенилэтилового спирта; № 7-146 2,6-диметилгептадиен-2,5-она-4 из ацетилена и иодистого метила; № 7-147 2,4-ди(п-толил)бутен-2-оля из толуола и этилена; № 7-148 2,2-дихлорпропана из 2,3-диметилбутана; № 7-149 ветик-

веркетона  (используется в парфюмерии) из

бензола и ацетона; № 7-150 циминаля (п-нитрохлоркоричного

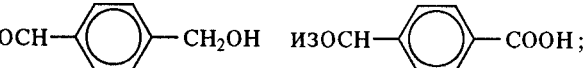
альдегида)  СН=С(=О)-СН<sub>3</sub> из п-нитробензилового спирта и этиленхлоргидрина Cl-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH; № 7-151 циннамилциннамата (стирацина) (ароматизатор, используемый в парфюмерии и пи-

щевой промышленности)  $C_6H_5-CH=CH-CH_2-OSCOH=CH-C_6H_5$  из бензальдегида и этанола; № 7-152 конферилового спирта

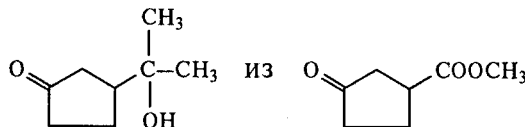
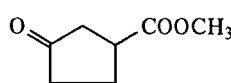
(содержится в хвое)  из ванилина (4-окси-3-метоксибензальдегида) и ацетилену;

№ 7-153  $HC\equiv C$  из ацетилену и адипиновой кислоты;

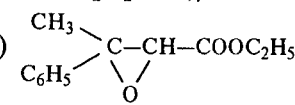


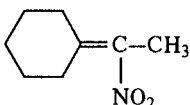
№ 7-154  из осн-бензола и адипиновой кислоты;

№ 7-155 нитропентона (эринита, тетранитрата пентаэритрита)  $C(CH_2ONO_2)_4$  из формальдегида и ацетилену (взрывчатое вещество, в малых дозах используется для предупреждения приступов

стенокардии); № 7-156  из 

при использовании  $CH_3I$  и этиленгликоля; № 7-157 4-метилпентанола-2 из пропанола-2; № 7-158 2-метилпентен-2-овой кислоты из пропанола-1; № 7-159 коричного спирта  $C_6H_5-CH=CH-CH_2OH$  (имеющего запах гиацинта) из бензальдегида и ацетилену; № 7-160 альдегида 16 («альдегида земляники», этилового эфира  $\alpha,\beta$ -эпок-

си- $\beta$ -метил- $\beta$ -фенилпропионовой кислоты) 

из метилфенилкетона и уксусной кислоты; № 7-161 

из циклогексена и этана; № 7-162 2,3,5-триметилгексен-4-ола-3 из ацетона; № 7-163 глицеринового альдегида, гидроксильные группы которого мечены  $^{18}O$ , из глицерина, этилена и  $KMn^{18}O_4$ .

№ 7-164 — 7-171. С помощью конденсации по Кнёвенагелю получите следующие соединения:

№ 7-164 метиловый эфир 2-хлоркоричной кислоты; № 7-165 изопропилиденциануксусную кислоту; № 7-166 динитрил изопропилиденмалоновой кислоты; № 7-167 этиловый эфир 2-нитро-3-метилкоричной кислоты; № 7-168 изобутилиденмалоновую кислоту; № 7-169 4-нитрокоричную кислоту; № 7-170 3-фурфурилакриловую кислоту; № 7-171 этиловый эфир 2-цианкоричной кислоты.

№ 7-172 — 7-184. Установите строение карбонильных соеди-

нений по брутто-формуле и продуктам их химических превращений:

№ 7-172  $C_5H_{10}O$ , реагирует с гидросиламином и бисульфитом натрия, дает реакцию серебряного зеркала, окисляясь в изовалериановую кислоту;

№ 7-173  $C_{10}H_7O_2N$ , имеет бензольное кольцо и двойную связь, при окислении образует о-цианобензальдегид;

№ 7-174  $C_9H_{10}O$ , реагирует с гидросиламином и фенилгидразином, при окислении превращается в изофталевую (бензол-1,3-дикарбоновую) кислоту;

№ 7-175  $C_9H_8O$ , получено из бензальдегида, обесцвечивает бромную воду, дает реакцию серебряного зеркала; при окислении перманганатом калия образует два продукта, один из которых — бензойная кислота;

№ 7-176  $C_8H_8O$ , образует оксим, оксинитрил и бисульфитное производное, при действии иода в щелочной среде превращается в соль бензойной кислоты и иодоформ;

№ 7-177  $C_8H_8O$ , дает реакцию серебряного зеркала, при окислении хромовой смесью превращается в терефталевую (бензол-1,4-дикарбоновую) кислоту;

№ 7-178  $C_5H_8O$ , нельзя получить ни по р. Кучерова, ни пиролизом пропионовокислого бария, не дает реакции с реактивом Толленса и жидкостью Фелинга, однако реагирует с  $PCl_5$ ,  $HCN$  и  $NaHSO_3$ ;

№ 7-179  $C_5H_{10}O$ , образует кристаллические осадки с гидросиламином, бисульфитом натрия и фенилгидразином, не дает иодоформной пробы и реакции с реактивом Толленса;

№ 7-180  $C_6H_{10}O$ , образует оксим, который при действии  $H_2SO_4$  в результате перегруппировки Бекмана превращается в капролактан;

№ 7-181  $C_{13}H_{10}OBr$ , окисляется в соединение  $C_{13}H_9OBr$ , образующее производное с гидросиламином, которое под действием  $H_2SO_4$  перегруппировывается по Бекману в фениламид п-бромбензойной кислоты;

№ 7-182  $C_5H_{12}O$ , не дает осадка с п-нитрофенилгидразином, при окислении дает соединение  $C_5H_{10}O$ , которое реагирует с п-нитрофенилгидразином, но не дает реакции серебряного зеркала. Соединение  $C_5H_{12}O$  при дегидратации в прис.  $H_2SO_4$  дает углеводород, озонлиз которого приводит к получению ацетона и уксусного альдегида;

№ 7-183 алкен  $C_6H_{12}$  после озонлиза превращается в два продукта, один из них дает иодоформную реакцию и не дает реакцию серебряного зеркала, а другой — наоборот;

№ 7-184  $C_5H_{10}O$ , реагирует с фенилгидразином и гидросиламином, не реагирует с реактивом Толленса и не дает иодоформной реакции.

## Глава 8

### КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

**№ 8-1.** Чем объясняются кислотные свойства карбоновых кислот и чем определяется их сила? Что такое  $pK_a$  кислоты? Почему в карбоновой кислоте связи С—О различные по длине, а в карбоксилат-анионе одинаковые? Почему относительную силу кислот можно оценивать по стабильности их анионов? Почему уксусная кислота кипит при более высокой температуре, чем этиловый спирт?

**№ 8-2 — 8-11.** Расположите соединения в ряд по возрастанию их кислотных свойств:

**№ 8-2** пропионовая кислота, циануксусная кислота,  $\alpha$ -цианпропионовая кислота,  $\beta$ -цианпропионовая кислота; **№ 8-3** бензойная кислота, 4-хлорбензойная кислота, 2,4,6-трихлорбензойная кислота, 2,4-дихлорбензойная кислота; **№ 8-4** триметилуксусная кислота, трифторуксусная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, трихлоруксусная кислота; **№ 8-5** муравьиная кислота, уксусная кислота, изомасляная кислота, щавелевая кислота; **№ 8-6** акриловая кислота, пропионовая кислота, п-нитробензойная кислота, винилуксусная кислота; **№ 8-7**  $\alpha$ -бромпропионовая кислота,  $\alpha, \alpha$ -дибромпропионовая кислота,  $\beta$ -бромпропионовая кислота,  $\alpha, \beta$ -дибромпропионовая кислота; **№ 8-8** янтарная кислота, щавелевая кислота, малоновая кислота, масляная кислота; **№ 8-9**  $\alpha$ -хлорвалериановая кислота,  $\beta$ -хлорвалериановая кислота,  $\alpha$ -бромвалериановая кислота,  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -хлорвалериановая кислота; **№ 8-10** п-нитробензойная кислота, 2,4-динитробензойная кислота,  $\beta$ -(п-нитрофенил)пропионовая кислота, п-нитрофенилуксусная кислота; **№ 8-11**  $\alpha$ -хлорфенилуксусная кислота, п-хлорфенилуксусная кислота,  $\beta$ -фенилпропионовая кислота, фенилуксусная кислота.

**№ 8-12.** Какие существуют способы повышения выхода сложного эфира при проведении реакции этерификации кислоты спиртом? Покажите механизм этерификации пропионовой кислоты метанолом в прис.  $H_2SO_4$ . Что такое переэтерификация? Приведите механизм этой реакции на примере синтеза гексилового эфира пропионовой кислоты.

**№ 8-13.** Приведите механизмы кислотного и щелочного гидролиза этилового эфира валериановой кислоты. Объясните, почему щелочи катализируют только гидролиз сложных эфиров, но не их образование.

**№ 8-14.** Гидролиз метилбензоата проводят водой, меченной изотопом  $^{18}O$ . В составе какого из продуктов гидролиза обнаружится  $^{18}O$ ?

**№ 8-15.** Меченый изотопом  $^{18}O$  этилацетат  $CH_3CO-^{18}OC_2H_5$  подвергали гидролизу в кислой среде. В каком продукте гидролиза будет метка?

**№ 8-16.** Расположите соединения каждой группы в порядке уменьшения реакционной способности в указанных превращениях: а) этерификации бензойной кислоты: вторбутиловый, третпентиловый, пропиловый, метиловый спирты; б) этерификация этанола: бензойная, 2,6-диметилбензойная, о-толуиловая кислоты; в) этерификация метанола: уксусная, муравьиная, изомасляная, пропионовая, триметилуксусная кислоты.

**№ 8-17.** Какие функциональные производные карбоновых кислот вам известны? Нарисуйте схему, иллюстрирующую их взаимосвязь.

**№ 8-18.** Что такое реакции ацилирования? Приведите примеры. Расположите в ряд по уменьшению ацилирующих свойств следующие производные карбоновых кислот: бромангидрид уксусной кислоты, уксусный ангидрид, хлорангидрид уксусной кислоты, ангидрид масляной кислоты.

**№ 8-19.** Объясните, почему при бромировании карбоновых кислот в присутствии красного фосфора (р. Геля—Фольгарда—Зелинского) замещению подвергается атом водорода при  $\alpha$ -углеродном атоме?

**№ 8-20.** Как различить муравьиную и уксусную кислоты? Приведите реакции, отличающие муравьиную кислоту от прочих кислот.

**№ 8-21.** Как различить: а) щавелевую и уксусную кислоты; б) щавелевую и янтарную кислоты; в) малеиновую и фумаровую кислоты; г) олеиновую и лауриновую кислоты. Напишите уравнения реакций.

**№ 8-22.** Предложите метод выделения масляной кислоты из смеси ее с бутиловым спиртом и хлористым бутилом.

**№ 8-23.** При пропускании избытка углекислого газа через щелочные растворы п-крезолята натрия и бензоата натрия выделяется в виде масла п-крезол, а бензоат натрия остается в растворе. Объясните это явление. Каким образом, используя только водные растворы  $NaOH$  и  $HCl$ , эфир и  $CO_2$ , можно разделить смесь бензойной кислоты, п-крезола и 1-метилциклогексанола-1?

**№ 8-24.** Предложите механизм внутримолекулярной этерификации  $\gamma$ -оксикарбоновой кислоты до  $\gamma$ -лактона в кислой среде.

**№ 8-25.** Покажите механизм гидролиза хлорангидрида карбоновой кислоты.

**№ 8-26.** Приведите механизм гидролиза амидов в кислой и щелочной средах.

**№ 8-27.** Покажите механизм гидролиза нитрилов в кислой и щелочной средах.

**№ 8-28.** Приведите механизм реакции ацилирования спирта с помощью ангидрида карбоновой кислоты.

**№ 8-29.** Покажите механизм образования хлорангидрида по реакции карбоновой кислоты с хлористым тиоилом.

№ 8-30. По какому механизму протекают р. Кольбе и р. Хундиккера—Бородина? Что общего у этих реакций?

№ 8-31. Что произойдет при нагревании: а) пропионовокислого бария; б) этилмалоновой кислоты; в) уксуснокислого аммония; г) глутаровой кислоты; д) кальциевой соли адипиновой кислоты?

№ 8-32. Приведенные ниже термические реакции сопровождаются отщеплением двуокиси углерода (декарбоксилированием). Приведите механизмы реакций: а) сплавления пропионовокислого натрия с гидроксидом натрия; б) пиролиза уксуснокислого кальция; в) разложения нитроуксусной кислоты; г) электролиза водного раствора натриевой соли изомасляной кислоты; д) разложения метилпропилмалоновой кислоты; е) бромирования валериановокислого серебра (р. Хундиккера); ж) разложения бариевой соли пимелиновой кислоты.

№ 8-33. Почему полиэтилен плавится при более низкой температуре, чем нейлон?

№ 8-34. Каким способом можно отличить растительное масло (подсолнечное, льняное, конопляное) от минеральных (машинного, трансформаторного, веретенного, солярового)?

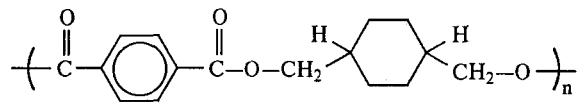
№ 8-35. Главные триглицериды хлопкового масла — пальмитодиолеин, триолеин, пальмитоолеолинолеин. Напишите структурные формулы этих веществ и реакции их гидрирования. Вычислите иодные числа этих соединений.

№ 8-36. Учитывая, что преобладающей кислотой триацилглицеридов оливкового масла является олеиновая кислота, а подсолнечного — линоленовая, определите, какое из масел в большей степени будет подвергаться окислению при длительном хранении. Напишите реакции для стеародиолеина (для обоих изомеров): каталитического гидрирования, бромирования, гидролиза в прис. HCl и водным раствором NaOH. Может ли молекула стеародиолеата глицерина обладать оптической активностью?

№ 8-37. Назовите десять способов получения сложных эфиров.

№ 8-38. Приведите механизм перегидрификации диметилового эфира терефталевой кислоты этиленгликолем: а) в кислой среде; б) в присутствии основания ( $^-$ :B). Такая поликонденсация приводит к высокомолекулярным полиэфирам.

№ 8-39. Высокомолекулярный полиэфир кодел



получают из диметилового эфира терефталевой кислоты. Каким образом?

№ 8-40. Почему салициловая (о-оксибензойная) кислота зна-

чительно сильнее, чем бензойная кислота и изомерные ей м- и п-оксибензойные кислоты?

№ 8-41 — 8-55. Напишите уравнения реакций:

№ 8-41 дегидратации глутаровой кислоты, бензойной кислоты с хлористым тионилем, щелочного гидролиза этилового эфира янтарной кислоты, диолеолинолеина с иодом, ангидрида масляной кислоты с аммиаком;

№ 8-42 пиролиза пропионовокислого бария, восстановления метилового эфира бензойной кислоты алюмогидридом лития, кислого гидролиза пальмитокапроолеина, бромирования изомасляной кислоты, уксусного ангидрида с аммиаком;

№ 8-43 масляной кислоты с гидроксидом калия, пропионовой кислоты с бромом, омыления стеарокапронопальмитина, кротонной кислоты с разбавленным раствором перманганата калия, гидролиза ацетонитрила  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;

№ 8-44 малоновой кислоты с метанолом (1:2), дегидратации амида масляной кислоты при нагревании с  $\text{P}_2\text{O}_5$ , уксусной кислоты с магнием, полного гидрирования линолендиолеина, хлористого ацетила с анилином;

№ 8-45 сорбиновой кислоты  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  с гидроксидом калия, ангидрида масляной кислоты с этанолом, бензойной кислоты с пятихлористым фосфором, термического разложения щавелевой кислоты, омыления трибензоата глицерина;

№ 8-46 масляной кислоты с бромом, валериановой кислоты с гидроксидом бария, фталевого ангидрида с метанолом, хлорангидрида изокапроновой кислоты с о-крезолятом натрия, исчерпывающего гидрирования триглицерида линолевой кислоты;

№ 8-47 олеиновой кислоты с бромом, пропионовой кислоты с бикарбонатом натрия, гидролиза метилового эфира валериановой кислоты в кислой среде, декарбоксилирования этилмалоновой кислоты, восстановления стеариновой кислоты алюмогидридом лития;

№ 8-48 перегидрификации метилового эфира валериановой кислоты гексанолом-1, глутаровой кислоты с хлористым тионилем (1:2), гидролиза нитрила капроновой кислоты, масляной кислоты с этанолом, гидрирования триолеина;

№ 8-49 акриловой кислоты с бромом, уксусной кислоты с карбонатом кальция, гидролиза фенилбензоата в щелочной среде, гидрирования дистеароолеина, циклизации янтарной кислоты при нагревании;

№ 8-50 хлористого бензоила с пропанолом-2, метакриловой кислоты с трехбромистым фосфором, пропионовой кислоты с аллиловым спиртом, гидролиза трипальмитина в кислой среде, п-толуиловой кислоты с нитрующей смесью;

№ 8-51 перегидрификации метилового эфира фенилуксусной кислоты октанолом-1, изовалериановой кислоты с анилином, ян-

тарной кислоты с гидроксидом натрия, триолеина с избытком бромной воды, восстановления пропионовой кислоты боргидридом натрия;

№ 8-52 хлорангидрида изомаляной кислоты с уксуснокислым натрием, дегидратации амида о-толуиловой кислоты при нагревании с  $P_2O_5$ , бромангидрида уксусной кислоты с бутанолом-1, гидролиза пальмитолеостеарина гидроксидом калия, муравьиной кислоты с аммиаком серебра;

№ 8-53 циклизации малеиновой кислоты при нагревании, гидролиза пропилового эфира валериановой кислоты гидроксидом натрия, гидрохлорирования акриловой кислоты, гидрирования олеодипальмитина, хлористого бензоила с фенолом;

№ 8-54 этерификации глутаровой кислоты метанолом (1:2), бензоата натрия с хлористым ацетилом, уксусной кислоты с хлористым тиоилом, стеаринолеинопальмитина с бромной водой, хлорирования кротоновой кислоты;

№ 8-55 трифторуксусной кислоты с этанолом, хлорангидрида пропионовой кислоты с метиламином, омыления трипальмитина гидроксидом натрия, муравьиной кислоты с бутанолом-1, хлористого бензоила с пропионовокислым натрием.

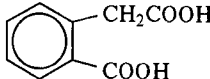
№ 8-56 — 8-201. Напишите схемы синтеза следующих соединений:

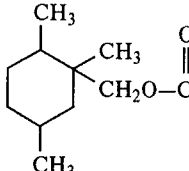
№ 8-56 масляной кислоты из пропанола-1; № 8-57 изомаляной кислоты из пропанола-1; № 8-58 изомаляной кислоты из ацетона; № 8-59  $\alpha$ -хлорфенилуксусной кислоты из толуола; № 8-60 бензамида из толуола; № 8-61 янтарной (бутандиовой-1,4) кислоты из этилена; № 8-62 янтарной кислоты из этиленгликоля; № 8-63 бензилбензоата (препарата против чесотки) из хлористого бензилидена  $C_6H_5CHCl_2$ ; № 8-64 п-бромфенилуксусной кислоты из толуола; № 8-65 этилового эфира фенилуксусной кислоты из толуола и этанола; № 8-66 п-толуиловой кислоты из толуола; № 8-67 нитрила фенилуксусной кислоты из толуола; № 8-68 п-нитрофенилуксусной кислоты из толуола; № 8-69 2,4,6-триметилбензойной кислоты из метилацетилену; № 8-70 янтарной кислоты из бензола; № 8-71  $\alpha$ -фенилпропионовой кислоты из этилбензола; № 8-72 2,2,3-триметилбутановой кислоты из тетраметилэтилена; № 8-73 транс-циклогександикарбоновой-1,2 кислоты из бромциклогексана; № 8-74 цис-циклопентандикарбоновой-1,2 кислоты из циклопентана; № 8-75 янтарной кислоты из акрилонитрила  $CH_2=CH-CN$ ; № 8-76 диметилфталата (препарата для отпугивания комаров) из о-ксилола; № 8-77 диоктилфталата (пластификатора полимеров) из нафталина и октанола-1; № 8-78 этилового эфира  $\alpha$ -бромпропионовой кислоты из этанола; № 8-79 акриловой кислоты  $CH_2=CH-COOH$  из этиленхлоргидрина  $Cl-CH_2CH_2-OH$ ; № 8-80 этилацетата из этанола; № 8-81  $\beta$ -бромпропионовой кислоты из пропионовой кислоты; № 8-82 2,3-дихлорпропановой кислоты из пропановой кислоты; № 8-83 щаве-

левой кислоты из этилена; № 8-84 гександиола-1,6 из циклогексана; № 8-85 бутин-2-овой кислоты из ацетальдегида; № 8-86 диэтилового эфира тиодииуксусной кислоты  $S(CH_2COOC_2H_5)_2$  из этанола; № 8-87 диметилового эфира тиодииуксусной кислоты из метанола; № 8-88 п-нитрофенилового эфира уксусной кислоты из фенола и уксусной кислоты; № 8-89 фенилпропиоловой кислоты  $C_6H_5-C\equiv C-COOH$  из бензальдегида и ацетальдегида; № 8-90 этилового эфира 2-этоксипропановой кислоты из этанола; № 8-91 этилового эфира циануксусной кислоты из уксусной кислоты; № 8-92  $CH_3-C\equiv C-COOC_2H_5$  из ацетилену; № 8-93 изопропил-изобутирата из пропанола-2; № 8-94 кротоновой (бутен-2-овой) кислоты из масляной кислоты; № 8-95 изомаляной кислоты из глицерина; № 8-96 щавелевой кислоты из муравьиной кислоты; № 8-97 3,4-диоксибутановой кислоты из пропилену; № 8-98 3,4-дихлорбутановой кислоты из пропанола-2; № 8-99 акриловой кислоты из этанола; № 8-100 масляной кислоты из глицерина; № 8-101 малоновой кислоты из хлористого метилена; № 8-102 малонowego эфира из уксусной кислоты; № 8-103 бромацетилхлорида (хлорангидрида бромуксусной кислоты) из уксусной кислоты; № 8-104 2,3-дибромпропановой кислоты из хлорвинила; № 8-105 метакриловой кислоты  $CH_2=C(CH_3)-COOH$  из ацетона; № 8-106 фенилацетата из фенола и этанола; № 8-107 фенилового эфира изомаляной кислоты из фенола и пропанола-2; № 8-108 глутарового ангидрида из циклопропана; № 8-109 валериановой кислоты из бутена-1; № 8-110 пропилмалоновой кислоты из валериановой кислоты; № 8-111 2,4-диметилпентанола-3 из пропилену; № 8-112 2,3-диоксипропановой кислоты из пропилену; № 8-113 пропандиола-1,3 из уксусной кислоты; № 8-114 аллилкаприлата  $CH_3(CH_2)_6COOCH_2CH=CH_2$  (имеет запах ананаса; пищевой ароматизатор) из пропилену и октанола-1; № 8-115  $CH_3(CH_2)_4COOCH_2(CH_2)_4CH_3$  гексилкапроноата (имеет запах зелени, используется в парфюмерии) из гексанола-1; № 8-116 пропилового эфира п-оксибензойной кислоты (консерванта для косметических композиций) из п-крезола и пропилену; № 8-117 1-бромдодекана  $C_{12}H_{25}Br$  и 1-бромундекана  $C_{11}H_{23}Br$  из лауриновой кислоты  $C_{11}H_{23}COOH$ ; № 8-118 лекарственного препарата

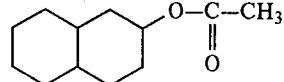
клофибрата  $Cl-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-C(CH_3)_2-COOC_2H_5$  из фенола, этанола и

изомаляной кислоты; № 8-119 N-этилбензамида из бромистого этила и толуола; № 8-120 тридекановой кислоты из додекановой (лауриновой) кислоты; № 8-121 2,3-дибромбутандиовой кислоты из бензола; № 8-122 дибензилкетона из толуола; № 8-123 адипиновой кислоты из тетрагидрофурана; № 8-124 бензилового эфира м-нитробензойной кислоты из толуола; № 8-125 гомофталевой

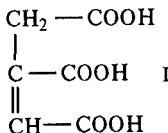
кислоты  из о-толуиловой кислоты; № 8-126 ани-  
силацетата (п-метоксибензилового эфира уксусной кислоты, име-  
ющего запах малины) из п-метоксибензальдегида (анисового аль-  
дегида) и этанола; № 8-127 арнилата (1-ацетоксиметил-1,2,5-три-

метилциклогексана)  из гексадиена-2,4 и 2-ме-

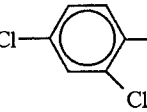
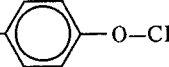
тилпропен-2-аля; № 8-128 масляной кислоты из пропионовой;  
№ 8-129 α-метоксиизобутирамида (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OCH<sub>3</sub>)-CONH<sub>2</sub> из  
изомасляной кислоты и метанола; № 8-130 феноксиуксусной ки-  
слоты C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-O-CH<sub>2</sub>COOH из фенола и этанола; № 8-131 амида  
изомасляной кислоты из изобутилового спирта; № 8-132 фенол-  
бензоата из бромбензола; № 8-133 метилантранилата (метилового  
эфира о-аминобензойной кислоты — душистого вещества жасмина  
и померанца, применяемого в парфюмерии) из о-толуидина;  
№ 8-134 этилового эфира 1-нафталинкарбоновой кислоты из на-  
фталина и этанола; № 8-135 метилового эфира метоксиуксусной  
кислоты из метанола; № 8-136 п-нитрофенилового эфира бензой-  
ной кислоты из толуола и п-нитрофенола; № 8-137 бензилового  
эфира п-нитрофенилуксусной кислоты из толуола; № 8-138 эти-  
лового эфира α-метилфенилуксусной кислоты из бензола и этано-  
ла; № 8-139 N,N-диэтил-м-толуиламида (активного компонента  
инсектицида-репеллента «Off») из м-бромтолуола и диэтилами-  
на; № 8-140 N,N-диметилацетамида CH<sub>3</sub>CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> из ацетиле-  
на и диметиламина; № 8-141 циклопентанона из циклогексана;

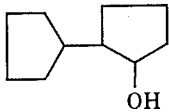
№ 8-142 β-декалилацетата  (используется в

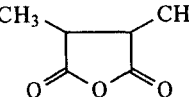
парфюмерии) из нафтола-2 и этанола; № 8-143 диметилового эфи-  
ра ацетилендикарбоновой кислоты из ацетилена; № 8-144 изо-  
пентилизовалерата (используется для приготовления фруктовых  
эссенций) из изоамилового спирта; № 8-145 фталонитрила из ок-  
силола; № 8-146 триметилуксусной кислоты из изобутилена;  
№ 8-147 бензилбензоата из толуола; № 8-148 глицерилмоносте-  
арата CH<sub>2</sub>(OH)-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-OSO(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>CH<sub>3</sub> (пищевого  
эмульгатора) из винилуксусной кислоты и цетилового спирта  
CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>OH; № 8-149 амида метилэтилуксусной кислоты из  
бутена-2; № 8-150 винилуксусной кислоты из пропилена;

№ 8-151 пропилапропионата из пропанола-1; № 8-152 пропионо-  
вой кислоты из этилена; № 8-153  пропилен-1,2,3-три-

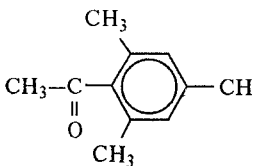
карбоновой кислоты из пропилена; № 8-154 додецена-1  
CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH=CH<sub>2</sub> из лауриновой кислоты CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>COOH;  
№ 8-155 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты

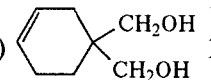
 (гербицида) из фенола и уксусной кисло-  
ты; № 8-156  пропилово-

го эфира α-п-крезоксипропионовой кислоты из п-крезола и про-  
пионовой кислоты; № 8-157 α-хлорацетофенон Cl-CH<sub>2</sub>-CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
из уксусной кислоты и бензола; № 8-158 фенолбензилкетона из то-  
луола; № 8-159  из адипиновой кислоты; № 8-160

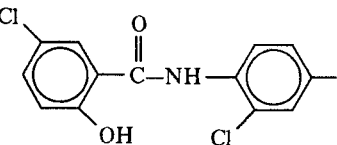
 диметилантарного ангидрида из бутена-2; № 8-161

N-ацетилацетамида CH<sub>3</sub>-CO-NH-CO-CH<sub>3</sub> из уксусной кисло-  
ты; № 8-162 бензамида из ацетофенона; № 8-163 CH<sub>3</sub><sup>14</sup>CONH<sub>2</sub> из  
метанола и K<sup>14</sup>CN; № 8-164 9,10-дибромстеариновой кислоты из  
триолеина; № 8-165 ацетиленкарбоновой кислоты из акролеина;  
№ 8-166 ацетилендикарбоновой кислоты из бензола; № 8-167 ме-  
тилмалоновой кислоты из пропионовой кислоты; № 8-168 фе-  
нилмалоновой кислоты из толуола; № 8-169 циклического гидрази-  
да малеиновой кислоты (компонента препарата «Бутон-2», продле-  
вающего срок сохранения срезанных цветов) из ацетилена; № 8-170  
цитраконового ангидрида из ацетона; № 8-171 дициана (NC-CN) из  
щавелевой кислоты; № 8-172 ди(β-бромэтилового) эфира янтар-  
ной кислоты из этилена; № 8-173 CH<sub>3</sub>COOCH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> из эта-  
нола и пропанола-1; № 8-174 вторбутилового эфира уксусной  
кислоты из бутанола-2; № 8-175 диацетата этиленгликоля из эта-  
нола; № 8-176 нонилакрилата CH<sub>2</sub>=CH-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>3</sub> (приме-  
няют в производстве органического стекла и различных пленок)  
из этилена и нонилового спирта; № 8-177 меркаптоянтарной ки-  
слоты (2-меркаптобутандиовой кислоты; ее эфиры — отвердители  
эпоксидных смол, стабилизаторы полимеров) из этилена; № 8-178  
диэтилацетата 2-бромпропанола из пропановой кислоты и этано-

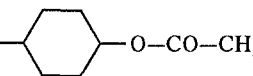
ла; № 8-179 метилмезитилкетона  из пропи-

лена и уксусной кислоты; № 8-180: а)  1,1-бис(гид-

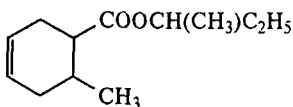
роксиметил)циклогексена-3 из бутадиена-1,3 и хлористого винилидена  $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$  (используется при производстве эпоксидных смол); б) 1,1-бис(гидроксиметил)-циклогексена-3 из этанола и несимм-дицианоэтилена; № 8-181 бензиламида  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты (противосудорожного средства хлоракона  $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) из ацетилена и толуола; № 8-182 5,2'-дихлор-4'-нитросалициланилида (лечебного препа-

рата фенасала)  из салициловой кис-

лоты (о-оксибензойной кислоты) и п-нитроанилина; № 8-183 диэтилмалеината из бензола и этанола; № 8-184 дициклогексила из циклогексанкарбоновой кислоты; № 8-185 анилида тиогликолевой кислоты  $\text{HS}-\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$  (аналитического реагента на  $\text{Co}^{2+}$ ) из уксусной кислоты и анилина; № 8-186 третбутилцикло-

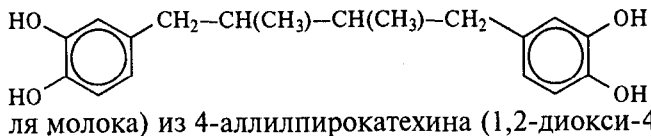
гексилацетата  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$   (имеет цветочный за-

пах, применяется в парфюмерии) из ацетилена, изобутилена и фенола; № 8-187 п-толилового эфира бензойной кислоты из толуола; № 8-188 бензилового эфира п-толуиловой кислоты из толуола; № 8-189 п-метилбензилового эфира п-толуиловой кислоты из толуола; № 8-190 пропина-1 из уксусной кислоты; № 8-191 вторбутилового эфира 6-метилциклогексен-3-карбоновой-1 кислоты

 (аттрактанта сеглур) из бутадиена-1,3, кро-

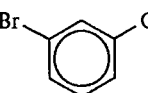
тонового альдегида (бутен-2-аля) и бутилена; № 8-192 бутилфенилацетата (бутилового эфира фенилуксусной кислоты, имеющего запах меда; используется в парфюмерной и пищевой промышленности) из толуола и бутанола-1; № 8-193 винилпропионата (ингибитора биологических процессов, происходящих при длительном хранении зерна) из хлористого винила; № 8-194 глице-

ринтрибутирата (вкусового вещества, пластификатора эфиров целлюлозы) из глицерина и бутанола-1; № 8-195 N,N-диметилдифенилацетамида  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (довсходового гербицида для овощных культур) из дифенилкарбинола и метиламина; № 8-196  $\beta$ -меркаптопропионовой кислоты (антиоксиданта) из хлористого винила; № 8-197 бензилацетата (имеет запах жасмина; используется в парфюмерной и пищевой промышленности) из толуола и уксусной кислоты; № 8-198  $\beta$ -фенилэтилацетата  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{OCOCH}_3$  из этанола и бензола; № 8-199  $\beta$ -бромизомасляной кислоты из пропанола-1; № 8-200 п-нитрофенил-п-толилкетона из толуола; № 8-201 2,3-бис(3,4-диоксибензил)бутана

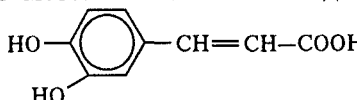
 (антиокислителя молока) из 4-аллилпирокатехина (1,2-диокси-4-аллилбензола).

№ 8-202 — № 8-230. Напишите схемы синтеза следующих соединений, используя малоновый эфир и необходимые алкилгалогениды:

№ 8-202 пропионовой кислоты; № 8-203 2-этил-3-фенилпропановой кислоты; № 8-204 изомасляной кислоты; № 8-205 2-метил-3-фенилпропановой кислоты; № 8-206  $\beta$ -фенилпропионовой кислоты; № 8-207 этилпропилуксусной кислоты; № 8-208 2-метилбутановой кислоты; № 8-209 валериановой кислоты; № 8-210 изокaproновой кислоты; № 8-211 масляной кислоты; № 8-212 2-изопропил-3-фенилпропановой кислоты; № 8-213 2-этилпентен-4-овой кислоты; № 8-214 2-метилпентановой кислоты; № 8-215 дипропилуксусной кислоты; № 8-216 2-метилпентен-4-овой кислоты; № 8-217 диэтилуксусной кислоты; № 8-218 2-метилгексановой кислоты; № 8-219 изовалериановой кислоты; № 8-220 аллилуксусной кислоты; № 8-221 этилизопропилуксусной кислоты; № 8-222 янтарной (бутандиовой-1,4) кислоты; № 8-223  $\alpha$ -этилянтарной (2-этилбутандиовой-1,4) кислоты; № 8-224  $\alpha, \alpha'$ -диметилянтарной (2,3-диметилбутандиовой-1,4) кислоты; № 8-225 кротоновой (бутен-2-овой) кислоты из ацетилена; № 8-226 м-бромко-

ричной кислоты  из бензальдегида; № 8-

227 п-метоксикоричной кислоты из анисового альдегида (п-метоксибензальдегида); № 8-228 п-оксикоричной кислоты из п-оксибензилового спирта; № 8-229 феруловой (3-метокси-4-оксикоричной) кислоты из ванилина (3-метокси-4-оксибензальде-

гида); № 8-230 кофейной кислоты  (содержится в кофейных бобах) из 3,4-диоксибензальдегида.

№ 8-231 — № 8-241. Принимая во внимание свойства малонного эфира, предложите схемы синтеза следующих соединений:

№ 8-231 β-(о-толил)пропионовой кислоты из о-ксилола; № 8-232 неофолиона (метилового эфира нонен-2-овой кислоты, имеющего запах фиалки) из метанола, гептанола-1 и малонного эфира; № 8-233 вальпроата натрия (натриевой соли 2-пропилвалериановой кислоты) из пропандиола-1,3 (используется в медицине как противосудорожное средство); № 8-234 янтарной кислоты из циклогексанола-1,4; № 8-235 циклопропанкарбонной кислоты из этанола; № 8-236 диэтилового эфира β-цианэтилмалонной кислоты  $\text{NC-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  из ацетилена и малонного эфира; № 8-237 α-метиллевулиновой кислоты  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$  из ацетона, иодистого метила и малонного эфира; № 8-238 бензоилуксусной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{COOH}$  из толуола и малонного эфира; № 8-239 3-оксогептановой кислоты из валериановой кислоты и малонного эфира; № 8-240 диметилакриловой кислоты из уксусной и малонной кислот; № 8-241 2,2-диэтилпропандиола-1,3 из этанола и малонного эфира.

№ 8-242 — № 8-254. Предложите схемы синтеза 5,5-дизамещенных барбитуровых кислот из малонного эфира, мочевины и соответствующих галогенопроизводных (R и R' указаны в скобках):

№ 8-242 барбитуровой кислоты (H,H) из фосгена  $\text{COCl}_2$ ; № 8-243 веронала (барбитала; этил, этил); № 8-244 люминала (фенобарбитала; этил, фенил); № 8-245 диала (аллил, аллил); № 8-246 амиталя (этил, изоамил); № 8-247 нембутала (этил, вторбутил); № 8-248 квиэтала (изопропил, β-бромаллил); № 8-249 эвипана (метил, 1-циклогексенил); № 8-250 секонала (аллил, вторбутил); № 8-251 аллюрата (апробарбитала; аллил, изопропил); № 8-252 перноктона (вторбутил, β-бромаллил); № 8-253 фонодорна (циклобарбитала; этил, циклогексен-1-ил); № 8-254 кемитала (аллил, циклогексен-1-ил).

№ 8-255. Чем объяснить, что водороды  $\text{CH}_2$ -группы диэтилового эфира глутаконовой кислоты  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-CO-CH=CH-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$  способны замещаться на алкил при последовательной обработке этилатом натрия и галогеналкилом подобно малонному эфиру?

№ 8-256 — 8-274. Установите строение соединений по бруттоформуле и их химическим превращениям. Напишите уравнения реакций:

№ 8-256  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ , обладает кислыми свойствами, с этанолом дает соединение состава  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ , при нагревании исходного вещества выделяется  $\text{CO}_2$  и образуется вещество  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , водный раствор которого также имеет  $\text{pH} < 7$ ;

№ 8-257  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , реагирует с водным раствором карбоната натрия с выделением газообразного продукта, при сплавлении с щелочью образуется пропан, с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  дает соединение  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ca}$ , при пиролизе которого получается дипропилкетон;

№ 8-258  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , нерастворяется в воде, не реагирует с карбонатом натрия, а при кислотном гидролизе образует хорошо растворимые в воде вещества  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , последнее вещество способно реагировать с эквимолярным количеством  $\text{NaOH}$ ;

№ 8-259  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ , при озоноллизе образует формальдегид и пировиноградную кислоту  $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$ ;

№ 8-260  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$ , при гидролизе в прис.  $\text{HCl}$  образуются хлорид диметиламония и соединение  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , последнее идентично веществу, образуемому при окислении изобутилового спирта;

№ 8-261  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ , обесцвечивает раствор брома, при озоноллизе дает только пировиноградную кислоту  $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$ , а при нагревании выделяет воду и превращается в циклическое соединение  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ ;

№ 8-262  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ , существует в виде двух изомеров, взаимодействует с  $\text{NaOH}$  с образованием соли, со спиртом образует сложный эфир, а при окислении — бензойную и щавелевую кислоты;

№ 8-263  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ , при прокаливании с  $\text{NaOH}$  дает  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , идентичный соединению, образуемому при электролизе соли триметилуксусной кислоты;

№ 8-264  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ , гидрирование приводит к образованию стеариновой кислоты, окисление перманганатом калия в щелочной среде дает смесь пеларгоновой  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  и азелаиновой  $\text{HOOC-(CH}_2)_7\text{-COOH}$  кислот;

№ 8-265  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ , при обработке водным р-ром  $\text{NaOH}$  образует метанол и соединение  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2$ , последнее при подкислении выделяет  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ , легко теряющее при нагревании  $\text{CO}_2$  с образованием пропионовой кислоты;

№ 8-266  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ , водный раствор имеет  $\text{pH} < 7$ , в р. Геля-Фольгарда-Зелинского не вступает;

№ 8-267  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ , при декарбоксилировании образует кислоту нормального строения, при обработке этанолом в прис.  $\text{HCl}$  дает  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ , которое взаимодействует с натрием и выделяет при этом водород;

№ 8-268  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ , оптически активно, взаимодействует с  $\text{NaOH}$ , продукт этой реакции при прокаливании с  $\text{NaOH}$  образует н-бутан; при обработке избытком хлора образует  $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO}_2$ ;

№ 8-269  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ , водный раствор соединения при обработке бикарбонатом натрия выделяет газ, который мутит известковую воду, при этом образуется  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2$ , исходное вещество при нагревании теряет воду, превращаясь в  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ ;

№ 8-270  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ , реагирует с содой, при окислении дает пропионовую и малоновую кислоты;

№ 8-271  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ , при окислении дает ацетон и щавелевую кислоту;

№ 8-272  $\text{C}_7\text{H}_4\text{OCl}_2$ , гидролизуеться водой до  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_2$ ; при взаимодействии с аммиаком образует вещество  $\text{C}_7\text{H}_6\text{NOCl}$ , гидролизом которого получают п-хлорбензойную кислоту;

№ 8-273  $C_4H_6O_2$ , имеет два геометрических изомера, при окислении перманганатом калия дает уксусную и щавелевую кислоты;

№ 8-274  $C_5H_8O_4$ , при взаимодействии с этанолом в прис. HCl образует  $C_9H_{15}O_4$ , при нагревании декарбоксилируется с превращением в вещество  $C_4H_8O_2$ , которое реагирует с содой с выделением  $CO_2$ .

№ 8-275. Карбоновая кислота  $C_5H_8O_2$  (А) существует в виде цис-(А') и транс-(А'') изомеров. При их гидрировании образуется одна и та же рацемическая кислота, которую можно разделить на два оптических антипода (энантиомера) В(+) и В(-). А' и А'' реагируют с бромной водой, превращаясь в вещество С. Какое строение имеют вещества А и В? Изобразите пространственные формулы А' и А'', а также проекционные формулы Фишера для энантиомеров вещества В. Изобразите проекционные формулы Фишера и Ньюмена для всех стереоизомеров вещества С. Укажите вещества, образующие пары энантиомеров.

№ 8-276. Дикарбоновая кислота  $C_9H_{14}O_4$  (А) обесцвечивает бромную воду. При окислении хромовой смесью дает кислоты В и С. Соль кислоты В не присоединяет HCN, а свободная кислота В при нагревании теряет воду, превращаясь в вещество D ( $C_4H_4O_3$ ), имеющее циклическое строение. Соль кислоты С присоединяет HCN с образованием Е, но не дает реакции серебряного зеркала. Установите строение веществ А—Е и напишите уравнения реакций. Изобразите формулы изомеров продукта бромирования вещества А.

## Глава 9 АМИНЫ

№ 9-1. Приведите примеры основных методов синтеза аминов. Охарактеризуйте их достоинства, недостатки, область применения. Какие продукты образуются при восстановлении ароматических нитросоединений (например, нитробензола и п-нитротолуола) в кислой, нейтральной и щелочной средах? Ответ проиллюстрируйте уравнениями реакций.

№ 9-2. Почему фенилгидроксиламин получают в средах, близких к нейтральным?

№ 9-3. Чем обусловлены основные свойства аминов? Что называется константой основности амина  $K_b$ ? Как влияют электронные эффекты радикалов и пространственные факторы на основность аминов?

№ 9-4 — 9-12. Расположите в ряд по увеличению значения  $K_b$  (учитывая только электронное влияние заместителей) соединения:

№ 9-4 метиламин, дифениламин, анилин, аммиак; № 9-5 анилин, п-нитроанилин, N,N-диметиланилин, N-метиланилин;

№ 9-6 аммиак, циклогексиламин, триэтиламин, анилин; № 9-7 метиламин, диметиламин, аммиак, триметиламин; № 9-8 этаноламин, этиламин, N-этилацетамид, аммиак; № 9-9 п-толуидин, анилин, аммиак, п-нитроанилин, 2,4,6-тринитроанилин; № 9-10 (три-фторметил)амин, (трихлорметил)амин, метиламин,  $(CF_3)_3N$ ; № 9-11 пиперидин, анилин, циклогексиламин, п-аминобензойная кислота; № 9-12 п-толуидин, бензиламин, дифениламин.

№ 9-13. Почему п-аминобензойная кислота не образует bipolarный ион, в то время как глицин (аминоуксусная кислота) образует?

№ 9-14. Почему амиды кислот более слабые основания, чем амины?

№ 9-15. Охарактеризуйте влияние аммониевой группы фенил-аммонийхлорида на распределение  $\pi$ -электронной плотности в бензольном кольце. Почему нитрогруппа обладает отрицательным мезомерным эффектом, а у аммониевой группы он отсутствует?

№ 9-16. Почему 2,6-диэтил-N,N-диметиланилин гораздо более сильное основание, чем N,N-диметиланилин?

№ 9-17. Опишите подробно, каким образом осуществить разделение смеси трех нерастворимых в воде жидкостей — анилина (т. кип.  $184^\circ C$ ), н-бутилбензола (т. кип.  $183^\circ C$ ) и н-валериановой кислоты (т. кип.  $187^\circ C$ ) так, чтобы выделить каждое вещество в чистом виде и с незначительными потерями.

№ 9-18. Опишите методику разделения смеси трех нерастворимых в воде кристаллических веществ: п-толуидина, о-бромбензойной кислоты и п-нитроанизола, а также выделения каждого компонента.

№ 9-19. Какой из аминов — диметиламин или N-метиланилин — легче вступает в реакции алкилирования и ацилирования?

№ 9-20. Что образуется при обработке первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов азотистой кислотой? Проанализируйте механизм этих превращений.

№ 9-21. Как различить первичные, вторичные и третичные амины с помощью пробы Хинсберга?

№ 9-22. Объясните, почему бромирование анилина дает 2,4,6-триброманилин, в то время как нитрование анилина смесью кислот приводит к образованию м-нитроанилина?

№ 9-23. Почему диазотирование ароматических аминов обычно проводят при низкой температуре? Как определить конец диазотирования? Как после диазотирования удалить из реакционной смеси избыток азотистой кислоты? Почему нежелателен ее избыток?

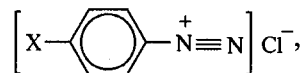
№ 9-24. Почему реакцию азосочетания обычно проводят при pH 5—9? Какие осложнения могут произойти, если величину pH не поддерживать в указанных пределах?

№ 9-25. Почему реакцию азосочетания с фенолами следует проводить в слабощелочной среде (pH 9), а с аминами — в слабокислой (pH 5—6)?

№ 9-26. Укажите основные побочные реакции, сопровождающие азосочетание.

№ 9-27. Какой способ diazotирования называется прямым и какой — обратным? В каких случаях применяется каждый из них?

№ 9-28. Предскажите влияние заместителей в бензольном кольце на термодинамическую стабильность фенилдиазоний-катиона. В каком порядке она будет возрастать для следующих солей:



где X равен: а)  $p\text{-CH}_3$ ; б)  $o\text{-Br}$ ; в)  $o\text{-NO}_2$ ; г)  $p\text{-CH}_3\text{O}$ .

№ 9-29. Фенилдиазонийхлорид сочетается с фенолом, но не вступает в реакцию с менее реакционноспособным анизолом (метилфениловым эфиром); 2,4-динитрофенилдиазонийхлорид реагирует с анизолом; 2,4,6-тринитрофенилдиазонийхлорид сочетается даже с углеводородом мезитиленом (1,3,5-триметилбензолом). Как объяснить подобное различие в поведении? Сравните активность  $p$ -толилдиазонийхлорида с указанными веществами.

№ 9-30. Чем обусловлены индикаторные свойства метилоранжа?

№ 9-31. Какие экспериментальные факты свидетельствуют о том, что азосочетание является реакцией электрофильного замещения в ароматическом ядре?

№ 9-32. Почему  $N,N,2,6$ -тетраметиланилин практически не вступает в реакцию азосочетания, тогда как  $N,N$ -диметиланилин проявляет высокую реакционную способность?

№ 9-33. Расположите в ряд по увеличению активности в реакции азосочетания diazonий-катионы типа  $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-N}^+\equiv\text{N}$ , где  $X = \text{NO}_2, \text{H}, (\text{CH}_3)_2\text{N}, \text{Br}, \text{CN}$  или  $\text{CH}_3$ .

№ 9-34. Предложите механизм реакции амидов карбоновых кислот с азотистой кислотой.

№ 9-35 — 9-49. Напишите уравнения реакций:

№ 9-35 амида пропионовой кислоты с алюмогидридом лития, анилина с серной кислотой при нагревании, этиламина с  $p$ -толуолсульфохлоридом, 1-нафтиламина с уксусным ангидридом, diazotирования бензидаина, diazometана с  $p$ -крезолом;

№ 9-36 гидрирования оксима бутанона-2,  $p$ -нитроанилина с соляной кислотой,  $\alpha$ -фенилэтиламина с ангидридом трифторуксусной кислоты,  $o$ -толуидина с уксусным альдегидом, diazotирования  $p$ -броманилина, термического разложения гидроксида триметилвторбутиламмония;

№ 9-37 нитрила пропионовой кислоты с алюмогидридом лития, триметиламина с иодистым метилом (1:1), затем с влажной окисью серебра, 1-аминопентана с этилмагнийбромидом, третбутиламина с азотистой кислотой, diazometана с фенолом;

№ 9-38 аммиака с формальдегидом (р. Делепина), метилэтилпропиламина с хлористым бутилом (1:1),  $p$ -нитроанилина с пропионовым ангидридом, анилина с бромной водой,  $N,N$ -диметиланилина с азотистой кислотой, diazometана с изовалериановой кислотой;

№ 9-39 гидрирования оксима ацетона, бутиламина с уксусным ангидридом, метилэтиламина с бромистым бутилом (1:1) и затем с  $\text{KOH}$ , дипропиламина с этилмагнийхлоридом,  $\alpha$ -фенилэтиламина с азотистой кислотой, окисления азобензола пероксидом водорода;

№ 9-40 восстановления гидразобензола, этиламина с бромистым бутилом (1:1) и затем с  $\text{KOH}$ , пропиламина с хлористым пропионом, октиламина с хлороформом и  $\text{KOH}$ , циклопентиламина с азотистой кислотой, восстановления метилкарбиламина;

№ 9-41 восстановления нитрила валериановой кислоты,  $N,N$ -диметиланилина с  $\text{HCl}$ , изобутиламина с хлористым ацетилом, нитрования анилина, дипропиламина с азотистой кислотой,  $p$ -нитрофенилдиазонийхлорида с однохлористой медью (р. Зандмейера);

№ 9-42 гидрирования пропилкарбиламина, дипропиламина с  $\text{HCl}$ , метиламина с хлорангидридом бензолсульфокислоты, диметиламина с азотистой кислотой, пентиламина с анисовым альдегидом ( $p$ -метоксибензальдегидом), diazometана с изомаляной кислотой;

№ 9-43 бензонитрила с алюмогидридом лития, дифениламина с  $\text{HCl}$ , пропиламина с хлорангидридом 3,5-динитробензойной кислоты, 1-аминопентана с хлороформом и  $\text{KOH}$ , метилэтиламина с азотистой кислотой, циклогексанона с diazometаном;

№ 9-44 гидрирования нитрила масляной кислоты, анилина с  $\text{HCl}$ , метилэтиламина с бромангидридом валериановой кислоты, метиламина с ацетоном, diazotирования  $p$ -толуидина, фенилдиазонийхлорида с пропанолом-1;

№ 9-45 восстановления  $p$ -нитрозо- $N,N$ -диметиланилина, бензидаина с избытком соляной кислоты, октиламина с ангидридом трифторуксусной кислоты, бензиламина с ацетальдегидом, тетраметилендиамина с азотистой кислотой (1:2), антралиновой кислоты с 1-нафтолом (diazotирование и азосочетание);

№ 9-46 восстановления бутилкарбиламина, этиламина с разбавленной азотной кислотой, бензидаина с уксусным ангидридом (1:2), пропиламина с ацетальдегидом, этаноламина с азотистой кислотой, фенилдиазонийхлорида с иодистым калием;

№ 9-47 гидрирования диамида янтарной кислоты, гексаметилендиамина с  $\text{HCl}$  (1:2), этаноламина с хлористым ацетилом (1:2), 2-нафтиламина с пропаналем, diazotирования  $m$ -толуидина с последующей обработкой  $N,N$ -диэтиланилином;

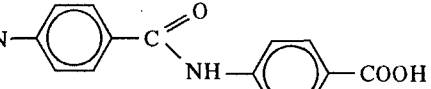
№ 9-48 восстановления нитробензола метилатом натрия в метаноле, этиламина с разбавленной кислотой, гексаметилендиамина с уксусным ангидридом (1:2), метиламина с  $p$ -нитробензальде-

гидом, р. Шимана для п-толилдiazонийхлорида, перегруппировки Гофмана для амида изовалериановой кислоты;

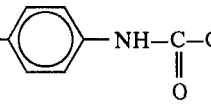
№ 9-49 восстановления п-нитроэтилбензола цинком в гидроксиде натрия, гексаметилендиамина с формальдегидом (1:2), бутиламина с хлороформом и KOH, этилендиамина с HCl (1:2), дифениламина с азотистой кислотой.

№ 9-50 — 9-256. Предложите схемы синтеза следующих соединений:

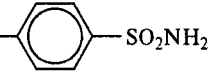
№ 9-50 изопропиламина методом Габриэля; № 9-51 изогексил-амина методом Габриэля; № 9-52 бутиламина методом Габриэля; № 9-53 изобутиламина методом Габриэля; № 9-54 бензиламина методом Габриэля; № 9-55 пентиламина методом Габриэля; № 9-56 этаноламина методом Габриэля; № 9-57 этилендиамина (1,2-диаминоэтана) из этилена; № 9-58 изопропиламина из уксусной кислоты; № 9-59 этиламина из бромистого пропила; № 9-60 бутиламина из изомасляной кислоты; № 9-61 бутиламина из валериановой кислоты; № 9-62 1-аминопентана из валериановой кислоты; № 9-63 4-аминобутена-1 из пропилена; № 9-64 изобутиламина из пропанола-1; № 9-65 1,4-диаминобутана из этилена; № 9-66 циклогексиламина из циклогексанона; № 9-67 азотистого иприта  $N(CH_2CH_2Cl)_3$  из окиси этилена; № 9-68 пропиламина из бутанола-1; № 9-69 пентиламина из бутанола-1; № 9-70 тетраэтиламмонийхлорида из этилена; № 9-71 метилизопропиламина из пропана и хлороформа; № 9-72 ацетамида из неорганических реагентов; № 9-73 4-метил-2-аминопентана из 4-метилпентанона-2; № 9-74 неопентиламина из триметилуксусной кислоты; № 9-75  $\beta$ -аминопропионовой кислоты из уксусной кислоты; № 9-76 3-аминопентана из пропионовой кислоты; № 9-77 изопропиламина из пропанола-1; № 9-78 циклопентиламина из адипиновой (гександиовой) кислоты; № 9-79 гексаметилендиамина из адипиновой кислоты; № 9-80 2-метил-2-аминопропана из триметилуксусной кислоты; № 9-81 бутилкарбиламина из 1-нитробутана; № 9-82 2-метил-2-нитропропана из третбутилового спирта; № 9-83 тетраметилендиамина из циклогексана; № 9-84 найлона-6  $-(CO-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-NH)_n-$  из циклогексанона; № 9-85 циклопентиламина из тетрагидрофурана; № 9-86 амида масляной кислоты из 1-иодпропана; № 9-87 N-пропиламида масляной кислоты из бромистого пропила; № 9-88 трипропиламина из пропилена; № 9-89 анилина из бензойной кислоты; № 9-90 пентена-1 из 2-бромпентана; № 9-91 2-метилбутена-1 из метилбутанола-2; № 9-92 2,4,4-триметилпентена-1 из 2,4,4-триметилпентанола-2; № 9-93 трибензилаллиламмонийхлорида из пропилена и толуола; № 9-94 триаллилбензиламмонийбромид из пропилена и бензонитрила; № 9-95 п-аминобензойной кислоты из толуола; № 9-96 п-ацетиламинофенилсалицилата (салофена) из фенола и салициловой (о-оксибензойной) кислоты; № 9-97 N-этилфталимида из нафталина и этилена; № 9-98 1-нафтиламина из нафталина;

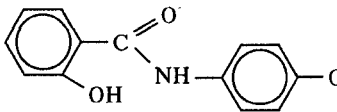
№ 9-99 N-бензиламида фенилуксусной кислоты из фенилуксусной кислоты; № 9-100  из п-толу-

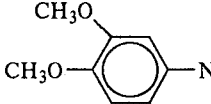
идина; № 9-101 N-метил-п-аминофенола (метола, проявителя для фотографии) из фенола и метанола; № 9-102 фенацетина (жаро-

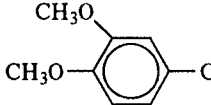
понижающего средства)  из этилфени-

лового эфира; № 9-103 м-броманилина из бензойной кислоты; № 9-104 бензиламина из п-толуидина; № 9-105  $\alpha$ -фенилэтиламина из бензола и уксусной кислоты; № 9-106  $\beta$ -фенилэтиламина из толуола; № 9-107 этилацеталя м-аминобензальдегида из бензальдегида; № 9-108 п-(аминометил)бензойной кислоты (лекарства)

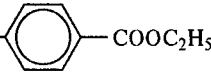
из толуола; № 9-109 белого стрептоцида  из бензола; № 9-110 лекарственного препарата оксафенамида

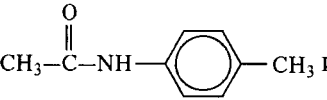
 из салициловой кислоты и п-нитро-фенола; № 9-111 п-аминобензиламина из толуола; № 9-112 всех изомерных броманилинов из бензола; № 9-113 4-аминовератрола

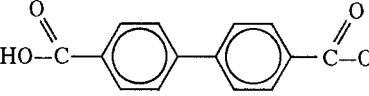
 из нитрила вератровой кислоты

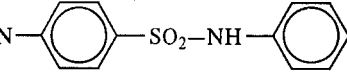
; № 9-114 п-амино-N,N-диэтиланилина (прояви-

теля в цветной фотографии) из анилина; № 9-115 м-нитробензиламина из бензойной кислоты; № 9-116 антралиновой (о-аминобензойной) кислоты из нафталина; № 9-117 всех изомерных нитроанилинов из бензола; № 9-118  $\alpha$ -фенилэтиламина из этилена и бензола; № 9-119 п-нитрозо-N,N-диметиланилина из нитробензола; № 9-120 этил-п-аминобензоата (анестезина) из толуола

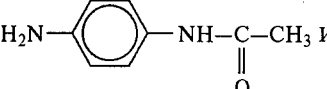
; № 9-121 бензиламина из анилина; № 9-122 п-нитроацетанилида из нитробензола; № 9-123 п-ацетотолуидина

 из толуола; № 9-124 нафтионовой кислоты (4-аминонафталин-1-сульфокислоты) из нафталина; № 9-125

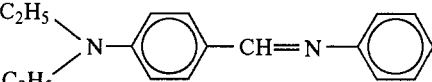
 из бензидина; № 9-126 о-аминобензойной кислоты из фталимида; № 9-127 п-аминобензол-

сульфанилида  из анилина; № 9-128

3,5-диаминобензилового спирта из толуола; № 9-129 2-бром-4-аминотолуола из толуола; № 9-130 1-амино-1-фенилбутана из бензола и бутанола-1; № 9-131 п-аминоацетанилида

 из анилина и уксусной кислоты; № 9-132

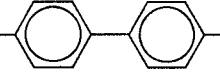
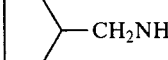
о-фенилендиамин из антраниловой кислоты (о-аминобензойной кислоты); № 9-133 1-амино-2-метилпентана из пропионового альдегида; № 9-134 м-хлоранилина из м-хлортолуола; № 9-135 1,5-дибромпентана из 1,3-дибромпропана; № 9-136 4-аминогептана из масляной кислоты; № 9-137 пентаметилендиамина (кадаверина) из циклопентана; № 9-138 тетраметилендиамина (путресцина) из тетрагидрофурана; № 9-139

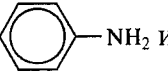
 из анилина и этилового спирта;

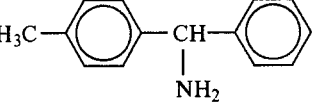
№ 9-140 гидрохлорида додециламина  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3]\text{Cl}^-$  (антислеживателя, ингибитора коррозии) из додеканола-1;

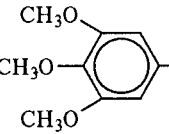
№ 9-141 циклопентиламина из циклопентана; № 9-142 гексаметилентетрамина (уротропина) из метанола; № 9-143 2-амино-1-фенилпропана (лекарственного препарата бензедрина, снимающего сонливость и усталость)  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$  из толуола и ацетилена; № 9-144 бензедрина из бензола и ацетона;

№ 9-145 3-аминопропановой кислоты из янтарного ангидрида; № 9-146 гептадециламина из стеариновой кислоты; № 9-147 октадециламина (эмульгатора, компонента антистатиков, отвердителя эпоксидных смол) из стеариновой кислоты; № 9-148 холинахлорида  $[\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}^-$  (назначают при заболеваниях печени) из этилена и триметиламина; № 9-149 гексаметилендиамина (1,6-диаминогексана) из тетрагидрофурана; № 9-150 парацетамола (п-ацетаминофенола, лекарственного препарата) из фено-

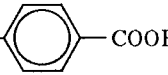
ла и этанола; № 9-151 бензидина  из бензола; № 9-152  из циклопентана; № 9-153

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  из 1-нитропропана; № 9-154 фенетидина  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$   из этанола и фенола; № 9-155

 из толуола; № 9-156 мескалина

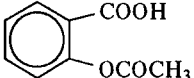
 (алкалоида кактусов Anhalonium) из три-

метилгалловой кислоты; № 9-157 м-броманилина из толуола; № 9-158 моноэтаноланилина из бензола и этилена; № 9-159 бензанилида из бензола и иодистого метила; № 9-160 N-бензилацетамида из ацетилена и толуола; № 9-161 вторбутиламина из ацетилена и иодистого метила; № 9-162 4-аминобутановой кислоты (γ-аминомасляной кислоты) из ацетилена; № 9-163 п-бромбензил-амина из толуола; № 9-164 фторбензола из нитробензола; № 9-165 п-бромбензойной кислоты из п-толуидина; № 9-166 п-метокситолуола из п-толуидина; № 9-167 бензохинона из п-аминофенола; № 9-168 4,4'-диiodдифенила из бензидина; № 9-169 4,4'-диметоксидифенила из бензидина; № 9-170 2,4-диоксибензойной кислоты из резорцина (1,3-диоксибензола); № 9-171 этилового эфира бензойной кислоты из анилина; № 9-172 2,4,6-триметилфенола из мезитилена (1,3,5-триметилбензола); № 9-173 п-крезола из п-толуидина; № 9-174 1-нафталинкарбоновой кислоты из 1-нитронафталина; № 9-175 п-метоксibenзойной кислоты из п-нитротолуола; № 9-176 фенола из нитробензола; № 9-177 п-толуиловой

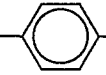
кислоты  $\text{CH}_3-$    $-\text{COOH}$  из анилина; № 9-178 о-хлортолуола

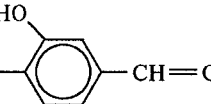
из п-нитротолуола; № 9-179 м-хлорбромбензола из нитробензола; № 9-180 п-иоднитробензола из п-нитроанилина; № 9-181 о-нитробензойной кислоты из о-нитроанилина; № 9-182 п-бромидбензола из анилина; № 9-183 анизол (метилфенилового эфира) из бензола; № 9-184 пирокатехина (1,2-диоксибензола) из о-нитрофенола; № 9-185 м-дибромбензола из бензола; № 9-186 резорцина (1,3-диоксибензола) из нитробензола; № 9-187 м-дихлорбензола из нитробензола; № 9-188 иодбензола из бензола (прямое

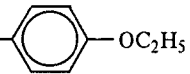
иодирование бензола не приводит к желаемому результату); № 9-189 о-хлорбензойной кислоты из антралиновой (о-аминобензойной) кислоты; № 9-190 4,4'-диоксибифенила из бензидина; № 9-191 п-дихлорбензола из о-нитрохлорбензола; № 9-192 салициловой (о-оксибензойной) кислоты из антралиновой (о-аминобензойной) кислоты; № 9-193 1-этоксинафталина (этил- $\alpha$ -нафтилового эфира) из 1-нитронафталина; № 9-194 фталевой кислоты из о-толуидина; № 9-195 аспирина (ацетилсалициловой кислоты)

лоты)  из о-толуидина; № 9-196 гидрохинона

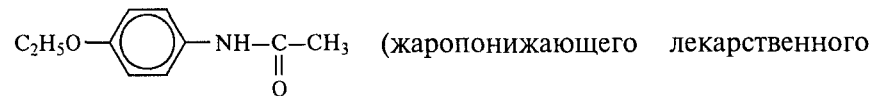
(1,4-диоксибензола) из п-нитроанилина; № 9-197 бензанилида  $C_6H_5-CO-NH-C_6H_5$  из анилина; № 9-198 п-иоданизола (4-иод-1-метоксибензола) из п-нитроанилина; № 9-199 м-фторанилина из нитробензола; № 9-200 п-метоксибензойной кислоты из анизол (метилфенилового эфира); № 9-201 м-иодбензойной кислоты из м-нитроанилина; № 9-202 п-оксибензойной кислоты из толуола; № 9-203 м-фториодбензола из бензола; № 9-204 м-бромфенола из нитробензола; № 9-205 м-хлорфенола из бензола; № 9-206 м-диэтоксбензола из бензола; № 9-207 2,4,6-триметилфенола (мезитола) из мезитилена (1,3,5-триметилбензола); № 9-208 пикриновой кислоты (2,4,6-тринитрофенола) из нитробензола; № 9-209 амидола (2,4-диаминофенола) из нитробензола; № 9-210 п-окси-

коричной кислоты  из п-нитробензальдегида и ацетальдегида; № 9-211 кофейной кислоты

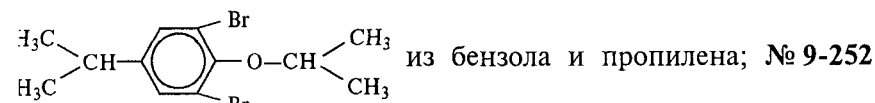
 из 3,4-диаминобензальдегида и ацетальдегида; № 9-212 кофейной кислоты из 2,4-динитробензальдегида и малонического эфира; № 9-213 2,4-диаминоанизола (2,4-диамино-1-метоксибензола) из фенола; № 9-214 п-фенилендиамина из п-нитротолуола; № 9-215 1,3,5-тринитробензола из анилина; № 9-216 2-бром-4-иодтолуола из толуола; № 9-217 4-хлор-2-аминофенола из п-хлоранилина; № 9-218 2,6-дибромтолуола из толуола; № 9-219 1-фтор-4-бромнафталина из нафталина; № 9-220 1,3,5-трибромбензола из анилина; № 9-221 1,2,3,5-тетрабромбензола из п-нитроанилина; № 9-222 2-амино-4-броманизола из анизол (метилфенилового эфира); № 9-223 3,4,5-три-бромнитробензола из п-нитроанилина; № 9-224 4-нитрофенетола

 из нитробензола; № 9-225 м-анизидина (м-метоксианилина) из нитробензола; № 9-226 фенацетина

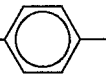
№ 9-227 3,5-дибром-1-нитробензола из п-нитроанилина; № 9-228 2-метоксидифенилового эфира из анилина и о-нитроанилина; № 9-229 2,2'-диметоксидифенила из м-нитроанилина и метанола; № 9-230 пентабромбензола из м-нитроанилина; № 9-231 1,2,3-трибромбензола из бензола; № 9-232 4,4'-диоксидифенила из бензола; № 9-233 3-бром-4-иодбензойной кислоты из п-толуидина; № 9-234 3,5-дибромкрезола из п-толуидина; № 9-235 п-бромфенола из бензола; № 9-236 N,N-диэтилэтилендиамин из диэтиламина и этанола; № 9-237 анилида бензойной кислоты из бензофенона (дифенилкетона); № 9-238 ванилина (3-окси-4-метоксибензальдегида) из о-метоксианилина; № 9-239 п-нитрофенилгидразина из п-нитроанилина; № 9-240 3,5-динитробензилового спирта из толуола; № 9-241 трилон Б (натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты)  $(NaOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COONa)_2$  из этанола; № 9-242 п-аминофенола из бензола; № 9-243 2,6-диокситолуола из толуола; № 9-244 2,4-диметоксибензальдегида из м-фенилендиамина; № 9-245 2,4-диоксибензальдегида из нитробензола; № 9-246 о-хлорбензойной кислоты из о-толуидина; № 9-247 циклопропена из циклопропанкарбоновой кислоты; № 9-248 метилдодециламина из метанола и додекановой кислоты; № 9-249 4-третбутилтиофенола (ингибитора свободнорадикальных реакций, антиоксиданта) из 2-метилпропена-1 и нитробензола; № 9-250 3,4,5-триод-1-нитробензола из п-нитроанилина; № 9-251

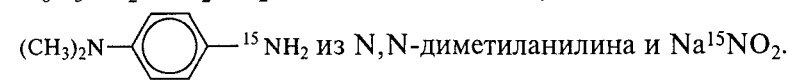


препарата) из п-нитроанилина; № 9-227 3,5-дибром-1-нитробензола из п-нитроанилина; № 9-228 2-метоксидифенилового эфира из анилина и о-нитроанилина; № 9-229 2,2'-диметоксидифенила из м-нитроанилина и метанола; № 9-230 пентабромбензола из м-нитроанилина; № 9-231 1,2,3-трибромбензола из бензола; № 9-232 4,4'-диоксидифенила из бензола; № 9-233 3-бром-4-иодбензойной кислоты из п-толуидина; № 9-234 3,5-дибромкрезола из п-толуидина; № 9-235 п-бромфенола из бензола; № 9-236 N,N-диэтилэтилендиамин из диэтиламина и этанола; № 9-237 анилида бензойной кислоты из бензофенона (дифенилкетона); № 9-238 ванилина (3-окси-4-метоксибензальдегида) из о-метоксианилина; № 9-239 п-нитрофенилгидразина из п-нитроанилина; № 9-240 3,5-динитробензилового спирта из толуола; № 9-241 трилон Б (натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты)  $(NaOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COONa)_2$  из этанола; № 9-242 п-аминофенола из бензола; № 9-243 2,6-диокситолуола из толуола; № 9-244 2,4-диметоксибензальдегида из м-фенилендиамина; № 9-245 2,4-диоксибензальдегида из нитробензола; № 9-246 о-хлорбензойной кислоты из о-толуидина; № 9-247 циклопропена из циклопропанкарбоновой кислоты; № 9-248 метилдодециламина из метанола и додекановой кислоты; № 9-249 4-третбутилтиофенола (ингибитора свободнорадикальных реакций, антиоксиданта) из 2-метилпропена-1 и нитробензола; № 9-250 3,4,5-триод-1-нитробензола из п-нитроанилина; № 9-251



продимина  $Br-CH_2CH_2-C(=O)-NH-CH_2CH_2-NH-C(=O)-CH_2CH_2-Br$  (противоопухолевого препарата) из акриловой кислоты и этилендиамина;

№ 9-253 новокаина  $H_2N$ --COO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> из толуола, окиси этилена и диэтиламина; № 9-254 тирамина (п-аминоэтилфенола, биогенного амина) из п-оксибензилового спирта; № 9-255 меченые  $\beta$ -фенилэтиламины  $C_6H_5^{14}CH_2CH_2NH_2$  и  $C_6H_5CH_2^{14}CH_2NH_2$  из анилина и  $K^{14}CN$ ; № 9-256



№ 9-257. Определите преимущественное направление процес-

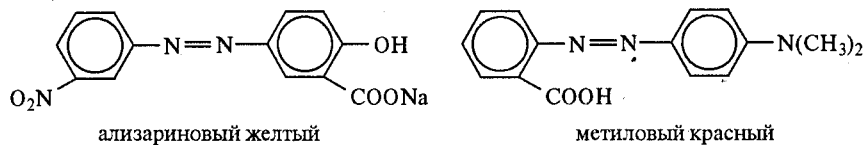
са азосочетания Н-кислоты (1-амино-8-оксинафталин-3,6-ди-сульфокислоты) с хлористым фенолдиазоием в нейтральной и щелочной средах, учитывая, что реакция наиболее легко проходит в орто-положение по отношению к электронодонорному заместителю (аминогруппа более сильный донор, чем гидроксильная группа).

№ 9-258 — 9-260. Напишите уравнения реакций образования красителей, если в качестве диазо- и азосоставляющих использовать:

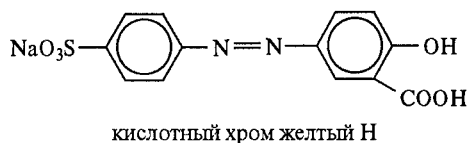
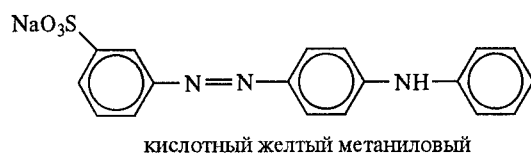
№ 9-258 сульфаниловую кислоту и диметиланилин, п-нитроанилин и 1-нафтол; № 9-259 м-толуидин и фенол, п-нитроанилин и салициловую кислоту; № 9-260 м-фенилендиамин и α-амино-β-нафтол, сульфаниловую кислоту и 5-амино-2-оксибензойную кислоту.

№ 9-261 — 9-266. Из каких соединений в результате диазотирования и азосочетания были получены следующие азокрасители:

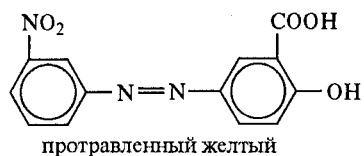
№ 9-261



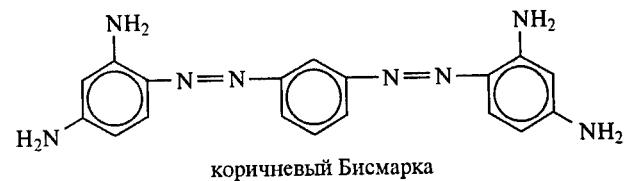
№ 9-262



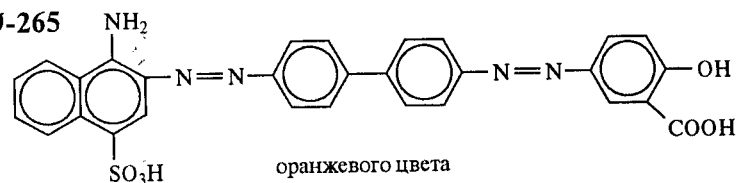
№ 9-263



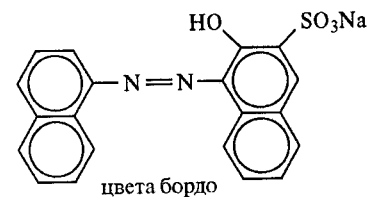
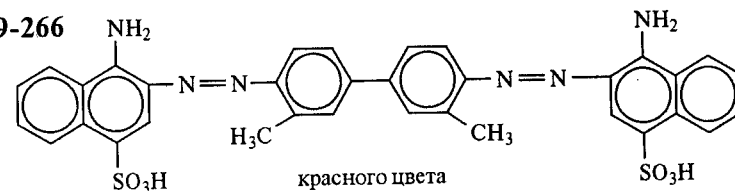
№ 9-264



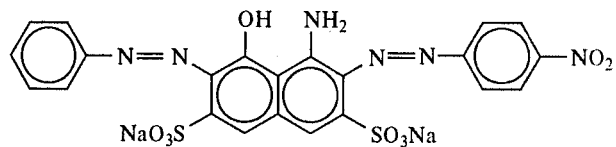
№ 9-265



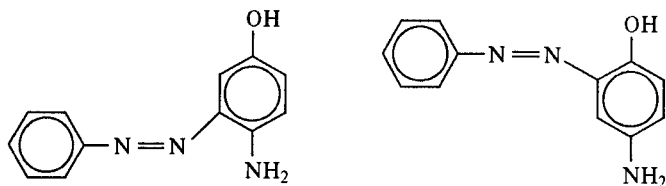
№ 9-266



№ 9-267. Каким способом из Н-кислоты (1-амино-8-оксинафталин-3,6-дисульфокислоты), анилина и п-нитроанилина можно получить краситель



№ 9-268. В каких условиях надо проводить реакцию азосочетания хлористого фенилдиазония с п-аминофенолом, чтобы получить нижеприведенные соединения:



№ 9-269 — 9-286. Предложите схемы синтеза азосоединений:

№ 9-269 β-нафтолоранжа из сульфаниловой кислоты (п-аминобензолсульфокислоты) и β-нафтола; № 9-270 4,4'-дибромазобензола

из бромбензола; № 9-271

2,2'-дихлор-4-окси-азобензола

из о-хлоранилина; № 9-272 метилоранжа из сульфаниловой кислоты и N,N-диметиланилина; № 9-273 п,п'-бис-диметиламиноазобензола

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N- из N,N-диметиланилина; № 9-274

1-фенилазонафтола из бензола

и 2-нафтола; № 9-275 хризоидина

бензола; № 9-276 красного стрептоцида

из бензола; № 9-277 п-нитроанилинового красного (п-нитробензолазо-β-нафтола) из п-нитроанилина и нафталина; № 9-278 4-окси-3-карбок시아зобензола

из бензола и салициловой кислоты;

№ 9-279 красителя конго красного из бензидина

и нафталина

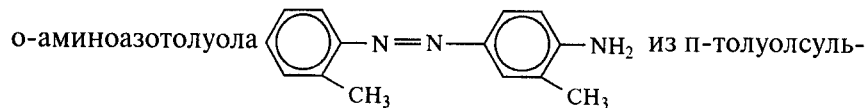
№ 9-280

4-аминоазобензола из анилина; № 9-281 коричневого Бисмарка (см. № 9-264) из бензола; № 9-282 5-бензолазо-8-оксихинолина (феназоксина, аналитического реагента) из нитробензола и 8-оксихинолина; № 9-283 п-нитробензолазорезорцина (магнезона I, аналитического реагента на Mg<sup>2+</sup>)

из анилина и резорцина (1,3-диоксибензола); № 9-284 п-нитробензолазо-α-нафтола (магнезона II, качественного аналитического реагента на Mg<sup>2+</sup>)

из анилина и α-нафтиламина;

№ 9-285 из п-толуидина; № 9-286



фоикислоты.

№ 9-287. Предложите рациональные химические методы выделения в чистом виде: а) триэтиламина, содержащего примесь этиламина и диэтиламина; б) диэтиламина, содержащего примесь этиламина и триэтиламина; в) этиламина, содержащего примесь диэтиламина и триэтиламина.

№ 9-288 — 9-317. Дайте названия и установите строение азотсодержащих соединений:

№ 9-288  $C_3H_7NO$ , с бромом в прис.  $NaOH$  дает вещество, которое при обработке азотистой кислотой превращается в этанол с выделением азота;

№ 9-289  $C_7H_7NO_2$ , при окислении дает вещество кислого характера при восстановлении, последующем диазотировании и нагревании с однохлористой медью образуется о-хлортолуол;

№ 9-290 нитросоединение, при восстановлении образуется 4,4'-дихлоргидразобензол;

№ 9-291  $C_7H_9N$ , при диазотировании, последующем нагревании в прис.  $Cu_2(CN)_2$  и гидролизе дает карбоновую кислоту, при мононитровании которой образуется только один изомер;

№ 9-292  $C_7H_{10}N_2$ , при действии азотистой кислоты и последующем нагревании с  $Cu_2Cl_2$  дает п-хлорбензиловый спирт;

№ 9-293  $C_8H_{11}N$ , взаимодействует с  $HCl$  с образованием соли, под действием  $HNO_2$  превращается в  $C_8H_{10}O$ , а в результате окисления образует терефталевую кислоту;

№ 9-294  $C_7H_9N$ , в результате диазотирования, нагревания с  $Cu_2(CN)_2$  и последующего гидролиза дает монокарбоновую кислоту, которая при окислении превращается во фталевую кислоту;

№ 9-295  $C_6H_5Br_2NO_3S$ , после диазотирования и нагревания образует соединение  $C_6H_4Br_2O_3S$ . Последнее при обработке перегретым паром превращается в м-дибромбензол. Исходное вещество может быть получено с хорошим выходом из сульфаниловой кислоты (п-аминобензолсульфоикислоты);

№ 9-296  $C_6H_{10}O$ , с гидроксиламином дает производное, которое в кислой среде изомеризируется в капролактамы;

№ 9-297 гарденин  $C_{10}H_{15}ON$  (алкалоид, выделенный из прорастающего ячменя), растворим в разб.  $HCl$  и  $NaOH$ , вновь осаждается при пропускании через щелочной раствор  $CO_2$ . После обработки диметилсульфатом и окисления  $KMnO_4$  при нагревании образуется анисовая (п-метоксибензойная) кислота. С азотистой кислотой не реагирует;

№ 9-298  $C_4H_{11}N$ , в водном растворе имеет слабощелочную реакцию; при обработке смесью нитрита натрия с соляной кислотой превращается в смесь третбутилового спирта и изобутилена; при

исчерпывающем метилировании превращается в иодистый триметилтретбутиламмоний;

№ 9-299  $C_4H_{11}N$ , с иодистым метилом дает  $C_5H_{14}NI$ , не реагирует с уксусным ангидридом;

№ 9-300  $C_4H_{11}N$ , реагирует с  $CHCl_3 + KOH$  с образованием вещества с отвратительным запахом, при гидрировании превращающегося в метилбутиламин;

№ 9-301  $C_4H_4N_2$ , не обладает основными свойствами, при гидрировании превращается в соединение  $C_4H_{12}N_2$ , которое способно реагировать с минеральными кислотами, а при взаимодействии со смесью  $NaNO_2 + HCl$  превращается в бутандиол-1,4;

№ 9-302  $C_5H_{11}NO$ , вещество нейтрального характера, в результате обработки гипохлоридом натрия превращается в соединение  $C_4H_{11}N$ , обладающее свойствами основания. Если это соединение подвергнуть исчерпывающему метилированию и затем разложить четвертичное аммониевое основание по Гофману, то образуются бутен-1 и триметиламин;

№ 9-303  $C_7H_9N$ , при обработке азотистой кислотой выделяется азот; окисление полученного соединения приводит к образованию бензальдегида;

№ 9-304  $C_{10}H_9N$ , после диазотирования, обработки метанолом и окисления перманганатом калия превращается в 3-метоксифталевую кислоту;

№ 9-305  $C_3H_7N$ , реагирует с  $HCl$ , бромной водой, азотистой кислотой (с выделением газа);

№ 9-306 обработка азосоединения приводит к двум продуктам восстановления: 3-бром-4-аминотолуолу и 4-амино-2-метилфенолу;

№ 9-307 азокраситель, при восстановлении дает смесь п-анизида и  $N,N$ -диметиланилина;

№ 9-308  $C_6H_{15}N$ , при действии азотистой кислоты выделяется азот и образуется смесь спирта  $C_6H_{14}O$  и алкена  $C_6H_{12}$ , последний при озонлизе превращается в ацетальдегид и бутанон-2;

№ 9-309  $C_4H_{11}N$ , при обработке азотистой кислотой образуется  $C_4H_{10}O$ , окисление которого дает бутаналь;

№ 9-310  $C_5H_{13}N$ , реагирует с  $HCl$ , не реагирует с уксусным ангидридом и азотистой кислотой;

№ 9-311 азокраситель, при восстановлении превращается в смесь п-толуидина и 1-окси-4-аминонафталина;

№ 9-312  $C_8H_{11}N$ , после диазотирования, обработки метанолом и окисления перманганатом калия образуется м-метоксибензойная кислота;

№ 9-313  $C_5H_{11}NO$ , под действием гипохлорита натрия превращается в соединение  $C_4H_{11}N$ , которое в результате обработки смесью  $CHCl_3 + KOH$  и восстановления алюмогидридом лития дает метилизобутиламин;

№ 9-314  $C_{12}H_{11}N$ , медленно растворяется в  $HCl$ , с азотистой

кислотой реагирует без выделения газа, образуя окрашенное вещество состава  $C_{12}H_{10}N_2O$ ;

№ 9-315  $C_5H_{13}N$ , с соляной кислотой образует соль, с азотистой кислотой реагирует с выделением азота и образованием вещества  $C_5H_{12}O$ , которое при окислении дает кетон, а в более жестких условиях — смесь уксусной и пропионовой кислот;

№ 9-316  $C_5H_{13}N$ , растворяется в  $HCl$ , с азотистой кислотой реагирует без выделения азота, оптически активно;

№ 9-317 вещество содержит азот, растворяется в кислотах, с азотистой кислотой образует соединение  $C_3H_8N_2O$ .

## Глава 10

### ОКСИ- И ОКСОКИСЛОТЫ

#### ОКСИКИСЛОТЫ (№ 10-1 — 10-65)

№ 10-1 — 10-12. В лаборатории имеются следующие реактивы: натрий, карбонат натрия, гидроксид натрия, этанол, фенол, хлористый бензоил, уксусный ангидрид, аммиак, бромистоводородная кислота, пятихлористый фосфор, алюмогидрид лития и пероксид водорода (окислитель). Как эти вещества будут реагировать с приведенными ниже оксикислотами? Напишите уравнения реакций в тех случаях, когда они имеют место. Для оксикислот, содержащих асимметрический атом углерода, изобразите проекционные формулы Фишера для D- и L-изомеров:

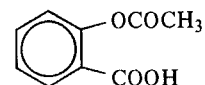
№ 10-1 молочная (2-оксипропановая) кислота; № 10-2 салициловая (о-оксибензойная) кислота; № 10-3 яблочная (2-оксибутандиовая) кислота; № 10-4 миндальная ( $\alpha$ -оксибензилуксусная) кислота; № 10-5 глицериновая (2,3-диоксипропановая) кислота; № 10-6 винная (2,3-диоксипропановая) кислота; № 10-7 п-оксибензойная кислота; № 10-8 гартроновая (2-оксипропановая) кислота; № 10-9 сиреневая (4-окси-3,5-диметоксибензойная) кислота; № 10-10 гликолевая (оксиуксусная) кислота; № 10-11  $\beta$ -оксимасляная кислота; № 10-12  $\gamma$ -оксивалериановая кислота.

№ 10-13. Как с помощью химических проб различить изомерные вещества: а) миндальную и салициловую кислоты; б) метиловый эфир гликолевой кислоты и метоксиуксусную кислоту?

№ 10-14 — 10-57. Напишите схемы синтеза оксикислот и их производных:

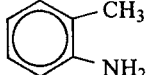
№ 10-14 3-окси-3-метилбутановой кислоты по р. Реформатского; № 10-15 3-окси-3-метилпентановой кислоты по р. Реформатского; № 10-16  $\beta$ -окси- $\beta$ -фенил- $\alpha$ -метилпропионовой кислоты по р. Реформатского; № 10-17  $\beta$ -окси- $\beta$ -фенилмасляной кислоты по р. Реформатского; № 10-18  $\beta$ -оксивалериановой кислоты по р. Реформатского; № 10-19 молочной кислоты из этанола; № 10-20 метилового эфира миндальной кислоты  $C_6H_5CH(OH)COOCH_3$  из

бензальдегида и метанола; № 10-21 этилового эфира молочной кислоты из ацетилена; № 10-22 гликолевой (оксиуксусной) кислоты из этанола; № 10-23 2-оксибутановой кислоты из пропилена; № 10-24 винной кислоты из глиоксаля; № 10-25 метилсалицилата (метилового эфира о-оксибензойной кислоты) из о-крезола (2-метилфенола) (метилсалицилат встречается во многих растениях); № 10-26  $\alpha$ -оксимасляной кислоты из пропилена; № 10-27  $\beta$ -оксипропионовой кислоты из этилена; № 10-28 атролактовой кислоты  $C_6H_5-C(CH_3)OH-COOH$  из бензола и хлористого ацетила; № 10-29 2-оксипропановой кислоты из пропаналя; № 10-30 диметилового эфира яблочной (2-оксибутандиовой) кислоты из бензола и метанола; № 10-31 аспирина (ацетилсалициловой кислоты)

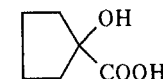


из фенола; № 10-32 пропилового эфира молочной

кислоты из пропионовой кислоты; № 10-33 пропилового эфира  $\alpha$ -оксимасляной кислоты из пропаналя; № 10-34  $\alpha$ -хлоряблочной (2-хлорбутандиовой) кислоты из бензола; № 10-35 аспирина из о-крезола; № 10-36 аспирина из о-нитрофенола; № 10-37 салициловой (о-оксибензойной) кислоты из п-нитротолуола; № 10-38 этилового эфира миндальной кислоты (этилового эфира  $\alpha$ -оксибензилуксусной кислоты) из хлористого бензилидена  $C_6H_5CHCl_2$  и этанола; № 10-39 диэтилового эфира винной кислоты (диэтилового эфира 2,3-диоксипропановых кислот) из бензола и этанола; № 10-40  $\beta$ -фенилмолочной кислоты  $C_6H_5CH_2CH(OH)COOH$  из стирола (винилбензола); № 10-41 2-окси-2-этилбутановой кислоты из пропионовой кислоты; № 10-42 диметилового эфира 2,4-диоксипентандиовой кислоты из циклогексана-1,4; № 10-43 бензилового и изоамилового эфиров салициловой кислоты (эти душистые вещества применяются в парфюмерной промышленности)

ти) из о-толуидина  и соответствующих спиртов;

№ 10-44 лекарственного препарата салол (фенилового эфира салициловой кислоты) из фенола; № 10-45 диметилового эфира яблочной кислоты из янтарной (бутандиовой) кислоты; № 10-46 циклогексен-1-карбоновой кислоты из циклогексанона; № 10-47

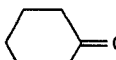


из адипиновой (гександиовой) кислоты; № 10-48 ли-

монной кислоты  $HOOC-CH_2-C(OH)(SO_3H)-CH_2-COOH$  из хлоруксусной

кислоты; № 10-49 лимонной кислоты из глицерина; № 10-50 тринатриевой соли лимонной кислоты (5%-ный раствор ее используется для консервирования крови; обладает противосвертывающим

действием на кровь) из 1,3-дихлорпропанола-2; № 10-51 лактата кальция (кальциевой соли молочной кислоты; используется для сохранения свежих фруктов) из уксусной кислоты; № 10-52 β-оксимасляной кислоты из пропилен; № 10-53 β-оксимасляной кислоты из этанола; № 10-54 β-оксиизовалериановой кислоты из уксусной кислоты; № 10-55 бензиловой кислоты (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(OH)–COOH

из бензофенона (дифенилкетона); № 10-56 C(CH<sub>3</sub>)–COOH

из циклогексанона и пропионовой кислоты; № 10-57 глицериновой (2,3-диоксипропановой) кислоты из пропионовой кислоты.

№ 10-58 — 10-65. Определите строение оксикислот и их производных по брутто-формуле и результатам их химических превращений:

№ 10-58 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, растворяется в воде и водной щелочи, образует сложные эфиры с кислотами и спиртами, не дает реакции с FeCl<sub>3</sub>, реагирует с PCl<sub>5</sub>, образуя вещество C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>OCl. Известно в виде двух оптически деятельных изомеров;

№ 10-59 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, оптически деятельно, с основаниями образует соль, при нагревании дает соединение C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, которое, окисляясь перманганатом калия при нагревании, превращается в смесь изомасляной и щавелевой кислот;

№ 10-60 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (троповая кислота), получают из алкалоида атропина, находящегося в белладонне *Atropa belladonna*, при окислении горячим перманганатом калия в кислом растворе дает бензойную кислоту, реагирует с одним эквивалентом NaOH и двумя Na;

№ 10-61 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, водный раствор имеет pH < 7, обладает оптической активностью, при взаимодействии с HCl образует соединение C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl, а при обработке PCl<sub>5</sub> — соединение C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>OCl<sub>2</sub>, может быть получено циангидридным синтезом из карбонильного соединения;

№ 10-62 C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, вещество кислого характера, при дегидратации образует C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (также кислого характера), которое присоединяет бром с образованием дибромпроизводного, при окислении дает смесь пропионовой и щавелевой кислот;

№ 10-63 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, при взаимодействии с этанолом дает C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, при нагревании теряет воду и превращается в C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, которое может присоединять бром. При окислении перманганатом калия дает уксусную и щавелевую кислоты;

№ 10-64 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, водный раствор обнаруживает кислую реакцию на лакмус, при дегидратации образует C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Последнее вещество при восстановлении образует тетрагидрофуран, а при действии на него хлористого водорода — C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl. Вещество C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> может быть получено восстановлением янтарного ангидрида;

№ 10-65 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, реагирует с одним эквивалентом NaOH, не дает окрашивания с FeCl<sub>3</sub>, окисляясь перманганатом калия при нагревании, переходит в терефталевую кислоту.

#### ОКСОКИСЛОТЫ (№ 10-66 — 10-199)

№ 10-66. С помощью электронных эффектов (индукционного и мезомерного) опишите взаимное влияние функциональных групп в следующих соединениях: OCH–COOH, OCH–CH<sub>2</sub>–COOH, CH<sub>3</sub>–CO–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–COOH, CH<sub>3</sub>–CO–CH<sub>2</sub>–COOH. Сравните кислотность этих соединений и соответствующих предельных одноосновных карбоновых кислот. Расположите их в ряд по уменьшению кислотности. Какие из предложенных веществ содержат активные метиленовые группы?

№ 10-67. Расположите в ряд по уменьшению CH-кислотности следующие соединения: ацетон, ацетонилацетон, ацетоуксусный эфир, ацетилацетон. Совпадает ли этот ряд со способностью их к енолизации? Что такое кето-енольная таутомерия?

№ 10-68 — 10-72. Напишите уравнения реакций, учитывая двойственную реакционную способность β-дикарбонильных соединений:

№ 10-68 метилацетоуксусного эфира с бисульфитом натрия, водородом в момент выделения, хлористым ацетилем, синильной кислотой, концентрированным раствором гидроксида натрия;

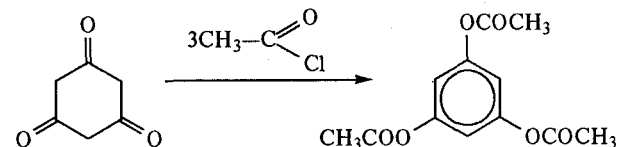
№ 10-69 глиоксиловой кислоты с аммиаком серебра, с гидроксидом натрия (р. Канниццаро), гидросиламином, бисульфитом натрия, синильной кислотой;

№ 10-70 левулиновой кислоты с PCl<sub>5</sub>, хлористым бензоилом, гидросиламином, бикарбонатом натрия, метанолом (в прис. HCl);

№ 10-71 ацетоуксусного эфира с фенилгидразином, бисульфитом натрия, бромом, хлористым пропионоилом, натрием;

№ 10-72 пировиноградной кислоты с хлористым тиоилом, карбонатом калия, гидросиламином, метанолом (в прис. HCl), синильной кислотой.

№ 10-73. Объясните протекание реакции:



№ 10-74. Получите метиловый эфир 3-оксобутановой кислоты и этиловый эфир 2-метил-3-оксопентановой кислоты сложноэфирной конденсацией Кляйзена.

№ 10-75. Напишите уравнения реакции сложноэфирной конденсации пропилового эфира масляной кислоты в прис. этилата

натрия (по Кляйзену). Проанализируйте механизм этого превращения.

№ 10-76. Объясните следующий опыт. При добавлении капли раствора  $\text{FeCl}_3$  к водно-спиртовому раствору ацетоуксусного эфира появляется красно-фиолетовая окраска. Если добавить бромную воду, то окраска исчезнет, но через некоторое время снова появится.

№ 10-77. Укажите факторы, которые влияют на положение кето-енольного равновесия у  $\beta$ -дикарбонильных соединений. Ответьте на вопросы: почему содержание енола в ацетоне  $< 0,001\%$ , а в ацетилацетоне  $80\%$ ; почему ацетоуксусный эфир в обычных условиях енолизovan на  $7,5\%$ , а диметилацетоуксусный эфир практически не енолизovan; в каком растворителе (этаноле, гексане или эфире) ацетоуксусный эфир сильнее енолизovan?

№ 10-78. Какие из перечисленных ниже дикетонов при таутомерном равновесии (в виде чистой жидкости) содержат значительные количества енольной формы: диацетил (бутандион-2,3), дибензилметан (1,3-дифенилпропандион-1,3), 5,5-диметилциклогександион-1,3 (димедон), ацетонилацетон (гександион-2,5), циклогександион-1,4, ацетилацетон (пентандион-2,4), 4-метилциклопентандион-1,3, 3,3-диметилпентандион-2,4?

№ 10-79. Кетоны, получаемые синтезом из ацетоуксусного эфира, всегда дают галоформную реакцию. Чем это объясняется?

№ 10-80. Почему ацетоуксусная кислота сравнительно легко декарбоксилируется?

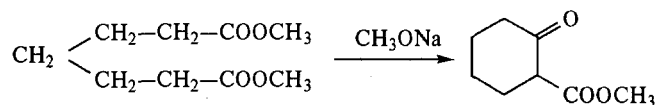
№ 10-81. В чем сходство и различие изомеров и таутомеров?

№ 10-82. Почему ацетилацетон образует устойчивые комплексы с металлами (например, с  $\text{Cu}^{2+}$ ), а ацетонилацетон не образует?

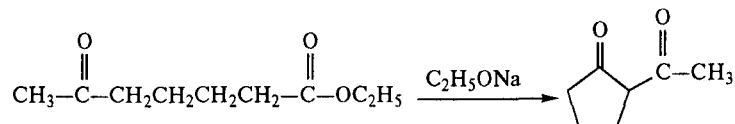
№ 10-83. Почему для синтеза кислот удобнее пользоваться малоновым, а не ацетоуксусным эфиром?

№ 10-84. Почему кислоты и основания ускоряют взаимные превращения таутомеров?

№ 10-85. Покажите механизм конденсации Дикмана диметилового эфира пимелиновой кислоты при катализе метилатом натрия:



№ 10-86. Некоторые кетоэфиры могут подвергаться циклизации в присутствии алкоголятов щелочных металлов, причем эта реакция сходна с конденсацией Дикмана:



Покажите ее механизм.

№ 10-87. Как химическим путем можно различить: а) формилуксусную и пировиноградную кислоты; б) этилацетат и ацетоуксусный эфир; в) ацетат натрия и натрийацетоуксусный эфир.

№ 10-88. Почему натрийацетоуксусный эфир алкилируется с высоким выходом лишь при использовании первичных алкилгалогенидов, давая с вторичными алкилгалогенидами продукты с низким выходом? Почему третичные алкилгалогениды, а также арилгалогениды не могут быть использованы как реагенты, алкилирующие натрийацетоуксусный эфир?

№ 10-89. Поскольку продуктами сложноэфирной конденсации по Кляйзену являются  $\beta$ -кетоэфиры, которые затем могут быть подвергнуты гидролизу и декарбоксилированию, данная схема может служить методом синтеза кетонов из сложных эфиров. Покажите, как, используя этот путь, можно получить гептанон-4.

№ 10-90. Какие таутомерные формы возможны для диэтилового эфира диацетилянтарной кислоты? Какие соединения образуются при кислотном и кетонном расщеплении этого соединения?

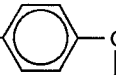
№ 10-91 — 10-151. Напишите схемы синтеза следующих соединений, исходя из ацетоуксусного эфира:

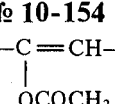
№ 10-91 метилэтилкетона; № 10-92 метилпропилкетона; № 10-93 октанона-2; № 10-94 5-метилгексанона-2; № 10-95 4-метил-3-этилпентанона-2; № 10-96 3-этилгексанона-2; № 10-97 4-фенилбутанона-2; № 10-98 метилизопропилкетона; № 10-99 3-метилгексен-5-она-2; № 10-100 гексанона-2; № 10-101 гексен-5-она-2; № 10-102 5-метил-3-этилгексанона-2; № 10-103 3-этилгептанона-2; № 10-104 3-этилпентанона-2; № 10-105 3-метилгептанона-2; № 10-106 3,5-диметилгексанона-2; № 10-107 3-бензилпентанона-2; № 10-108 4-метилпентанона-2; № 10-109 гептанона-2; № 10-110 6-метилгептанона-2; № 10-111 5-метил-3-пропилгексанона-2; № 10-112 3-бензилгексанона-2; № 10-113 3,4-диметилпентанона-2; № 10-114 метилвторбутилкетона; № 10-115 3-этилгексен-5-она-2; № 10-116 пропионовой кислоты; № 10-117 масляной кислоты; № 10-118 валериановой кислоты; № 10-119 изовалериановой кислоты; № 10-120 2-метилпентановой кислоты; № 10-121 гептановой кислоты; № 10-122 2-этилгексановой кислоты; № 10-123 изомасляной кислоты; № 10-124 аллилуксусной кислоты; № 10-125 4-метил-2-этилпентановой кислоты; № 10-126  $\alpha$ -бензилвалериановой кислоты; № 10-127  $\beta$ -фенилпропионовой кислоты; № 10-128 диэтилуксусной кислоты; № 10-129 метилаллилуксусной кислоты; № 10-130 этилбензилуксусной кислоты; № 10-131 2,5-диметилгексановой кислоты; № 10-132 2,3-диметилпентановой кислоты; № 10-133 2,3-диметилбутановой кислоты; № 10-134 2-этилпентановой кислоты; № 10-135 3-метилгексановой кислоты; № 10-136 3-метилпентановой кислоты; № 10-137

2,4-диметилпентановой кислоты; № 10-138 2-этилгептановой кислоты; № 10-139  $\alpha$ -фенилпропионовой кислоты; № 10-140 3-метил-2-этилпентановой кислоты; № 10-141 адипиновой кислоты (гександиовой-1,6 кислоты); № 10-142 3-метилгександиона-2,5; № 10-143  $\alpha$ -метилянтарной кислоты (2-метилбутандиовой кислоты); № 10-144 янтарной (бутандиовой-1,4) кислоты; № 10-145 этилового эфира адипиновой кислоты; № 10-146 3,4-диметилгександиона-2,5; № 10-147 гександиона-2,5; № 10-148 2,2-дихлоргексана; № 10-149 ангидрида изомаасляной кислоты; № 10-150 этилового эфира изовалериановой кислоты; № 10-151 2,2-дибромпентана.

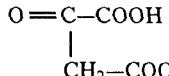
№ 10-152 — 10-173. Напишите схемы синтеза оксокислот и их производных:

№ 10-152 этилового эфира 3-оксо-2-метилбутановой кислоты из уксусной кислоты; № 10-153 п-метоксифенилглиоксиловой

кислоты  из анисового альдегида (п-метоксибензальдегида);

№ 10-154 этилового эфира  $\beta$ -ацетоксикротоновой кислоты  из уксусной кислоты;

№ 10-155 2-окси-2-метилбутандиовой кислоты из этилацетата;

№ 10-156 щавелевоуксусной кислоты  из малеиновой (бутен-2-диовой) кислоты; № 10-157 1-карбэтоксциклопентанона-2

 из циклогексана; № 10-158 метилового

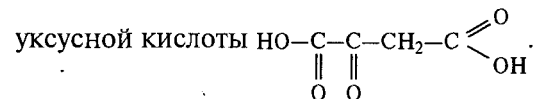
эфира  $\beta$ -бензоилоксикротоновой кислоты из метилацетата и бензойной кислоты; № 10-159 этилового эфира 2,2-диметил-3-оксо-3-фенилпропионовой кислоты  $C_6H_5-CO-C(CH_3)_2-COOC_2H_5$  из этилового эфира изомаасляной и бензойной кислот; № 10-160 натриевой соли  $\alpha, \alpha$ -дихлорпропионовой кислоты (гербицида Далапон) из ацетилена; № 10-161 2,4-дифенил-3-маасляной кислоты (в виде этилового эфира) из этанола и толуола; № 10-162 4-оксопентановой кислоты из этилацетата; № 10-163 ацетонилацетона из этилацетата; № 10-164 6-оксогептановой кислоты из о-крезола; № 10-165  $C_6H_5-CO-CH_2-CO-CH_3$  из ацетоуксусного эфира и толуола; № 10-166 ацетоксиуксусной кислоты из метанола; № 10-167 6-метилурацила из этилацетата; № 10-168 антипирина (1-фенил-3-метилпиразолона-5) из этилацетата и фенилгидразина; № 10-169 2-метилбутен-2-диовой кислоты из этилацетата;

№ 10-170 метилового эфира 3,3-дихлор-2-метилпентановой кислоты из метилпропионата; № 10-171 метилового эфира 3-ацетокси-2-метилпентен-2-овой кислоты из метилпропионата и уксусной кислоты; № 10-172 5-оксогексановой (5-кетокапроновой) кислоты из ацетилена и пропилена; № 10-173 5-оксипентанона-2 из этилового эфира левулиновой кислоты.

№ 10-174. Предложите метод, при помощи которого можно защитить от окисления альдегидную группу в соединении  $CH_3COCH_2CH_2CHO$  и превратить это вещество в альдегидокислоту  $HOOC-CH_2CH_2-CHO$ .

№ 10-175. Рассмотрите процесс разложения лимонной кислоты при нагревании в присутствии серной кислоты.

№ 10-176. Покажите механизм декарбосилирования оксалил-



№ 10-177. Объясните, почему ни одна  $\beta$ -альдегидокислота не была получена в индивидуальном состоянии?

№ 10-178. Какое вещество образуется в результате действия этилата натрия на этиловый эфир фенилуksусной кислоты?

№ 10-179 — 10-199. Установите строение  $\beta$ -кетозэфира по брутто-формуле и продуктам кетонного и кислотного распада (в сложноэфирной группе радикалы имеют нормальное строение):

- № 10-179  $C_9H_{16}O_3$ , гексанон-3, маасляная кислота;
- № 10-180  $C_7H_{12}O_3$ , бутанон-2, пропионовая кислота;
- № 10-181  $C_7H_{12}O_3$ , пентанон-3, пропионовая кислота;
- № 10-182  $C_7H_{12}O_3$ , пентанон-2, маасляная кислота;
- № 10-183  $C_8H_{14}O_3$ , 3-метилбутанон-2, уксусная кислота;
- № 10-184  $C_8H_{14}O_3$ , метилэтилкетон, пропионовая кислота;
- № 10-185  $C_8H_{14}O_3$ , 2-метилпентанон-3, изомаасляная кислота;
- № 10-186  $C_6H_{10}O_3$ , бутанон-2, уксусная кислота;
- № 10-187  $C_6H_{10}O_3$ , пропанон-2, уксусная кислота;
- № 10-188  $C_6H_{10}O_3$ , бутанон-2, пропионовая кислота;
- № 10-189  $C_9H_{14}O_3$ , гексен-5-он-3, винилуксусная кислота;
- № 10-190  $C_9H_{14}O_3$ , гексен-5-он-2, аллилуksусная кислота;
- № 10-191  $C_9H_{16}O_3$ , гептанон-3, маасляная кислота;
- № 10-192  $C_9H_{16}O_3$ , 3,4-диметилпентанон-2, 2,3-диметилбутановая кислота;
- № 10-193  $C_9H_{16}O_3$ , 3-метилбутанон-2, уксусная кислота;
- № 10-194  $C_9H_{16}O_3$ , бутанон-2, уксусная кислота;
- № 10-195  $C_{11}H_{20}O_3$ , 4-этилгексанон-3, диэтилуksусная кислота;
- № 10-196  $C_{12}H_{14}O_3$ , 4-фенилбутанон-2, 3-фенилпропионовая кислота;
- № 10-197  $C_5H_6O_5$ , разлагается на ацетон и  $CO_2$ ;
- № 10-198  $C_5H_8O_3$ , устойчив к нагреванию, не дает реакции се-

ребряного зеркала, при восстановлении по Клеменсену (Zn/HCl) превращается в валериановую кислоту;

№ 10-199  $C_7H_{12}O_3$ , образует красный раствор с  $FeCl_3$ , при нагревании с HCl образует метанол,  $CO_2$  и  $C_5H_{10}O_5$ ; последнее вещество при гидрировании превращается в пентанол-2.

## Глава 11 УГЛЕВОДЫ

№ 11-1. Сколько центров асимметрии содержат альдотетрозы и кетопентозы? Изобразите структурные формулы всех стереоизомеров для этих соединений.

№ 11-2 — 11-20. Напишите таутомерные формы для следующих моносахаридов или дисахаридов:

№ 11-2 D-фруктозы; № 11-3 D-маннозы; № 11-4 D-глюкозы; № 11-5 мальтозы; № 11-6 D-арабинозы; № 11-7 L-фруктозы; № 11-8 2-дезоксид-D-галактозы; № 11-9 целлобиозы; № 11-10 2-дезоксид-L-рибозы; № 11-11 L-рибозы; № 11-12 L-маннозы; № 11-13 2-амино-D-глюкозы; № 11-14 лактозы; № 11-15 L-галактозы; № 11-16 L-арабинозы; № 11-17 L-глюкозы; № 11-18 D-ксилозы; № 11-19 D-галактозы; № 11-20 2-дезоксид-D-рибозы.

№ 11-21. Составьте схему превращения низших альдоз в высшие (синтез Фишера—Киллиани) на примере получения D-рибозы и D-арабинозы из D-эритрозы.

№ 11-22. Рассмотрите методы укорочения углеродной цепи в молекуле альдоз (схемы Воля и Руффа) на примере превращения D-галактозы в D-ликтозу.

№ 11-23. Как можно превратить кетозу в изомерные ей альдозы? Из D-фруктозы синтезируйте D-глюкозу и D-маннозу.

№ 11-24. Предложите схему превращения D-глюкозы в D-фруктозу.

№ 11-25. Как превратить D-глюкозу в ее эпимер — D-маннозу?

№ 11-26. D-Глюконовая кислота, получаемая окислением D-глюкозы концентрированной азотной кислотой, подвергаясь лактонизации, образует два различных  $\gamma$ -лактона. Напишите уравнение реакции окисления D-глюкозы до D-глюконовой кислоты и структурные формулы ее лактонов.

№ 11-27. Витамин С (аскорбиновая кислота) представляет собой  $\gamma$ -лактон 2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты. Напишите структурную формулу этого вещества.

№ 11-28. Напишите проекционные формулы Фишера для всех D-альдогексоз, которые при восстановлении образуют оптически неактивные многоатомные спирты.

№ 11-29. Изобразите конформационные формулы  $\alpha$ ,D-аллопиранозы, метил- $\beta$ ,D-аллопиранозиды и метил-2,3,4,6-тетра-O-метил- $\beta$ ,D-аллопиранозиды.

№ 11-30. Выберите из перечисленных соединений те, которые

можно обнаружить с помощью реактивов Фелинга и Толленса: D-рибоза; метил- $\alpha$ ,D-рибофуранозид; L-галактоза; метил- $\alpha$ ,D-глюкопиранозид; метил- $\beta$ ,D-глюкопиранозид. Приведите структурные формулы этих соединений.

№ 11-31. Объясните, почему при восстановлении D-глюкозы боргидридом натрия образуется один шестиатомный спирт D-глюцит (сорбит), а при восстановлении D-фруктозы — два спирта — D-глюцит и D-маннит.

№ 11-32. В какие гексозы будет превращаться D-галактоза в слабощелочном растворе?

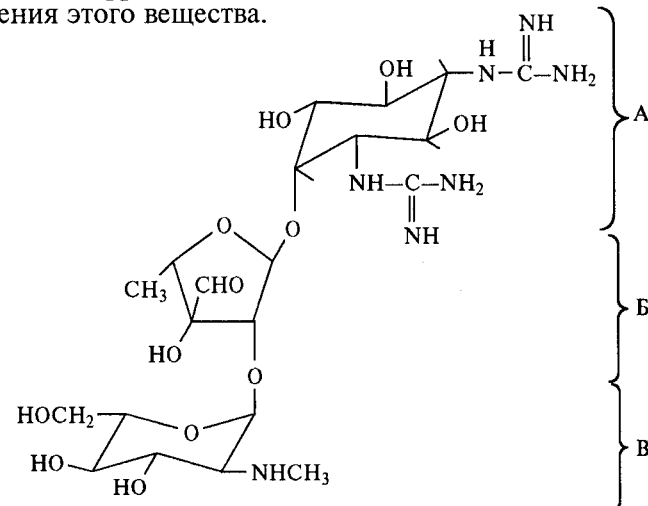
№ 11-33. Назовите два моносахарида, которые дают тот же озон, что и L-манноза.

№ 11-34. D-Фруктоза дает реакцию серебряного зеркала с аммиаком серебра, хотя в ней альдегидной группы нет. Это объясняется енолизацией кетозы под действием основания, приводящей к ендиолу, и последующими равновесными превращениями. Что это за превращения? Какие соединения в действительности реагируют с аммиачным раствором оксида серебра?

№ 11-35. Как химическим путем отличить пентозы от гексоз?

№ 11-36. В природе имеется огромное множество гликозидов. Напишите структурную формулу арбутина (4-гидроксифенил- $\beta$ ,D-глюкопиранозид). Он содержится в листьях некоторых деревьев, например груши, которые осенью становятся не желтыми или красными, а черными. Это происходит вследствие ферментативного расщепления арбутина на D-глюкозу и гидрохинон (напишите схему превращения). Последний при окислении на воздухе дает черную окраску. Прометилируйте арбутин.

№ 11-37. Молекула антибиотика стрептомицина состоит из трех основных фрагментов: А, Б и В. Дайте комментарий по поводу строения этого вещества.



№ 11-38. Что такое мутаротация? Растворы гликозидов подвержены мутаротации в водной кислоте. Объясните это явление.

№ 11-39. А, Б и В — альдогексозы D-ряда. А и Б при каталитическом гидрировании образуют один и тот же оптически активный многоатомный спирт, но различные озаны при обработке их фенолгидразином. Напротив, Б и В дают одинаковые озаны, гидрированием превращаются в различные многоатомные спирты. Каковы структурные формулы А, Б и В?

№ 11-40. Напишите формулы восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридов, состоящих из остатков: а) D-глюкозы и D-галактозы; б) D-маннозы и D-галактозы; в) 2-дезоксид-D-глюкозы и D-маннозы.

№ 11-41 — 11-52. Напишите уравнения реакций:

№ 11-41 D-глюкозы с жидкостью Фелинга, L-галактозы с алюмогидридом лития, D-рибозы с синильной кислотой, L-ксилозы с уксусным ангидридом, эпимеризации L-арабинозы, гидролиза октаметилсахарозы;

№ 11-42 L-маннозы с конц.  $\text{HNO}_3$ ; D-рибозы с амальгамой натрия, L-галактозы с избытком фенолгидразина, D-глюкозы с метанолом в прис.  $\text{HCl}$ , эпимеризации L-ксилозы, гидролиза октаэтиллактозы;

№ 11-43 целлобиозы с жидкостью Фелинга, L-рибозы с алюмогидридом лития, D-галактозы с гидроксиламином, сахарозы с избытком диметилсульфата, эпимеризации L-маннозы, гидролиза триэтилцеллюлозы;

№ 11-44 L-галактозы с конц.  $\text{HNO}_3$ , D-ксилозы с амальгамой натрия, D-маннозы с  $\text{HCN}$ , целлюлозы с избытком хлористого ацетила, эпимеризации D-рибозы, гидролиза пентаметил- $\beta$ , D-фруктофуранозы;

№ 11-45 D-глюкозы с конц.  $\text{HNO}_3$ , L-арабинозы с амальгамой натрия, D-рибозы с избытком 2,4-динитрофенолгидразина, мальтозы с этанолом в прис.  $\text{HCl}$ , эпимеризации D-маннозы, гидролиза октаэтилсахарозы;

№ 11-46 лактозы с жидкостью Фелинга, L-галактозы с гидроксиламином, D-маннозы с иодистым метилом, эпимеризации L-рибозы, L-фруктозы с амальгамой натрия, гидролиза триметилцеллюлозы;

№ 11-47 D-маннозы с жидкостью Фелинга, D-галактозы с алюмогидридом лития, лактозы с бисульфитом натрия, L-маннозы с уксусным ангидридом, эпимеризации D-арабинозы, гидролиза октаэтилцеллобиозы;

№ 11-48 L-галактозы с аммиаком серебра, мальтозы с амальгамой натрия, D-арабинозы с избытком фенолгидразина, L-галактозы с пропанолом-2 в прис.  $\text{HCl}$ , эпимеризации D-фруктозы, гидролиза октаметилмальтозы;

№ 11-49 2-дезоксид-L-рибозы с конц.  $\text{HNO}_3$ , D-маннозы с алюмогидридом лития, L-ксилозы с гидроксиламином, D-фруктозы с иодистым метилом, эпимеризации L-гулозы, гидролиза тетраэтил- $\alpha$ , D-рибопиранозы;

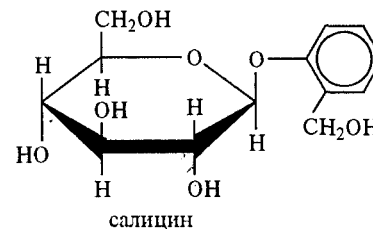
№ 11-50 D-арабинозы с жидкостью Фелинга, целлобиозы с

амальгамой натрия, L-ксилозы с  $\text{HCN}$ , L-глюкозы с хлористым бутирилом, эпимеризации D-галактозы, гидролиза пентаметил- $\alpha$ , D-глюкопиранозы;

№ 10-51 L-рибозы с конц.  $\text{HNO}_3$ , L-маннозы с алюмогидридом лития, D-фруктозы с избытком фенолгидразина, целлобиозы с метанолом в прис.  $\text{HCl}$ , эпимеризации L-галактозы, гидролиза октаэтиллактозы;

№ 11-52 мальтозы с аммиаком серебра, D-арабинозы с амальгамой натрия, L-фруктозы с гидроксиламином, L-арабинозы с диметилсульфатом, эпимеризации D-глюкозы, гидролиза тетраметил- $\beta$ , D-ксилофуранозы.

№ 11-53. Салицин [о-(оксиметил)фенил- $\beta$ , D-глюкопиранозид]

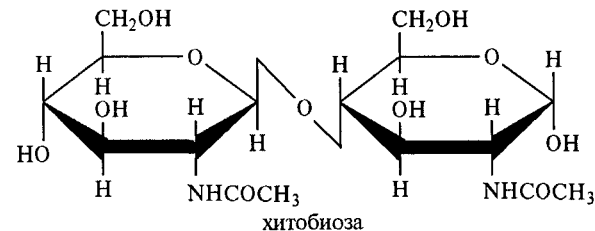


CH<sub>2</sub>OH выделен из ивы; не дает реакции се-

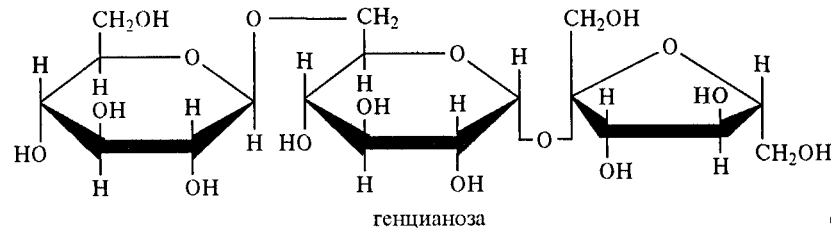
ребряного зеркала с реактивом Толленса, а при окислении дает соединение, при гидролизе которого образуется смесь D-глюкозы и салицилового альдегида (о-оксибензальдегида). Метилирование салицина дает пентаметилсалицин, гидролиз которого приводит к 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-глюкозе. Напишите уравнения реакций.

№ 11-54. Напишите уравнение реакции гидролиза октаметилсахарозы.

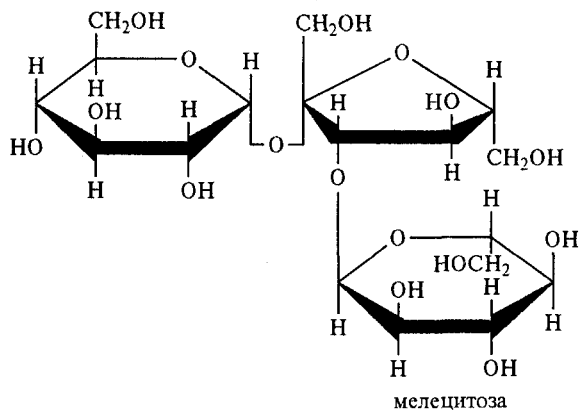
№ 11-55. Что образуется при гидролизе хитобиозы?



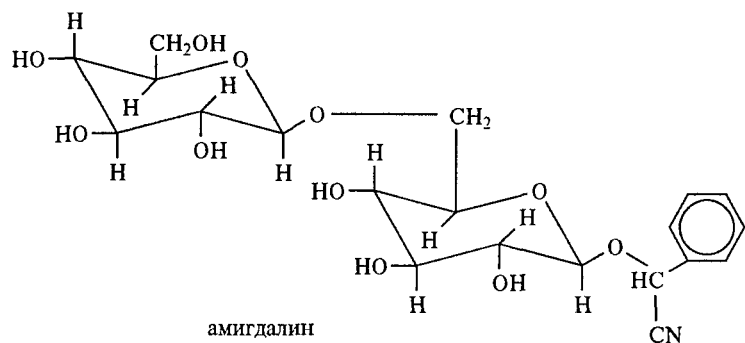
№ 11-56. Напишите продукты гидролиза генцианозы (встречается в корнях растений вида *Gentian*).



№ 11-57. Мелецитоза — компонент сладких выделений многих деревьев, в частности лип и тополей. Напишите формулы моносахаридов, которые образуются в результате гидролиза мелецитозы.

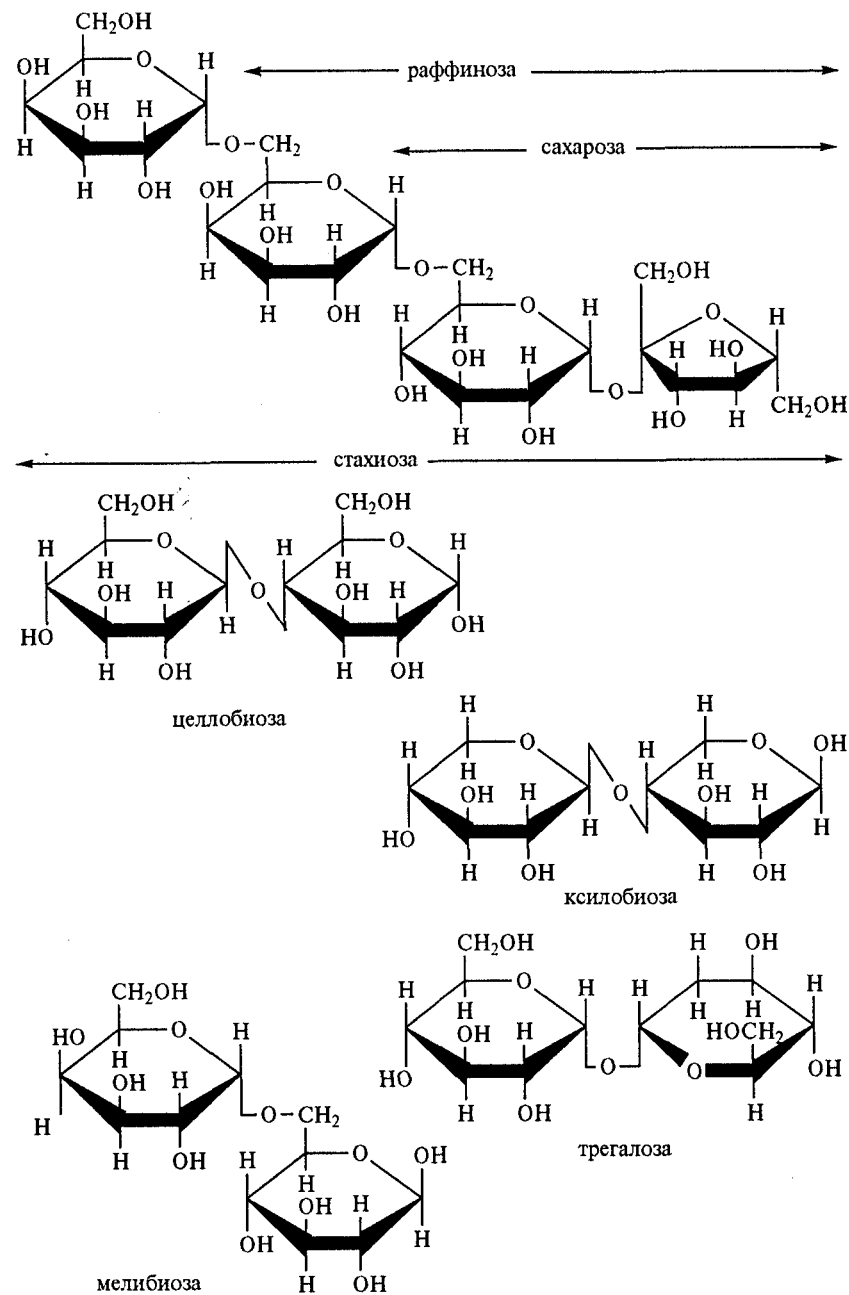


№ 11-58. Амигдалин — гликозид, в котором дисахарид генциобиоза связан с остатком нитрила D-(-)-миндальной кислоты. Выделен из семян горького миндаля *Prunus amygdalis*. Установлено, что амигдалин расщепляется эмульсином миндаля на D-глюкозу, бензальдегид и цианистый водород. Напишите уравнение реакции.



№ 11-59. В трех пробирках находятся глюкоза, сахароза и крахмал. Как их распознать?

№ 11-60. Покажите восстанавливающие и невосстанавливающие олигосахариды. Как их различить? Для восстанавливающих сахаридов напишите уравнения реакций получения озазонов.



№ 11-61 — 11-68. С помощью каких химических тестов можно различить следующие углеводы:

№ 11-61 D-глюкозу и D-сорбит; № 11-62 D-сорбит и D-глюкарговую кислоту; № 11-63 D-глюкозу и D-фруктозу; № 11-64 D-глюкозу и D-галактозу; № 11-65 сахарозу и мальтозу; № 11-66 мальтозу и мальтобионовую кислоту; № 11-67 метил-β-D-глюкопиранозид и 2,3,4,6-тетра-O-метил-β-D-глюкопиранозу; № 11-68 метил-α-D-рибофуранозид и метил-2-дезоксид-α-D-рибофуранозид.

№ 11-69. Покажите, как следующие экспериментальные данные могут быть использованы для доказательства структуры лактозы. Напишите уравнения перечисленных ниже превращений.

1. Кислотный гидролиз лактозы (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>) дает эквимолярные количества D-глюкозы и D-галактозы (или β-галактозидазы).

2. Лактоза — восстанавливающий сахар, образует озазон, подвергается мутаротации.

3. При окислении бромной водой с последующим гидролизом образуется (в кислой среде) D-галактоза и D-глюконовая кислота.

4. Окисление бромной водой с последующим метилированием диметилсульфатом дает 2,3,6-три-O-метилглюконолактон и 2,3,4,6-тетра-O-метил-D-галактозу.

5. Метилирование диметилсульфатом и гидролиз лактозы приводят к 2,3,6-три-O-метил-D-глюкозе и 2,3,4,6-тетраметил-D-галактозе.

№ 11-70. Установите структуру дисахарида мелибиозы, имея в распоряжении следующие данные. Напишите уравнения реакций:

1. Мелибиоза — восстанавливающий сахар, который подвергается мутаротации и образует фенилозозон.

2. Гидролиз мелибиозы в кислоте или с α-галактозидазой дает D-галактозу и D-глюкозу.

3. Окисление бромной водой приводит к мелибионовой кислоте, а ее дальнейший гидролиз — к D-галактозе и D-глюконовой кислоте. Метилирование мелибионовой кислоты с последующим гидролизом дает 2,3,4,6-тетра-O-метил-D-галактозу и 2,3,4,5-тетра-O-метил-D-глюконовую кислоту.

4. Метилирование и гидролиз мелибиозы дают 2,3,4,6-тетра-O-метил-D-галактозу и 2,3,4-три-O-метил-D-глюкозу.

№ 11-71. Трегалоза — дисахарид, который может быть выделен из дрожжей, грибов, планктона морей, водорослей и насекомых. Установите структуру трегалозы на основании следующей информации. Напишите уравнения реакций:

1. Кислотный гидролиз трегалозы дает только D-глюкозу.

2. Трегалоза гидролизуется α-глюкозидазой, но не β-глюкозидазой.

3. Трегалоза — восстанавливающий сахар, не мутаротирует, не образует фенилозозон, не окисляется бромной водой.

4. Метилирование трегалозы с последующим гидролизом дает два эквивалента 2,3,4,6-тетра-O-метил-D-глюкозы.

№ 11-72. Изомальтоза — дисахарид, который может быть получен ферментативным гидролизом амилопектина. Установите структуру изомальтозы по приведенным ниже данным. Напишите уравнения реакций:

1. Гидролиз 1 моль изомальтозы кислотой или α-глюкозидазой дает 2 моль D-глюкозы.

2. Изомальтоза — восстанавливающий сахар.

3. Окисление бромной водой приводит к изомальтобионовой кислоте, которая после метилирования и гидролиза дает 2,3,4,6-тетра-O-метил-D-глюкозу и 2,3,4,5-тетра-O-метил-D-глюконовую кислоту.

4. Метилирование изомальтозы с последующим гидролизом дает 2,3,4,6-тетра-O-метил-D-глюкозу и 2,3,4-три-O-метил-D-глюкозу.

№ 11-73. Стахиоза содержится в корнях некоторых видов растений. Установите структурную формулу стахиозы, исходя из приведенных данных. Напишите уравнения реакций:

1. Кислотный гидролиз 1 моль стахиозы дает 2 моль D-галактозы, 1 моль D-глюкозы и 1 моль D-фруктозы.

2. Стахиоза — невосстанавливающий сахар.

3. При обработке стахиозы α-галактозидазой образуется смесь, содержащая D-галактозу, сахарозу и невосстанавливающий сахар — раффинозу.

4. Кислотный гидролиз раффинозы дает D-глюкозу, D-фруктозу и D-галактозу. Обработка раффинозы α-галактозидазой приводит к образованию D-галактозы и сахарозы. Обработка сахарозы инвертазой (энзимом, расщепляющим сахарозу) дает фруктозу и мелибиозу.

5. Метилирование стахиозы с последующим гидролизом дает 2,3,4,6-тетра-O-метил-D-галактозу, 2,3,4-три-O-метил-D-глюкозу и 1,3,4,6-тетра-O-метил-D-фруктозу.

## Глава 12

### АМИНОКИСЛОТЫ И ПЕПТИДЫ

#### АМИНОКИСЛОТЫ (№ 12-1 — 12-62)

№ 12-1 — 12-15. Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся соединения:

№ 12-1 β-фенил-α-аланина с пятихлористым фосфором, серина с гидроксидом калия, глицина с избытком иодистого метила, окисления цистеина кислородом воздуха, разложения 4-аминогексановой кислоты при нагревании, восстановления β-аминопропионовой кислоты алюмогидридом лития;

№ 12-2 валина с п-нитрофенолом, окипролина с разбавленной серной кислотой, метилового эфира серина с азотистой кис-

лотой, изолейцина с пятихлористым фосфором, глицина с гидроксидом меди, β-фенил-α-аланина с изопропиловым спиртом (в прис. HCl);

№ 12-3 β-аланина с гидроксидом натрия, гиппуровой кислоты с хлористым тионилем, циклизации при нагревании метилового эфира α-аминовалериановой кислоты, дихлоргидрата лизина с азотнокислым серебром (1 : 2), щелочного гидролиза аспарагина, натриевой соли фенилаланина с 2,4-динитрофторбензолом;

№ 12-4 глицина с избытком бромистого этила, аспарагина с азотистой кислотой (1 : 2), хлоргидрата изолейцина с аммиаком, восстановления цистина цинком в соляной кислоте, α-аланина с формальдегидом, лейцина с бутиловым спиртом (в прис. HCl);

№ 12-5 серина с водным раствором аммиака, тирозина с метанолом (в прис. HCl), натриевой соли метионина с 2,4-динитрофторбензолом, циклизации при нагревании метилового эфира 4-амино-5-метилгексановой кислоты, валина с азотистой кислотой; декарбоксилирования орнитина;

№ 12-6 валина с метиловым спиртом (в прис. HCl), аспарагиновой кислоты с гидроксидом натрия (1 : 2), разложения 3-аминопентановой кислоты при нагревании, лейцина с избытком хлористого метила, натриевой соли пролина с хлористым ацетилем, лизина с азотистой кислотой (1 : 2);

№ 12-7 валина с третбутилоксикарбонилхлоридом, глицина с ангидридом трифторуксусной кислоты, аспарагиновой кислоты с азотистой кислотой, α-аланина с этиловым спиртом (в прис. HCl), изолейцина с формальдегидом, гидролиза дикетопиперазина при кипячении с HCl;

№ 12-8 лизина с раствором гидроксида натрия, этилового эфира α-аланина с азотистой кислотой, валина с избытком иодистого метила, 2,4-динитрофторбензола с изолейцином, циклизации ε-аминокапроновой кислоты при нагревании; окисления цистеина;

№ 12-9 метилового эфира метионина с п-толуолсульфохлоридом, α-аланина с бромистым нитрозилем, изолейцина с п-нитрофенолом, циклизации этилового эфира валина при нагревании, глицина с азотистой кислотой, α-фенил-β-аланина с пятихлористым фосфором;

№ 12-10 валина с соляной кислотой, серина с хлористым ацетилем, α-аланина с изобутиленом (в прис. минеральной кислоты); глутаминовой кислоты с гидроксидом калия (1 : 2), глицина с пропиловым спиртом (в прис. HCl), циклизации δ-аминовалериановой кислоты при нагревании;

№ 12-11 N-бензоилглицина (гиппуровой кислоты) с хлористым тионилем, валина с гидроксидом натрия, лизина с хлористым ацетилем (1 : 2), изолейцина с азотистой кислотой, глицина с формальдегидом, лейцина с 2,4-динитрофторбензолом;

№ 12-12 α-аланина с гидроксидом меди (II), валина с хлоран-

гидридом пропионовой кислоты, лизина с метанолом (в прис. HCl), N-ацетилпролина с пятихлористым фосфором, изолейцина с избытком йодистого метила;

№ 12-13 тирозина с азотистой кислотой, 2-аминобутановой кислоты с гидроксидом меди (II), глутаминовой кислоты с гидроксидом калия; декарбоксилирования триптофана, N-ацетилметионина с п-нитрофенолом, пролина с соляной кислотой;

№ 12-14 щелочного гидролиза глутамина, восстановления этилового эфира серина алюмогидридом лития, третбутилоксикарбонилхлорида с глицином, 2-аминопентановой кислоты с гидроксидом меди (II), разложения 3-аминогексановой кислоты при нагревании, γ-аминомасляной кислоты с азотистой кислотой;

№ 12-15 тирозина с хлористым водородом, метилового эфира серина с пятибромистым фосфором, метионина с азотистой кислотой, декарбоксилирования валина при нагревании с Ba(OH)<sub>2</sub>, восстановления метилового эфира β-фенил-α-аланина боргидридом натрия, лизина с ангидридом трифторуксусной кислоты (1 : 2).

№ 12-16. Сравните pH водных растворов валина, глутаминовой кислоты и лизина. В каких формах они существуют в зависимости от pH среды? Что такое изоэлектрическая точка аминокислоты? В чем сущность разделения аминокислот методом электрофореза?

№ 12-17. А. В сильнощелочном растворе аминокислота содержит две основные группы — NH<sub>2</sub> и COO<sup>-</sup>. Какая из них более основная? К какой группе будет предпочтительно присоединяться протон при прибавлении кислоты к раствору? Какое соединение образуется при этом?

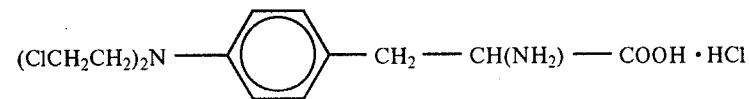
Б. В сильнокислом растворе аминокислота содержит две кислые группы — <sup>+</sup>NH<sub>3</sub> и COOH. Какая из них будет более кислой? Какая группа будет легче отдавать протон при прибавлении основания к раствору? Какое соединение при этом образуется?

В. Сравните pH водных растворов глицина, хлоргидрата глицина, метилового эфира глицина и хлоргидрата метилового эфира глицина.

№ 12-18. Объясните, почему сульфаниловая кислота растворяется в щелочах, но не растворяется в кислотах.

№ 12-19. При декарбоксилировании α-аминокислот образуются биогенные амины, выполняющие в организме важные биологические функции. Так, получающийся при декарбоксилировании гистидина гистамин, в частности, имеет отношение к аллергическим реакциям организма. Чем объясняется способность α-аминокислот декарбоксилироваться? В каких условиях протекает этот процесс?

№ 12-20. Противоопухолевый препарат сарколизин имеет формулу:

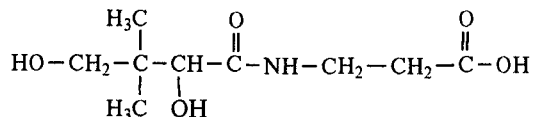


По какому атому азота образована соль с хлористым водородом?

Какое максимальное количество молей щелочи может вступить в реакцию с 1 моль сарколизина?

№ 12-21. Пантотеновая кислота (витамин В<sub>3</sub>) применяется при нарушении обменных процессов.

В водных растворах она устойчива лишь при pH 5,5—7,0. В щелочных или более кислых средах она подвергается гидролизу, особенно при нагревании. Какие продукты при этом образуются? Возможна ли пространственная изомерия (геометрическая, оптическая) для ее молекулы?



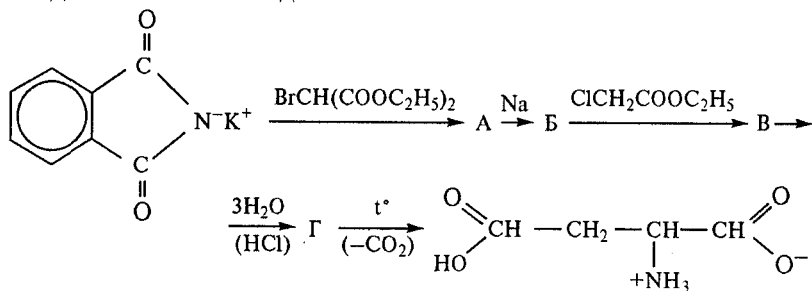
№ 12-22. Почему введение 2,4-динитрофенильного заместителя в аминогруппу α-аминокислоты позволяет легко выделить ее из смеси, содержащей незамещенные α-аминокислоты?

№ 12-23. При восстановлении окситоцина (см. № 12-80) происходит размыкание его циклической структуры; окисление на воздухе благоприятствует обратному процессу. Объясните это явление.

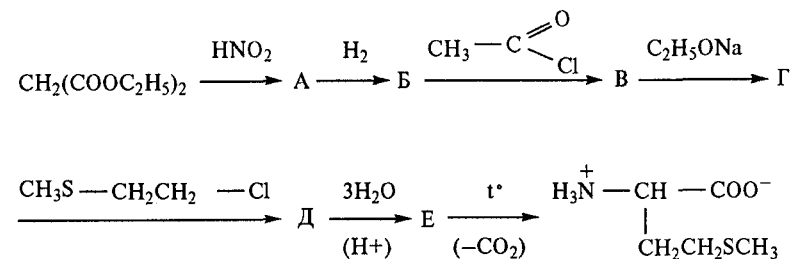
№ 12-24. Реакция первичных алифатических аминов с HNO<sub>2</sub> приводит к количественному выделению азота (метод определения азота по Ван Слайку). Какой объем азота (н. у.) выделится из 0,001 моль лейцина (а), лизина (б), пролина (в)? При действии HNO<sub>2</sub> на 6,35 мг природной α-аминокислоты (г) получено 1,12 мл N<sub>2</sub>. Какая это кислота?

№ 12-25. Какие аминокислоты имеют более одного хирального центра? Напишите проекционные формулы Э. Фишера для оптических изомеров таких аминокислот, которые имеют L-конфигурацию у α-углеродного атома. Какой тип изомеров изображается в каждом случае?

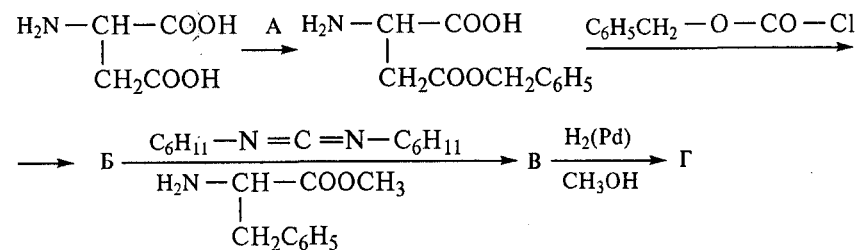
№ 12-26. Напишите схему синтеза аспарагиновой кислоты фталидмалоновым методом:



№ 12-27. Напишите схему синтеза метионина из малонового эфира:



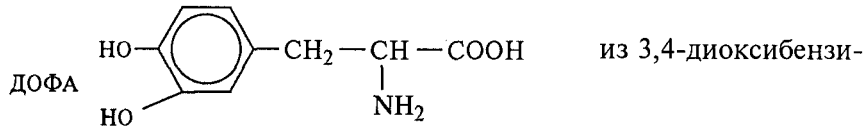
№ 12-28. Напишите схему промышленного производства метилового эфира L-аспарагил-L-фенилаланина (аспартама, заменителя сахара):



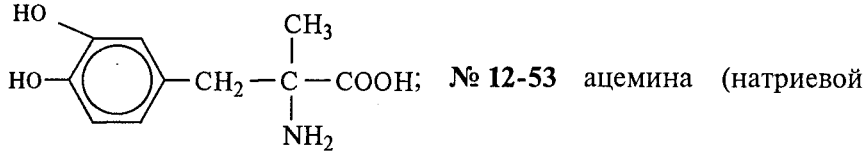
№ 12-29 — 12-57. Предложите схемы синтеза:

№ 12-29 α-аланина из α-бромпропионовой кислоты (по методу Габриэля), из ацетальдегида (по методу Штреккера), из малонового эфира, из пировиноградной (2-оксопропановой) кислоты; № 12-30 2-амино-3,3-диметилбутановой кислоты по методу Штреккера; № 12-31 2-амино-2-метилбутановой кислоты по методу Штреккера; № 12-32 биологически активного амина — фенамина (2-аминофенилпропана) декарбоксилированием соответствующей α-аминокислоты; № 12-33 γ-аминовалериановой кислоты из левулиновой (4-оксопентановой) кислоты; № 12-34 валина из изобутанола; № 12-35 α-аланина из бутанола-2; № 12-36 лизина из 1,4-дибромбутана; № 12-37 лейцина из изоамилового спирта; № 12-38 N-бензоилглицина (гиппуровой кислоты) из уксусной и бензойной кислот; № 12-39 β-фенил-α-аланина фталоимидомалоновым методом и через α-оксинитрил (по методу Штреккера); № 12-40 глицина из уксусной кислоты; № 12-41 3-аминобутановой и 3-амино-4-метилпентановой кислот по методу Родионова; № 12-42 изолейцина из оптически активного пентанола; № 12-43 серина из гликолевого альдегида по методу Штреккера; № 12-44 дикетопиперазина из этанола; № 12-45 лейцина, используя мало-

новый эфир; № 12-46 ω-аминокапроновой кислоты из циклогексанона; № 12-47 глутамина из глутаминовой кислоты; № 12-48 N-фенилглицина из нитробензола и уксусной кислоты; № 12-49



лового спирта; № 12-50 γ-аминомасляной кислоты из пропилена (аминалона, нормализующего нервные процессы); № 12-51 γ-аминомасляной кислоты из тетрагидрофурана; № 12-52 метилДОФА (допегита — лекарства от гипертонии) из 4-аллилпирокатехина



соли N-ацетил-ε-аминокапроновой кислоты) из циклогексанона и уксусной кислоты (используется для лечения ран, ожогов, закрытых переломов); № 12-54 валина из 2-оксоизовалериановой кислоты и наоборот; № 12-55 β-фенил-α-аланина из фенилпириновградной кислоты и наоборот; № 12-56 γ-бутиролактама из γ-бутиролактона; № 12-57 β-аминопропионовой кислоты из акролеина.

№ 12-58 — 12-61. Установите строение веществ:

№ 12-58 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N, обладает амфотерными свойствами, с HNO<sub>2</sub> выделяет азот, с этанолом дает C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, при нагревании — C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>;

№ 12-59 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N, амфотерное вещество, с метанолом дает C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>, при нагревании выделяет аммиак и образует кислоту C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>;

№ 12-60 C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, растворяется в кислотах и щелочах, с этанолом образует C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, при нагревании выделяет аммиак и дает соединение, которое окисляется в ацетон и щавелевую кислоту;

№ 12-61 бетаин C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, встречается в мелассе сахарной свеклы, не реагирует с NaOH, с HCl дает C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl, получают реакциями глицина с иодметаном или хлоруксусной кислоты с триметиламином.

№ 12-62. Охарактеризуйте отношение к нагреванию α-, β- и γ-аминокислот. Три изомерные аминокислоты А, Б и В (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N) при нагревании превращаются в А', Б', В'. Вещество А' — диизопропильное производное дикетопиперазина; образование продукта Б' сопровождается выделением газа, озонлиз Б' дает глиоксальную кислоту и пропаналь; вещество В' представляет собой γ-лактама (γ-метилпирролидон). Каково строение упомянутых выше веществ?

№ 12-63. Из *n* предметов можно составить *n* сочетаний при условии, что каждый из них встречается в любом сочетании только один раз. Так, из трех различных аминокислот можно составить 6 трипептидов, в которых каждая аминокислота встречается лишь один раз. Напишите сокращенные формулы всех 6 трипептидов, в состав которых входят аланин, валин и серин. Изобразите структурные формулы соединений, в которых аланин стоит вторым. Укажите N- и C-концевые аминокислоты.

№ 12-64. При полном гидролизе трипептида образовались две α-аминокислоты — глицин и аланин. Предложите варианты строения трипептида.

№ 12-65. Приведите строение глицилсерилгистидина, представляющего собой трипептидный участок инсулина. Укажите в нем пептидные связи, N- и C-концы.

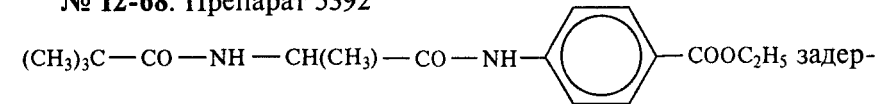
№ 12-66. Напишите структурную формулу трипептида глутатиона H—Glu—Cys—Gly—OH, играющего важную биологическую



роль (принимает участие в окислительно-восстановительных процессах живых организмов).

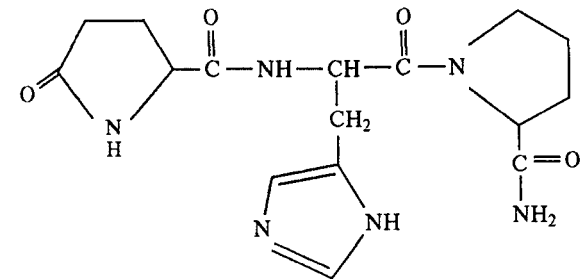
№ 12-67. Напишите структурную формулу пентапептида гастринна H—Gly—Trp—Met—Asp—Phe—NH<sub>2</sub>, обладающего практически полным биологическим действием гормона. (Гастрин — гормон желудочно-кишечного тракта, открыт в 1905 г.).

№ 12-68. Препарат 5392

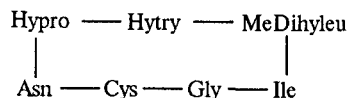


живает на ранних стадиях развитие красноклопа Purohocosoridae, вызывая атрофию ротового аппарата, что приводит к его гибели. Какие продукты образуются при полном гидролизе препарата 5392?

№ 12-69. Тиреолиберин (ТРГ) — природный пептид, содержащий всего три аминокислотных остатка.



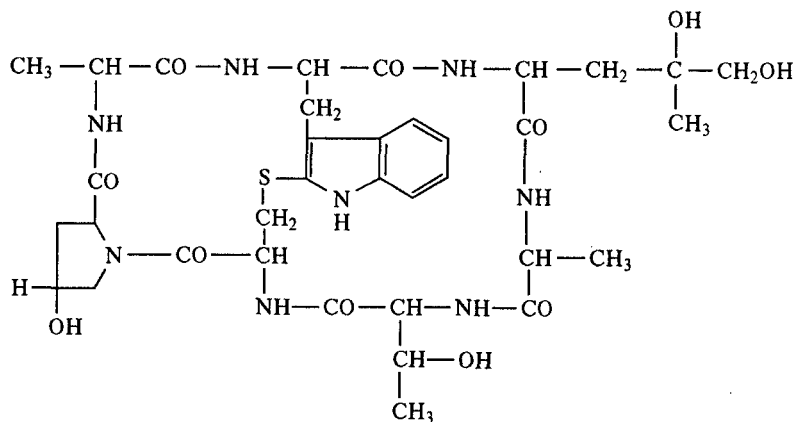




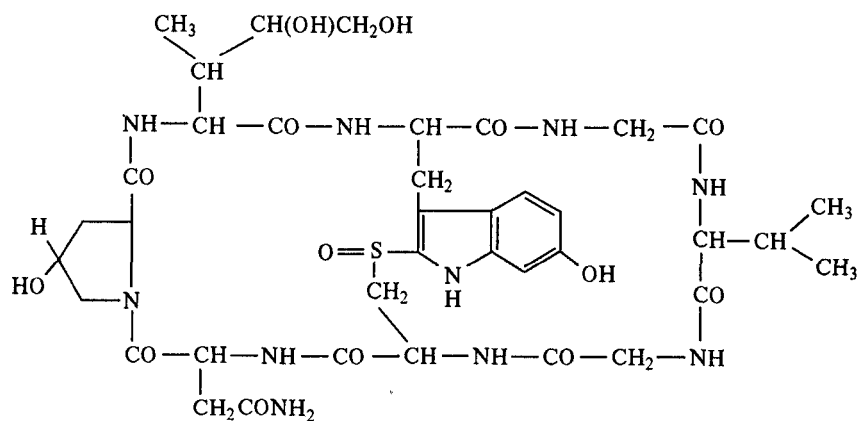
где Hypro — 3-оксипролин; Hytry — 6-окситриптофан; MeDihyleu — 3-метил-1,2-диоксилейцин.

Атом серы остатка цистеина образует связь с атомом углерода в положении 2 индольного кольца 6-окситриптофана. Напишите структурную формулу этого необычного пептида и сравните ее с приведенной в задаче № 12-89.

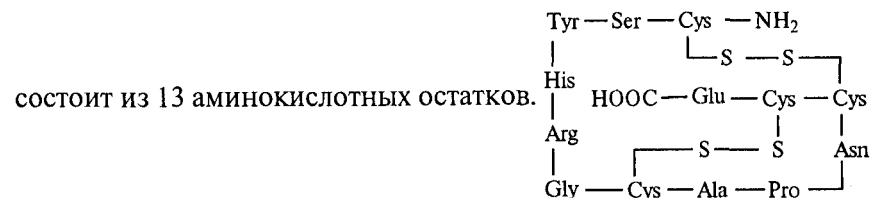
№ 12-88. Напишите продукты полного гидролиза фаллоидина (пептида из бледной поганки):



№ 12-89. Напишите продукты полного гидролиза α-аманитина (пептида из бледной поганки):

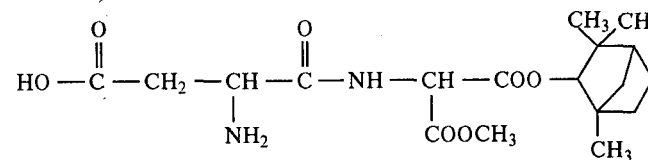


№ 12-90. Конокотоксин — нейротоксин из морского моллюска,



состоит из 13 аминокислотных остатков. Напишите полную структурную формулу этого яда. Укажите продукты полного гидролиза. Какие цветные реакции дает этот пептид?

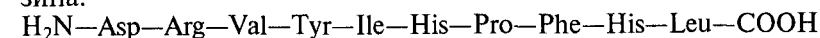
№ 12-91. Самым сладким из известных в настоящее время веществ является дипептид, состоящий из остатка L-аспарагиновой кислоты и остатка аминомалоновой кислоты, одна из карбоксильных групп которой входит в состав метилового эфира, другая — фенхилового эфира:



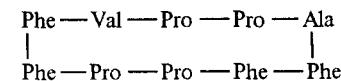
Соединение слаще сахара в 33 000 раз, для придания вкуса пищевым продуктам его добавляют в долях миллиграмма. Напишите схему полного гидролиза этого вещества при нагревании в кислой среде.

№ 12-92. Лекарственный препарат даларгин, назначаемый при язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, представляет собой гексапептид  $\text{H-Tyr-D-Ala-Gly-Phe-Leu-Arg-OH}$ . Напишите полную структурную формулу даларгина.

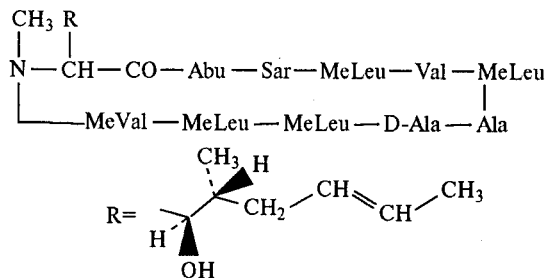
№ 12-93. Напишите структурную формулу гормона гипертензина:



№ 12-94. Гриб Amanita phalloides содержит циклодекапептид антаманид, который в ничтожных концентрациях (1 мг/кг) нейтрализует действие фаллоидина — главного токсического компонента бледной поганки. Напишите структурную формулу антаманда.



№ 12-95. Напишите структурную формулу антибиотика циклоспорина А:



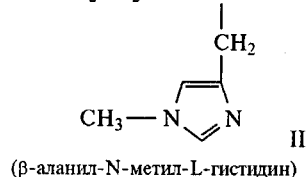
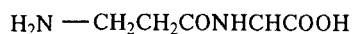
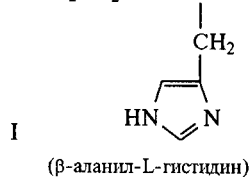
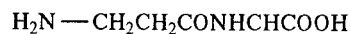
№ 12-96. Какие методы защиты функциональных групп аминокислот вы знаете? Используя метод ацилирования карбобензоксихлоридом  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OSOCl}$ , напишите схемы получения дипептидов, содержащих остатки глицина и  $\alpha$ -аланина.

№ 12-97. Осуществите синтез этилового эфира глицилвалина  $\text{H}-\text{Gly}-\text{Val}-\text{OC}_2\text{H}_5$ , используя свободные аминокислоты и другие реагенты.

№ 12-98. Используя методы защиты функциональных групп аминокислот, напишите схему синтеза глицилвалилфенилаланина.

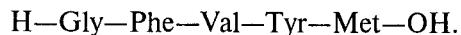
№ 12-99. Используя методы защиты функциональных групп аминокислот, синтезируйте трипептид  $\text{H}-\text{Ile}-\text{Gly}-\text{Val}-\text{OH}$ .

№ 12-100. В мышцах животных и человека содержатся дипептиды карнозин (I) и ансерин (II):



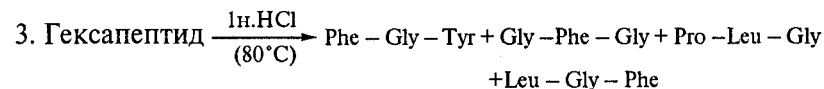
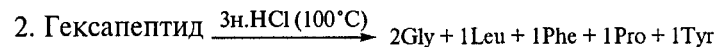
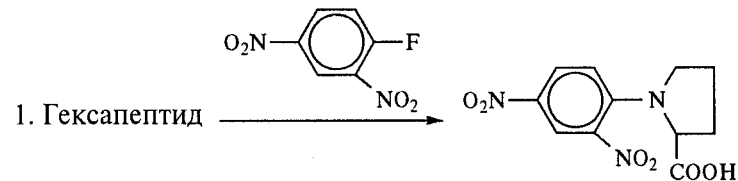
Приведите схемы синтезов этих дипептидов из соответствующих аминокислот.

№ 12-101. Какие цветные реакции характерны для пептидов и белков? Ответ проиллюстрируйте на примере пентапептида глицилфенилаланилвалилтирозилметионина



№ 12-102. На примере тетрапептида  $\text{H}-\text{Val}-\text{Phe}-\text{Gly}-\text{Ile}-\text{OH}$  покажите, какие существуют химические способы установления С- и N-концевых аминокислот?

№ 12-103. Определите последовательность аминокислот в гексапептиде по следующим результатам его превращений:

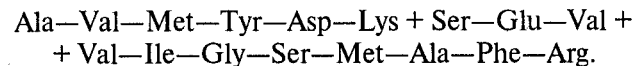


№ 12-104. В пептидном гидролизате обнаружено четыре аминокислоты в соотношении  $\text{Gly} : \text{Ala} : \text{Phe} : \text{Ser} = 2 : 1 : 1 : 3$ ; молекулярная масса пептида около 1500. Каков аминокислотный состав этого соединения?

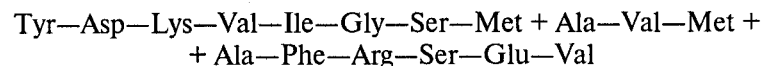
№ 12-105. Установите последовательность аминокислотных остатков в пептиде, содержащем  $\text{Cys} : \text{Gly} : \text{His} : \text{Leu} : \text{Ser} (1 : 1 : 2 : 2 : 1)$ , если его неполный гидролиз дает:  $\text{Cys}-\text{Gly}-\text{Ser} + \text{His}-\text{Leu}-\text{Cys} + \text{Ser}-\text{His}-\text{Leu}$ .

№ 12-106. Установите последовательность аминокислотных остатков в пептиде, содержащем  $\text{Asp}, \text{Glu}, \text{His}, \text{Phe}, \text{Val}$ , если частичный его гидролиз дает:  $\text{Val}-\text{Asp} + \text{Glu}-\text{His} + \text{Phe}-\text{Val} + \text{Asp}-\text{Glu}$ .

№ 12-107. Напишите полную аминокислотную последовательность в молекуле белка, если известно, что при действии на него трипсином гидролизуются связи  $\text{Lys}-\text{Val}$  и  $\text{Arg}-\text{Ser}$ , а при обработке бромцианом ( $\text{Br}-\text{CN}$ ) расщепляются связи  $\text{Met}-\text{Tyr}$  и  $\text{Met}-\text{Ala}$ . В первом случае образуются трипептические пептиды:

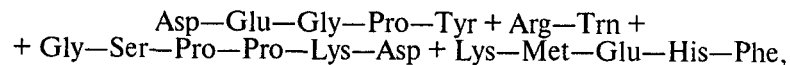


Во втором случае образуются бромциановые пептиды:

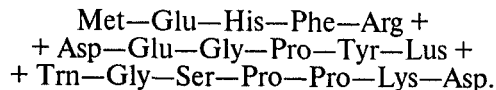


№ 12-108. Установите аминокислотную последовательность в  $\beta$ -меланофорстимулирующем гормоне, если известно, что в результате обработки его химотрипсином он распадается на

фрагменты



а при действии трипсином дает пептиды



№ 12-109. Частичный гидролиз наонапептида дает: Phe—Ser, Pro—Pro, Pro—Gly—Phe, Arg—Pro, Phe—Arg, Ser—Pro—Phe. Что это за пептид, если известно, что N- и C-концевой аминокислотой является аргинин?

## Раздел второй ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ

### ОБЩАЯ ЧАСТЬ

№ 1-1. Причины выделения органической химии в отдельную науку: многообразие органических веществ; различия свойств органических и неорганических соединений; способность атома С образовывать цепи; особенности протекания и проведения органических реакций.

Сравнение свойств органических и неорганических соединений:

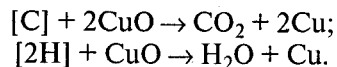
Органические вещества	Неорганические вещества
1. Низкие температуры плавления (кипения)	1. Высокие температуры плавления (кипения)
2. Низкая растворимость в воде; высокая растворимость в неполярных растворителях	2. Высокая растворимость в воде; низкая растворимость в неполярных растворителях
3. Горючи. Разлагаются при температуре более 300 °С	3. Негорючи
4. Растворы не проводят электрический ток	4. Растворы проводят электрический ток
5. Атомы в молекулах связаны ковалентными связями	5. Молекулы состоят из ионов
6. Характерны явления изомерии	6. Изомерия отсутствует
7. Реакции протекают медленно	7. Реакции протекают быстро

№ 1-2. Источники органических соединений: животные и растительные организмы и продукты их жизнедеятельности; нефть и природный газ; продукты сухой перегонки каменного угля (коксования); ферментация; синтез.

№ 1-3. Методы выделения и очистки: кристаллизация; сублимация; перегонка, ректификация, перегонка в вакууме, перегонка с водяным паром; экстракция растворителями; хроматография на колонке, тонко-слойная хроматография, распределительная хроматография на бумаге, газожидкостная хроматография; электрофорез и др. Методы контроля чистоты препарата: определение констант (температур кипения и плавления, показателя преломления и др.), спектроскопия (УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектры), хроматография.

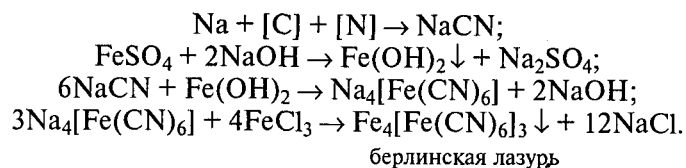
№ 1-4. Углерод, водород. При нагревании органического вещества с избытком порошка оксида меди в результате окислительной

деструкции углерод превращается в углекислый газ, а водород — в воду:

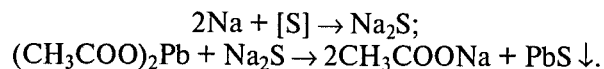


CO<sub>2</sub> идентифицируют по помутнению раствора Ba(OH)<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>O — по посинению бесцветного порошка безводного сульфата меди.

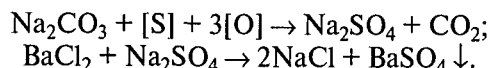
*Азот.* Проба Лассеня: а) вещество сплавляют с натрием; б) экстрагируют водой и кипятят с раствором сульфата железа (NaOH образуется при взаимодействии избытка натрия с водой); в) охлаждают; г) добавляют раствор хлорида железа и избыток соляной кислоты — образуется синий осадок берлинской лазури:



*Сера.* Вещество сплавляют с натрием; сульфид-анион открывают реакцией с ацетатом свинца — образуется черный осадок сульфида свинца:



Органическое вещество разрушают нагреванием со смесью нитрата калия и карбоната натрия. Сера окисляется до сульфат-аниона, который идентифицируют по образованию белого осадка сульфата бария, нерастворимого в кислотах:



*Галогены.* Вещество сплавляют с натрием; водный экстракт обрабатывают нитратом серебра — образуются осадки галогенидов серебра: хлорида (белый, растворяется в NH<sub>4</sub>OH), бромид (желтый, плохо растворяется в NH<sub>4</sub>OH), иодида (темно-желтый, нерастворим в NH<sub>4</sub>OH).

Проба Бейльштейна: медная проволока, смоченная органическим галогенидом, при внесении в бесцветное пламя горелки окрашивает его в сине-зеленый цвет.

№1-5 — 1-14. Элементный состав соединений:

Чтобы рассчитать элементный состав, сначала определяют массу (г) каждого элемента в 1 моль соединения. Затем вычисляют

содержание каждого элемента, используя формулу

$$(A) = \frac{m(A)}{M} \cdot 100\%.$$

№ 1-5 76,6 % C, 6,38 % H, 17,02 % O; № 1-6 40,0 % C, 6,7 % H, 53,3 % O; № 1-7 45,9 % C, 8,9 % H, 45,2 % Cl; № 1-8 54,6 % C, 9,1 % H, 36,3 % O; № 1-9 40,0 % C, 6,7 % H, 53,3 % O; № 1-10 32,0 % C; 6,7 % H, 18,7 % N, 42,6 % O; № 1-11 12,8 % C, 1,8 % H, 85,4 % Br; № 1-12 41,8 % C, 4,7 % H, 18,6 % O, 18,6 % S, 16,3 % N; № 1-13 20,0 % C, 6,7 % H, 26,6 % O, 46,7 % N; № 1-14 55,6 % C, 6,2 % H, 10,8 % O, 27,4 % Cl.

№ 1-15 — 1-34. Известно процентное содержание элементов в соединении: 52,1 % C, 13,1 % H и 34,8 % O. Это — соотношение масс. Чтобы найти количество атомов каждого элемента в молекуле, надо процентное содержание его разделить на соответствующую атомную массу:

$$C = \frac{52,1}{12,01} = 4,34; \quad H = \frac{13,1}{1,008} = 13,0; \quad O = \frac{34,8}{16,0} = 2,17.$$

Итак, в рассматриваемом соединении на 2,17 атома кислорода приходится 4,34 атома углерода и 13,0 атомов водорода. Так как в молекуле может содержаться только целое число атомов, все полученные числа нужно разделить на наименьшее из них:

$$C = \frac{4,34}{2,17} = 2,0; \quad H = \frac{13,0}{2,17} = 6,0; \quad O = \frac{2,17}{2,17} = 1,0.$$

Таким образом, в молекуле вещества на 1 атом O приходится 6 атомов H и 2 атома C, т. е. общая формула соединения соответствует (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>n</sub>. Для установления истинной молекулярной брутто-формулы необходимо знать молекулярную массу (M) вещества, т. е. определить число n. M = 2d<sub>H</sub> = 2 × 23 = 46 (d<sub>H</sub> — плотность паров по водороду). Сравнивая общую формулу соединения и значение M, получаем молекулярную брутто-формулу вещества — C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, т. е. этиловый спирт или диметиловый эфир (№ 1-15).

Для установления структурной формулы соединения на основании брутто-формулы нужны дополнительные данные: спектральные характеристики или знание химических свойств.

№ 1-16 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; № 1-17 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>; № 1-18 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCl; № 1-19 C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N; № 1-20 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>; № 1-21 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>; № 1-22 CH<sub>2</sub>O; № 1-23 CH<sub>4</sub>NO; № 1-24 C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O; № 1-25 C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>; № 1-26 C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; № 1-27 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>; № 1-28 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>; № 1-29 C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; № 1-30 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O; № 1-31 C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; № 1-32 C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N; № 1-33 C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>; № 1-34 C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Sn.

№ 1-35 186 г/моль. № 1-36: а) 69,6 % Cl; б) 70,4 % Cl; в) 2,48 г AgCl; г) 2,65 г AgCl; д) 2,75 г AgCl. № 1-38 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br.

№ 1-39 — 1-61. Процентное содержание C и H в органических

соединениях рассчитывают по следующей схеме:

навеска вещества —  $P$ , г;

количество образовавшейся воды —  $X$ , г;

количество образовавшегося  $\text{CO}_2$  —  $Y$ , г.

В 18 г (1 г-моль)  $\text{H}_2\text{O}$  содержится 2 г (2 г-атом) водорода;

в  $X$  г  $\text{H}_2\text{O}$  будет  $\frac{2}{18} \cdot X$  г водорода;

в 44 г (1 г-моль)  $\text{CO}_2$  содержится 12 г (1 г-атом) углерода;

в  $Y$  г  $\text{CO}_2$  будет  $\frac{12}{44} \cdot Y$  г углерода.

Таким образом, данное органическое соединение содержит:

$$\text{H} = \frac{2X}{18} \cdot \frac{100\%}{P}; \quad \text{C} = \frac{12Y}{44} \cdot \frac{100\%}{P}.$$

№ 1-39 54,54 % С; 9,09 % Н; № 1-40 52,17 % С, 13,04 % Н, содержание кислорода определяется по разности  $100 - (52,17 + 9,09) = 38,76\%$ ; № 1-41 25 % С, 1,66 % Н, 73,34 % О; № 1-42 19,90 % С, 6,66 % Н, 73,45 % О; № 1-43 93,7 % С, 6,3 % Н; № 1-44 62,0 % С, 10,3 % Н, 27,7 % О; № 1-45 в 233 г (1 г-моль)  $\text{BaSO}_4$  содержится 32 г (1 г-атом) серы, в 0,5825 г  $\text{BaSO}_4$  —  $\frac{32}{233} \cdot 0,5825$  г серы. Это количество серы присутствует в 0,2175 г вещества. Таким образом, в соединении содержится

$$\frac{32 \cdot 0,5825}{233} \cdot \frac{100}{0,2175} = 36,78\% \text{ серы}; \quad \text{№ 1-46 } 20,24\% \text{ S};$$

№ 1-47 42,28 % S; № 1-48 18,52 % S; № 1-49 в 235 г (1 г-моль) содержится 127 г (1 г-атом) иода. В этом случае 0,197 г вещества дает 0,3525 г  $\text{AgI}$ , который содержит  $\frac{0,3525 \cdot 127}{235}$  г иода. Содержание

иода в веществе составит  $\frac{0,3525 \cdot 127}{235} \cdot \frac{100}{0,197} = 96,70\%$ ; № 1-50 50,92 % Br; № 1-51 57,97 % Br; № 1-52 объем азота =

$$= \frac{V \cdot P}{r + 273} \cdot \frac{273}{760} = \frac{20,7 \cdot 760}{15 + 273} \cdot \frac{273}{760} = 19,62 \text{ мл}; \quad \text{масса } 19,62 \text{ мл азота} =$$

$$= \frac{28}{22400} \cdot 19,62 \text{ г}; \quad \text{содержание азота в веществе:}$$

$\frac{28}{22400} \cdot 19,62 \cdot \frac{100}{0,2} = 12,26\%$ . № 1-53 93,65 % С, 6,35 % Н,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ; № 1-54 59,02 % С, 10,36 % Н, 30,62 % О,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ ; № 1-55 эмпирическая формула  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_6$  (этан); № 1-56  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ ; № 1-57 64 % С, 4,5 % Н, 31,5 % Cl,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  (хлорбензол); № 1-58 39,05 % С, 9,25 % Н,

51,70 % О,  $\text{CH}_3\text{O}$ ; № 1-59  $\frac{1,251}{1,00 \text{ л}} = \frac{M}{22,4 \text{ л}}$ ;  $M = 28,02$ . Чтобы определить эмпирическую формулу, нужно вычислить количество угле-

рода в 3,926 г  $\text{CO}_2$  и количество водорода в 1,608 г воды:

$$\text{C} = \frac{3,926 \cdot 12,01}{44} = 1,071 \text{ г}, \quad \text{H} = \frac{1,608 \cdot 2,016}{18,016} = 0,179 \text{ г}.$$

Поскольку количества С (1,071 г) и Н (0,179 г) в сумме равны навеске образца (1,250 г), следует вывод об отсутствии других элементов в веществе, т. е. это углеводород. Определяем соотношение С : Н в молекуле:

$$\text{C} = \frac{1,071}{12,01} = 0,0892, \quad \frac{0,0892}{0,0892} = 1;$$

$$\text{H} = \frac{0,179}{1,008} = 0,178, \quad \frac{0,178}{0,0892} = 2.$$

Эмпирическая формула —  $(\text{CH}_2)_n$ , молекулярная брутто-формула ( $M = 28$ ) —  $\text{C}_2\text{H}_4$  (этилен).

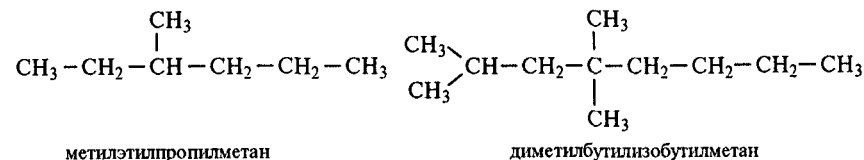
№ 1-60  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ; № 1-61 77,38 % С, 7,61 % Н, 14,77 % N,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ .

## НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (№ 1-62 — 1-165)

### Рациональная номенклатура

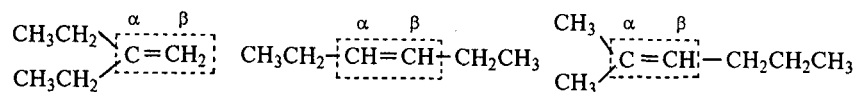
Используется для наименования сравнительно простых соединений. В основе рационального названия лежит тривиальное название более простого соединения либо название класса веществ. Допускается существование нескольких названий для одного соединения.

*Алканы* рассматриваются как замещенные метана, т. е. как соединения, полученные заменой атомов водорода в метане на радикалы. При построении названия перед словом «метан» перечисляются по старшинству (в порядке увеличивающегося числа углеродных атомов и степени разветвленности) названия радикалов, связанных с центральным углеродным атомом. При наличии одинаковых радикалов используются умножающие приставки (ди-, три-, тетра-):



*Алкены (алкины)* — замещенные этилена (ацетилен). Расположение радикалов у двух С-атомов замещенного этилена может быть симметричным (оба радикала связаны с разными атомами

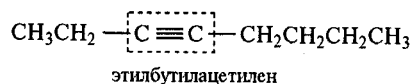
углерода) и несимметричным (оба радикала связаны с одним атомом углерода). Положения радикалов указывают, обозначая С-атомы остатка этилена как «α» и «β».



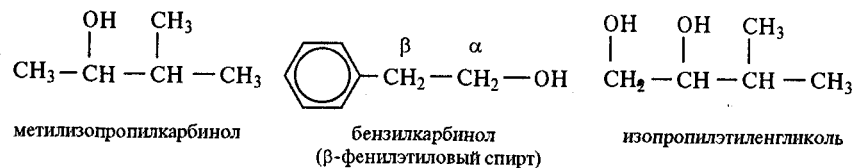
несимм.-диэтилэтилен  
(α,α-диэтилэтилен)

симм.-диэтилэтилен  
(α,β-диэтилэтилен)

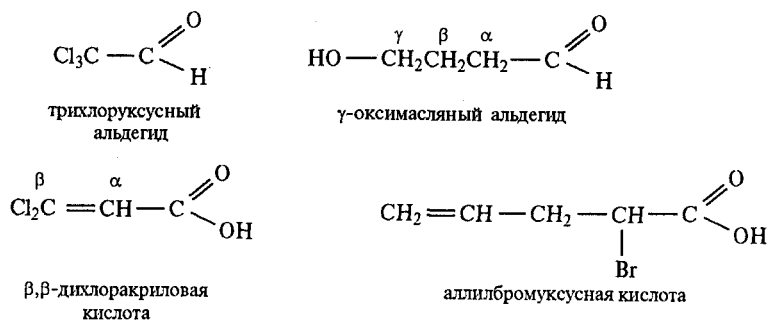
α,α-диметил-β-пропилэтилен



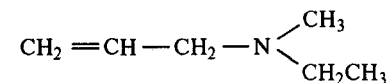
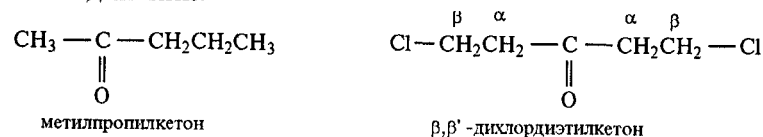
**Спирты.** Правила перечисления радикалов те же, что и для углеводородов. В некоторых случаях за основу берут название другого спирта:



**Альдегиды и карбоновые кислоты.** Основой названия могут быть уксусный альдегид и уксусная кислота либо тривиальные названия других альдегидов и кислот.



**Кетоны и амины.** Основой названия является наименование класса соединений:



метилэтилаллиламин

## Номенклатура IUPAC

### Алифатические соединения:

1. За основу названия вещества принимается наименование предельного углеводорода, которому в данном соединении соответствует самая длинная цепь углеродных атомов; остальные части углеродного скелета рассматриваются как заместители.

2. Если в соединении две цепи одинаковой длины, то предпочитают содержащую максимальное число заместителей.

3. При наличии функциональной группы главную цепь выбирают так, чтобы она обязательно включала эту группу.

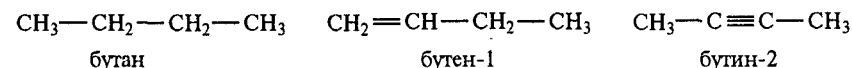
4. Тип заместителя обозначается приставкой или суффиксом. Положение каждого заместителя или функциональной группы обозначается номером; номер ставится перед приставкой, но после суффикса и отделяется дефисом.

5. При наличии нескольких одинаковых заместителей используются умножающие приставки (ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и др.).

6. Предпочтение в нумерации цепи всегда отдается функциональной группе. Минимальный номер должны иметь: а) главная функциональная группа; б) двойная или тройная связь; в) при наличии заместителей, обозначаемых приставками, преимущество имеют алкильные группы (начиная с наиболее простой).

7. Только приставками обозначаются: а) алкильная группа; б) галогены; в) аминогруппа; г) алкоксигруппа; д) нитрогруппа.

8. Только суффиксами обозначаются кратные связи: а) при наличии двойной связи в названии соответствующего алкана «ан» заменяется на «ен»; б) при наличии тройной связи — на «ин»:



9. Заместители обозначаются как суффиксами, так и приставками. Суффиксом обозначается главная функция, а остальные — приставками (см. таблицу).

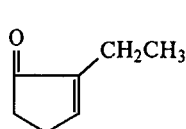
Функциональная группа	Название группы	
	в приставке	в суффиксе
-OH	окси-(гидрокси-)	-ол
-C(=O)-	оксо	-он

Функциональная группа	Название группы	
	в приставке	в суффиксе
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---(C)} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	оксо-	-аль
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	формил-	—
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---(C)} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	—	-овая кислота
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	карбокси-	-карбоновая кислота

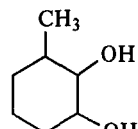
10. Порядок перечисления приставок: а) фтор-, хлор-, бром-, иод-; б) amino-, окси, меркапто-, оксо-, нитро-, сульфо-; в) алкильные группы, которые располагаются меньшей перед большей, содержащая прямую цепь перед разветвленной.

11. Порядок перечисления суффиксов: «-ен», «-ин» и т. д.

Моноциклические соединения соответствуют рассмотренным выше правилам для алифатических соединений, но в качестве основы названия выбирается углеводород циклической структуры; к основе добавляется дополнительно приставка «цикло»:



2-этилциклопентен-2-он-1

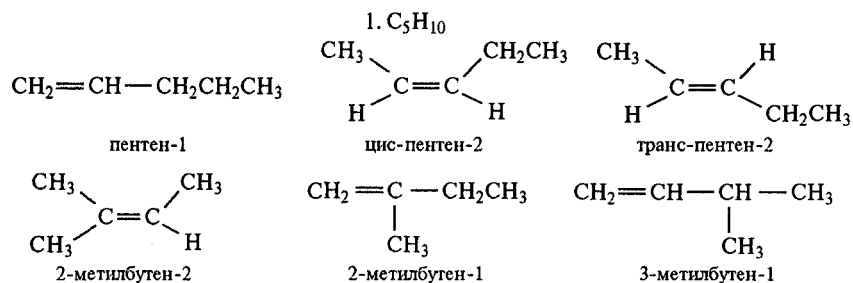


3-метилциклогександиол-1,2

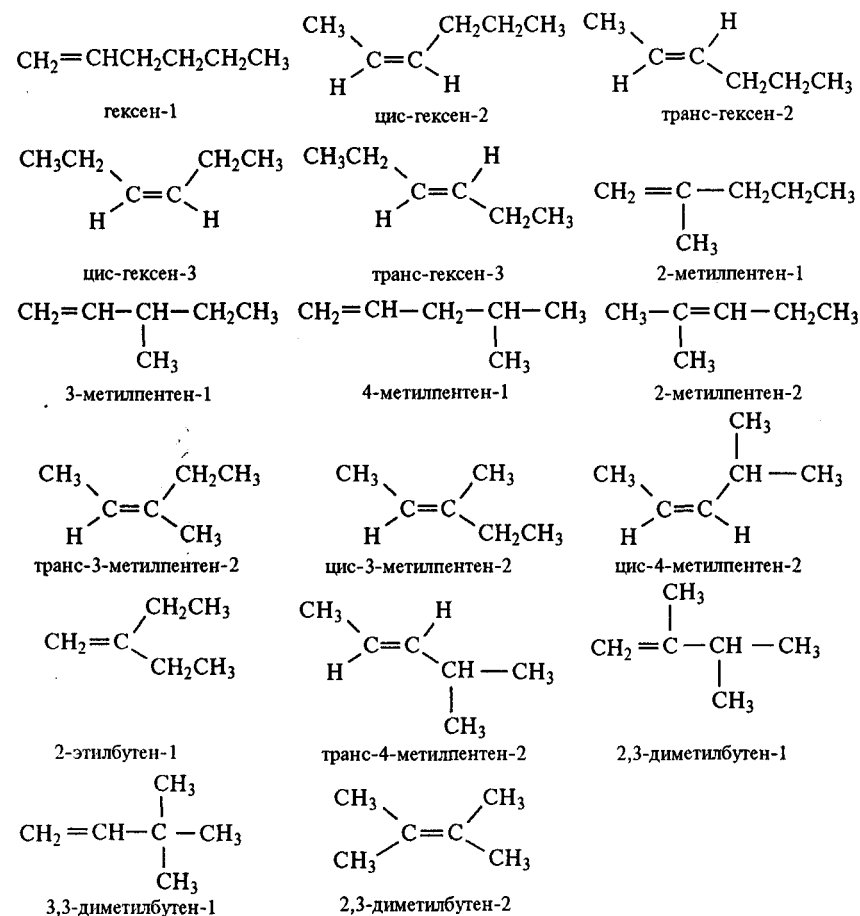
**Изомерия. Конформационный анализ (№ 1-167 — 1-199)**

**№ 1-167**

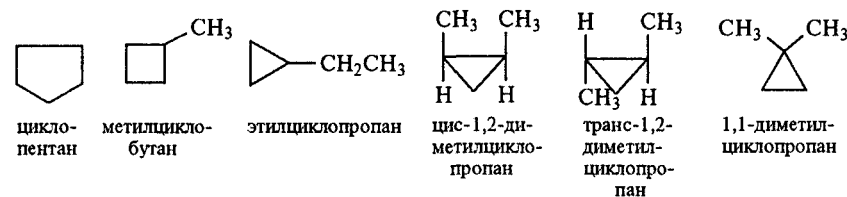
**1. C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>**



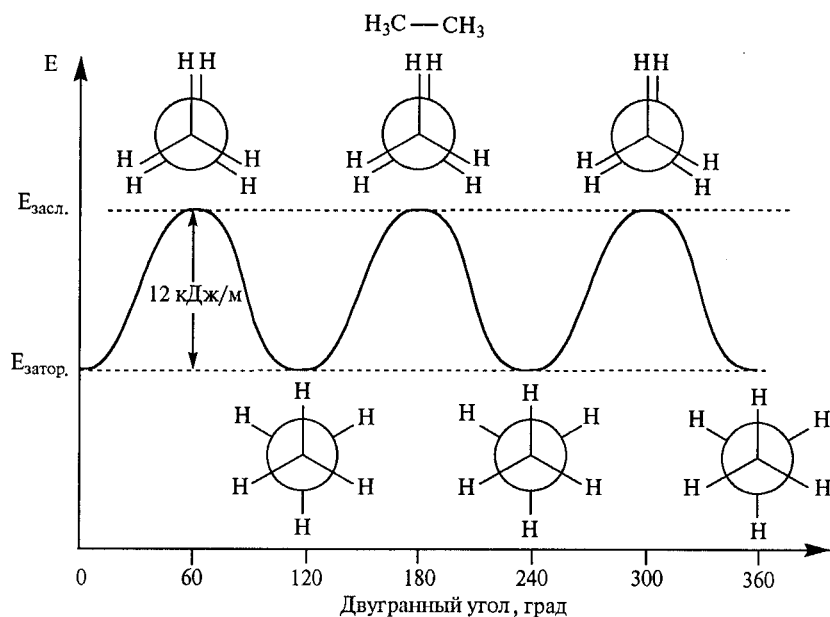
**2. C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>**



**№ 1-168**

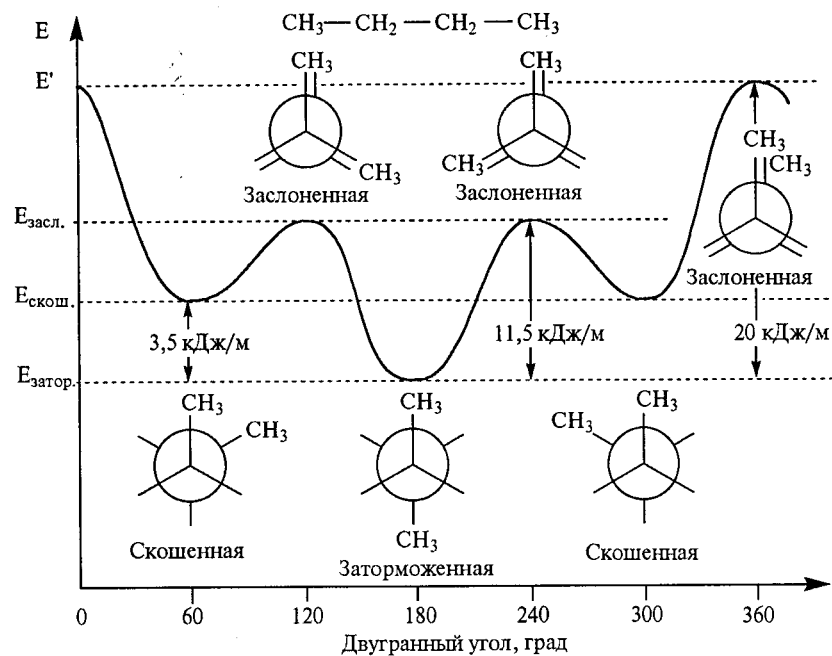


№ 1-169. Поскольку атомы углерода, связанные одинарной  $\sigma$ -связью, могут свободно вращаться относительно друг друга, для молекулы этана ( $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ ) возможно бесконечное число различных расположений атомов водорода в пространстве. Эти незакрепленные, постоянно меняющиеся расположения атомов в пространстве называются *конформациями*. Их изображают проекциями Ньюмена. Конформации отличаются потенциальной энергией ( $E$ ), так как атомы H и связи C—H отталкиваются тем сильнее, чем ближе они находятся друг к другу. Из бесконечного числа конформаций выделяют две предельные: обладающую максимальной энергией, когда атомы H при различных атомах C наиболее приближены друг к другу — *заслоненную конформацию*, и обладающую минимальной энергией — *заторможенную конформацию*, в которой эти атомы максимально удалены. Эта разница ( $\sim 12$  кДж/моль) достаточно велика, чтобы утверждать, что в данный момент времени абсолютное большинство молекул этана находятся в заторможенной конформации; вместе с тем эта величина слишком мала, чтобы препятствовать вращению одной метильной группы относительно другой. В более сложных органических молекулах возможна большая разница энергий конформаций, и тогда вращение относительно одинарной связи может быть затруднено и даже отсутствовать вообще.



№ 1-170. Для конформаций пропана энергетическая кривая имеет форму правильной синусоиды.

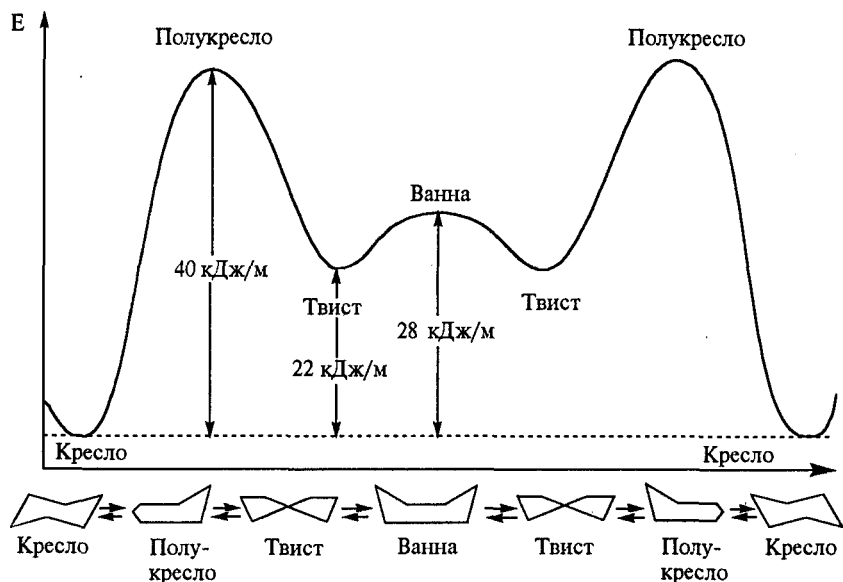
№ 1-171. Молекула бутана может иметь больше разнообразных конформаций. Наибольшую разность энергий имеют конформации, возникающие при вращении относительно друг друга 2-го и 3-го атомов углерода. Метильные группы значительно сильнее отталкиваются друг от друга, чем атомы водорода, поэтому разность энергий между заслоненной и заторможенной конформациями больше, чем у этана, и достигает 20 кДж/моль. Этой разности также недостаточно для того, чтобы препятствовать вращению относительно одинарной связи. Из промежуточных конформаций выделяют *скошенную*, когда метильные группы удалены друг от друга, но находятся ближе, чем в заторможенной конформации.



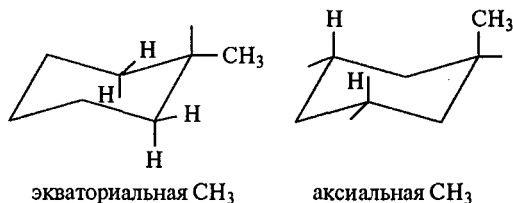
№ 1-172. Энергетическая кривая конформеров этаноламина (коллагина)  $\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$  имеет такой же вид, как и кривая конформеров бутана (при вращении молекулы по связи  $\text{C}^2\text{—C}^3$ ), отличаясь величиной  $\Delta E$ .

№ 1-176. Если водород в молекуле циклогексана заменить на атом или группу большего размера, то наблюдается перекрытие атомов. Оно наиболее сильно для атомов, связанных с кольцом

три аксиальных связи и находящихся на одной стороне молекулы (1,3-диаксиальное взаимодействие). За исключением водорода, все остальные экваториальные атомы находятся в менее стесненном положении, чем аксиальные. При оценке устойчивости различных конформаций метилциклогексана особое внимание уделяют  $\text{CH}_3$ -группе, поскольку она самый большой заместитель в кольце, наиболее чувствительный к пространственному сближению групп.

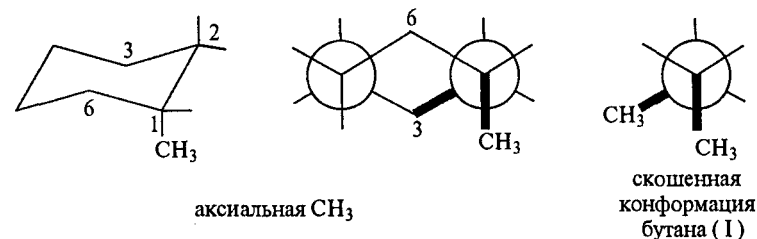


Возможны две кресловидные конформации метилциклогексана (см. диаграмму), в одной из которых  $\text{CH}_3$ -группа находится в экваториальном положении, а в другой — в аксиальном.

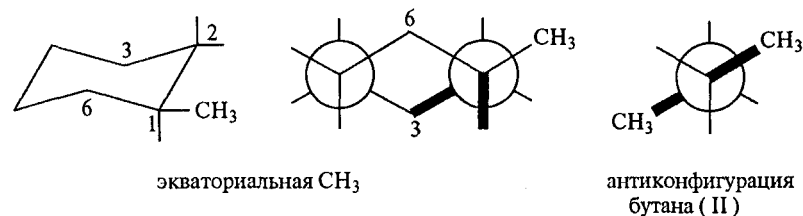


Из рисунка видно, что два аксиальных атома (при  $\text{C}^3$  и  $\text{C}^5$ ) ближе находятся к аксиальной метильной группе, чем любые из атомов водорода к экваториальной  $\text{CH}_3$ -группе. Экваториальная конформация будет более устойчивой.

Рассмотрим модель конформации метилциклогексана с аксиальной  $\text{CH}_3$ -группой. Если держать эту модель так, чтобы можно было рассмотреть ее вдоль связи  $\text{C}^1-\text{C}^2$ , то мы увидим картину, изображенную с помощью проекции Ньюмена:

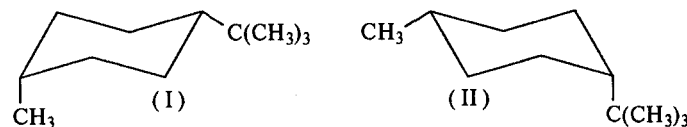


Метильная группа и атом  $\text{C}^3$ -кольца находятся в таком же взаимном расположении, как две метильные группы в скошенной конформации бутана. Если теперь взглянуть вдоль связи  $\text{C}^1-\text{C}^6$ , то расположение атомов будет совершенно таким же, но место  $\text{C}^3$  будет занимать  $\text{C}^5$ . Теперь возьмем модель конформации с экваториальной  $\text{CH}_3$ -группой. Если смотреть на молекулу вдоль связи  $\text{C}^1-\text{C}^2$ , то увидим



В этом случае метильная группа и атом  $\text{C}^3$ -кольца находятся в таком же взаимном расположении, как две метильные группы бутана в антизагороженной конформации. Если же взглянуть вдоль связи  $\text{C}^1-\text{C}^6$ , то метильная группа и атом  $\text{C}^5$  будут также в антиконфигурации. Конфигурация II энергетически выгоднее, чем конфигурация I. Таким образом, наиболее устойчивы конформации кресла, в которых большая группа (в данном случае  $\text{CH}_3$ ) находится в экваториальном положении.

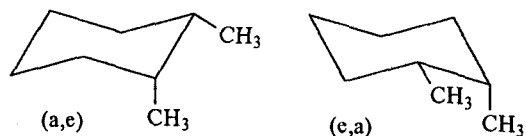
№ 1-177.



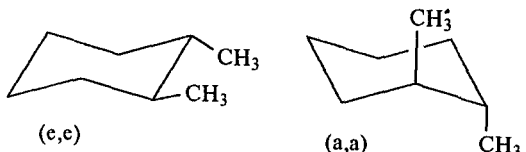
Конформации I и II неэквивалентны: в I метильная группа акси-

альная, а третбутильная — экваториальная; в II — наоборот. Третбутильная группа больше метильной; конформация I более стабильная, так как третбутильная группа является экваториальной и преобладает в равновесной смеси конформеров.

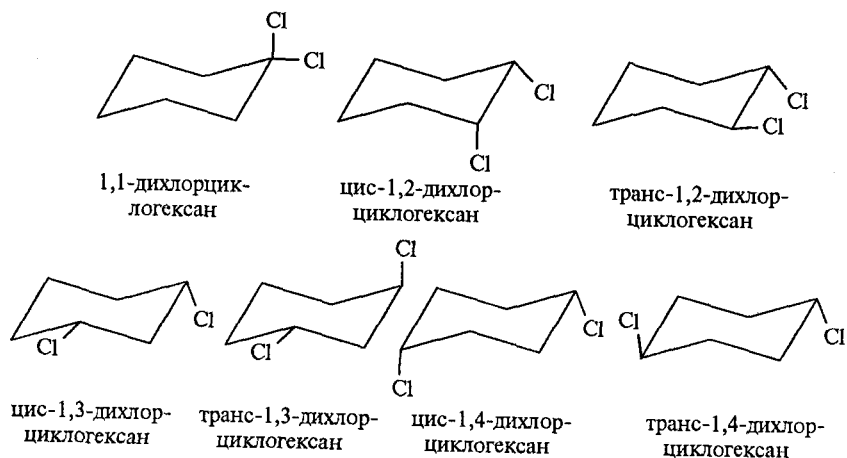
№ 1-178. Конформации цис-1,2-диметилциклогексана эквивалентны: (а, е) и (е, а).



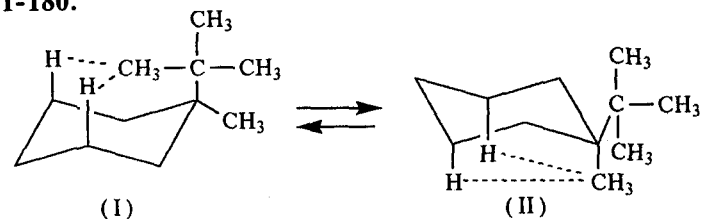
Конформации транс-1,2-диметилциклогексана неэквивалентны: (е, е) и (а, а), причем (е, е)-конформация более стабильная и преобладает.



№ 1-179.



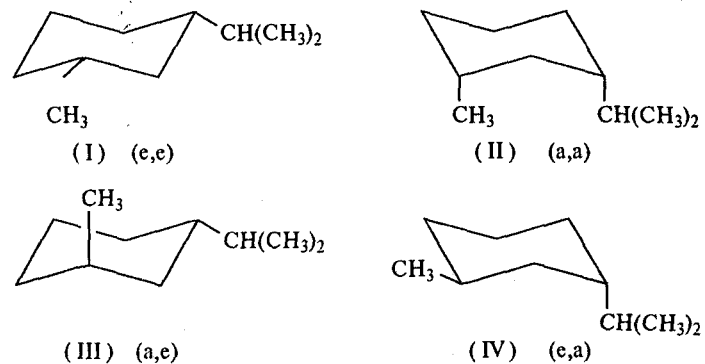
№ 1-180.



Конформация I менее стабильна, так как 1,3-диаксиальные взаимодействия с большой третбутильной группой вызывают значительное отталкивание.

Конформация II более стабильна, так как 1,3-диаксиальные взаимодействия с небольшой  $\text{CH}_3$ -группой характеризуются меньшим отталкиванием.

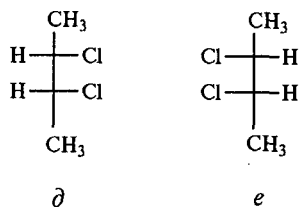
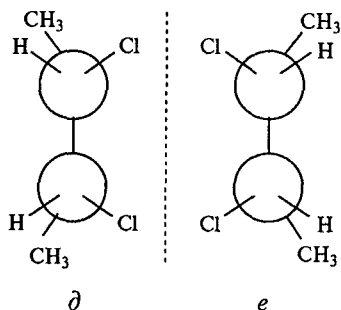
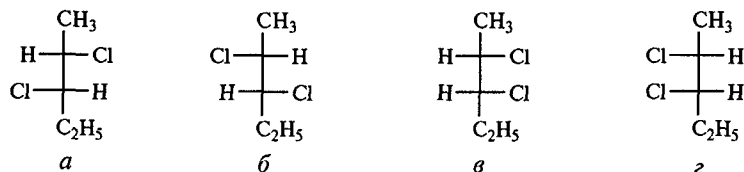
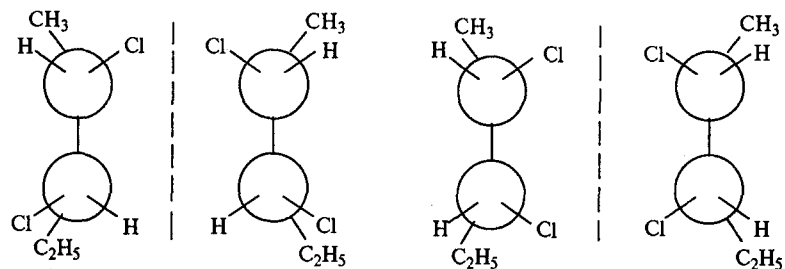
№ 1-181.



I и II — конформации цис-, III и IV — конформации транс-1-изопропил-3-метилциклогексана. I более стабильна, чем II, так как в I оба заместителя экваториальны. III более стабильна, чем IV, так как в III большая группа (изопропильная) экваториальна.

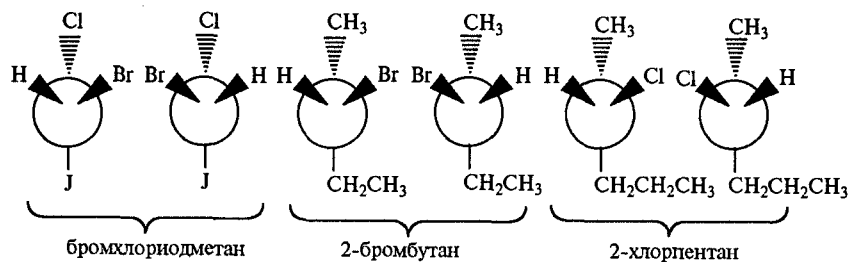
№ 1-183. *Асимметрический атом углерода* — углеродный атом, связанный с четырьмя различными заместителями. *Оптически активная (хиральная) молекула* — молекула, которая не может быть совмещена со своим зеркальным отображением; всегда содержит асимметрические С-атомы. *Энантимеры* — оптические изомеры, являющиеся зеркальными отображениями друг друга; вращают плоскость поляризованного света в противоположные стороны. *Диастереоизомеры* — оптические изомеры, не являющиеся зеркальными отображениями. *Рацемическая смесь* содержит равное количество энантимеров; оптически неактивна. *Мезосоединения* содержат более одного асимметрического атома углерода и имеют плоскость симметрии, разделяющую молекулу на две половины,

являющиеся зеркальными отображениями друг друга; оптически неактивны.

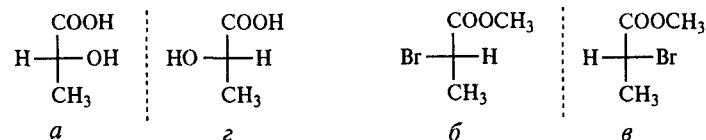


(*a*) и (*б*), (*в*) и (*г*) — энантиомеры несовместимы; (*a*) и (*в*), (*a*) и (*г*), (*б*) и (*в*), (*б*) и (*г*) — диастереоизомеры — несовместимы; (*д*) и (*е*) — мезоформы — совместимы.

1-Хлорпропан, 1-хлор-2-метилпропан, 2-хлор-2-метилпропан, 1-хлорпентан и 3-хлорпентан оптически неактивны, так как не содержат асимметрического атома углерода.



№ 1-184. Для получения проекции Фишера формулу ориентируют так, чтобы асимметрический атом углерода находился в плоскости чертежа. Затем углеродную цепь располагают за плоскость чертежа, причем вверху должен находиться атом углерода, имеющий первый номер при названии соединения по номенклатуре IUPAC. Мысленно молекулу сплющивают и получают проекционную формулу:

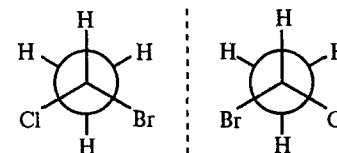


№ 1-185. Число оптических изомеров равно  $2^n$ , где  $n$  — число асимметрических атомов углерода.

№ 1-187: (*а*) — энантиомеры; (*б*) — одно и то же вещество; (*a*) — диастереоизомеры; (*з*) — структурные изомеры.

№ 1-188. (*а*) — идентичны; (*б*) — энантиомеры; (*в*) — идентичны; (*з*) — энантиомеры.

№ 1-189. 1-хлор-1-бромэтан существует в виде двух энантиомеров, так как его молекула хиральна. Энантиомеры отличаются друг от друга конфигурацией асимметрического атома углерода. В то же время каждый энантиомер может находиться в различных конформациях. Ниже приведены заторможенные конформации:



Для 1-бром-2-хлорпропанов даны проекции Ньюмена: (*a*) и (*б*) — конформации одного энантиомера; (*в*) и (*г*) — конформации другого энантиомера.

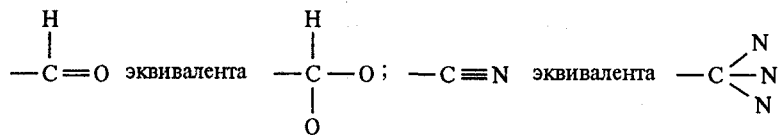
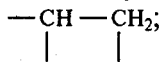
№ 1-190. В основу R, S-системы обозначения конфигурации положен принцип старшинства заместителей, окружающих центр хиральности, который определяется следующими правилами.

1. Если с хиральным центром (асимметрическим атомом углерода) связаны четыре различных атома, то старшим является атом с большим атомным номером ( $I > Br > Cl > S > P > F > N > C > H$ ).

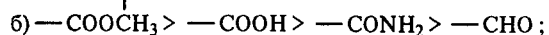
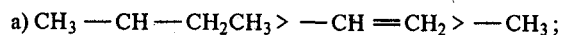
2. Если старшинство групп нельзя определить с помощью правила 1, то необходимо провести аналогичное сравнение следующих атомов в группе:

- $-CH_2Cl > -CH_2OH > -CH_2CH_3$ ;
- $-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2CH_3 > -CH_3$ ;
- $CH_3-O-CH-CH_2CH_3 > H-O-CH-CH_2CH_3$ .

3. Если группа содержит двойную (тройную) связь, то ее атомы следует удвоить (утроить). Так,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  эквивалентна

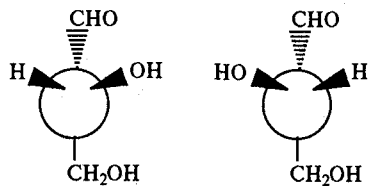


Отсюда



4. Старшинство изотопов убывает с уменьшением их массы ( $T > D > H$ ). При обозначении конфигурации по R, S-системе рассматривается непосредственно модель хиральной молекулы, которую располагают таким образом, чтобы младший заместитель, т. е. атом водорода, был удален от глаза наблюдателя. Если падение старшинства остальных заместителей происходит по ходу часовой стрелки, то соединению приписывают R-конфигурацию, если против — S-конфигурацию.

№ 1-191.



R-глицериновый альдегид    S-глицериновый альдегид

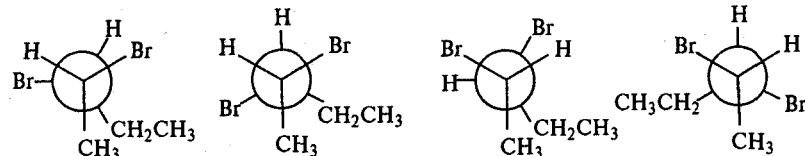
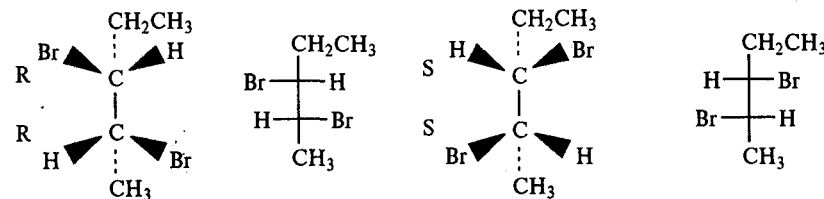
№ 1-192: а) D-2-нитробутан; S-2-нитробутан; г) L-2-хлор-3-метилбутан; (R)-2-хлор-3-метилбутан.

№ 1-193: а) — R; б) — R; в) — R.

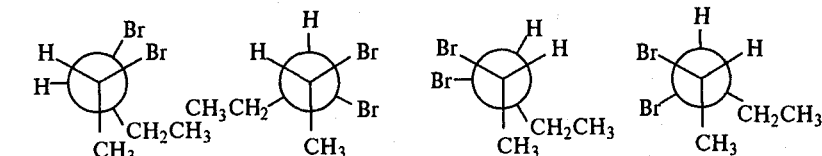
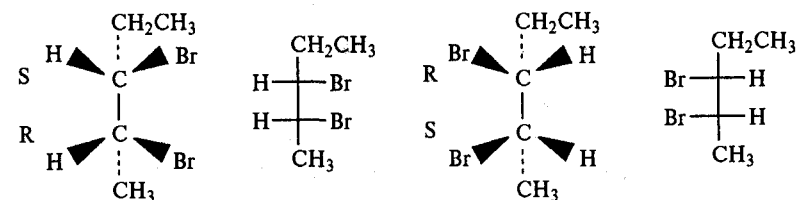
№ 1-194: а) 2-оксибутановая кислота оптически активна, а 2-окси-2-метилпропановая кислота — нет, так как не содержит асимметрического атома углерода; б) для того чтобы соединение могло быть расщеплено на оптически активные формы, молекула не должна быть идентична ее зеркальному изображению. Структура (A) неидентична ее зеркальному изображению (A') и не может

превратиться в него. Структура (B) идентична (B') (вращение в плоскости бумаги), и следовательно, зеркальное изображение и исходная структура идентичны; в) соединения (B) и (B) имеют плоскость симметрии и оптически неактивны (см. б). В этих случаях плоскость проходит через центральный атом углерода. Таким образом, он является псевдосимметрическим. Структура (A) не имеет плоскости симметрии и оптически активна; г) соединения (A) и (B) имеют плоскости симметрии, а соединение (B) не имеет (см. в).

№ 1-195. В молекуле 2,3-дибромпентана имеются два асимметрических C-атома, поэтому возможны 4 стереоизомера: R, R; S, S; R, R; R, S:



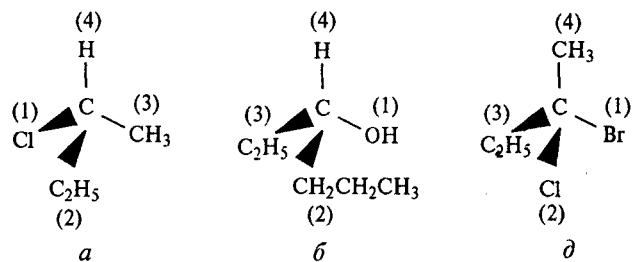
нестабильная заслоненная конформация    стабильная заторможенная конформация    нестабильная заслоненная конформация    стабильная заторможенная конформация



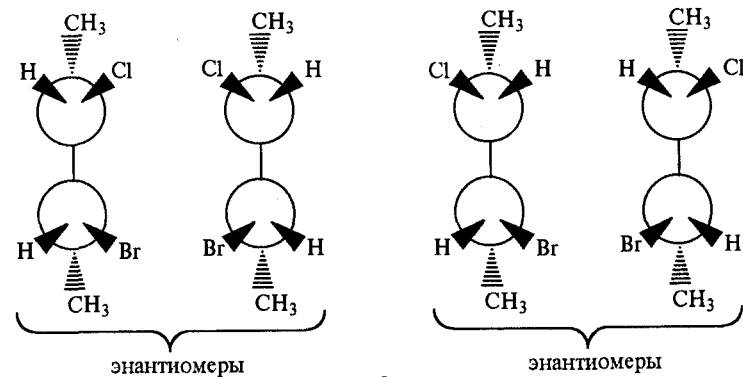
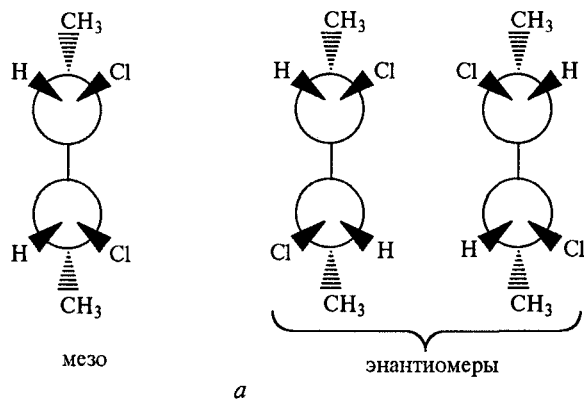
нестабильная заслоненная конформация    стабильная заторможенная конформация    нестабильная заслоненная конформация    стабильная заторможенная конформация

При определении конфигурации учитывают, что порядок заместителей у одного атома углерода соответствует последовательности Br, CHBrCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, а у другого — последовательности Br, CHBrCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Пары R, R и S, S, S, R и R, S представляют собой оптические антиподы (зеркальные изомеры). Молекулы с конфигурацией R, R и R, S (или S, S и S, R) не являются оптическими антиподами и представляют собой диастереомеры. Диастереомеры, у которых два одинаковых боковых заместителя стоят в проекционной формуле Фишера по одну сторону углеродной цепи, называются *эритроизомерами* (в данном примере S, R- или R, S-2,3-дибромпентан); по разные стороны — *треоизомерами* (R, R- или S, S-2,3-дибромпентан).

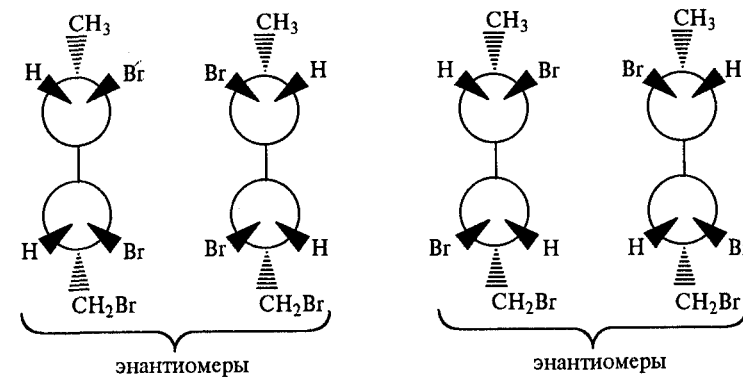
№ 1-196



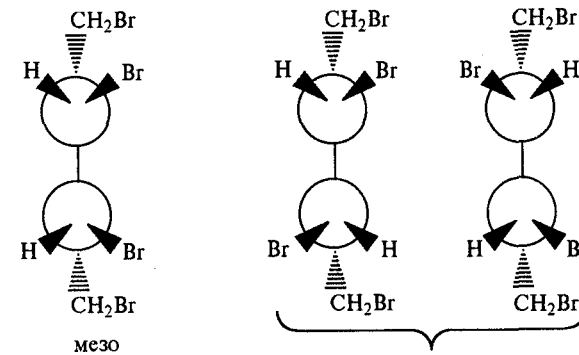
№ 1-198

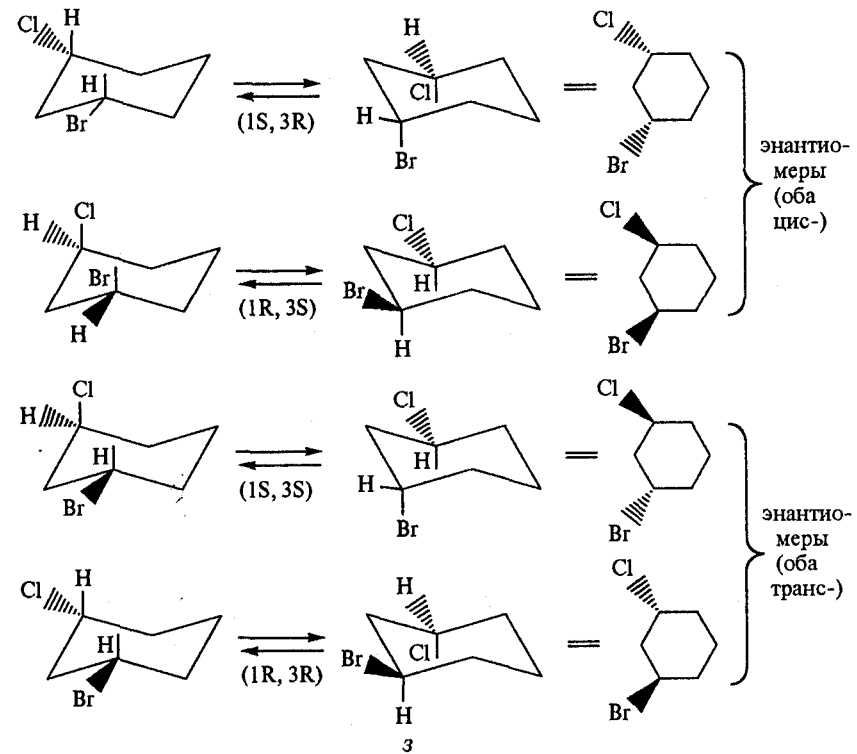
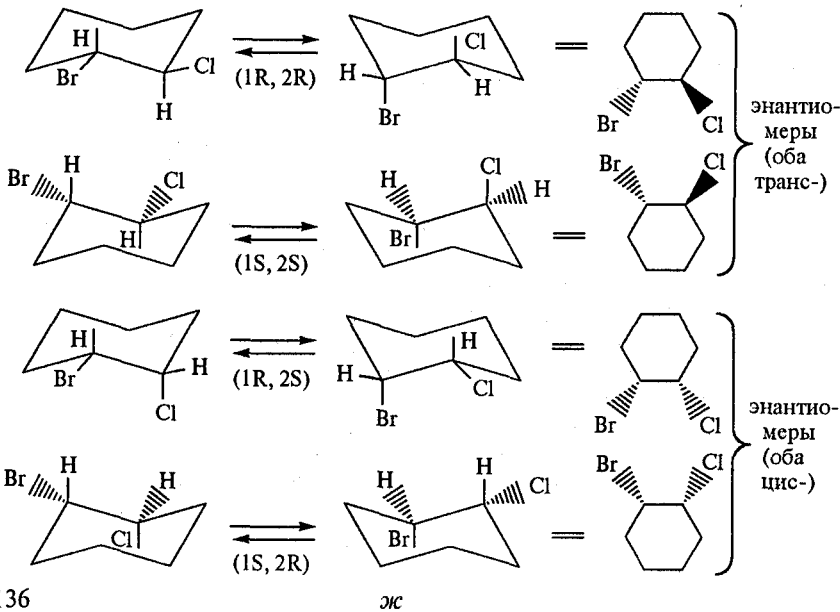
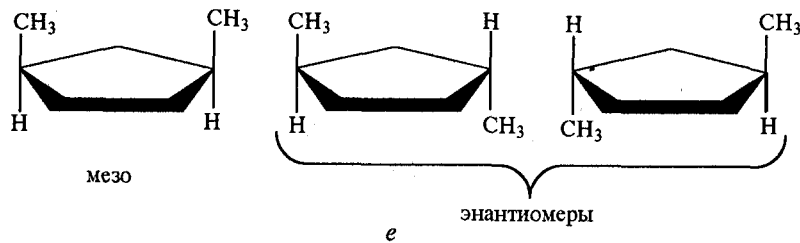
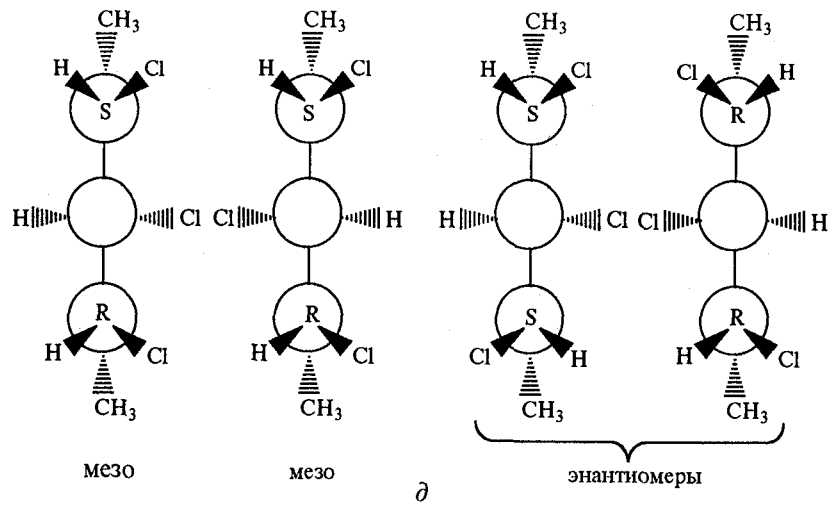


б



в





Молекулы в (и) нехиральны.  
 а) мезосоединение — (2R, 3S)-2,3-дихлорбутан; два энантиомера — (2S, 3S)-дихлорбутан и (2R, 3R)-2,3-дихлорбутан.

б) энантимеры: I — (2R, 3S)-2-бром-3-хлорбутан; II — (2S, 3R)-2-бром-3-хлорбутан; III — (2R, 3R)-2-бром-3-хлорбутан; IV — (2S, 3S)-2-бром-3-хлорбутан.

№ 1-199: а, в, к, м — энантимеры; б, д, ж, и, л, н — одно вещество; г — диастереомеры; з — диастереомеры (цис- и транс-изомеры); е, о — структурные изомеры.

№ 1-200. Теоретически такой углеводород можно получить из алкана  $C_nH_{2n+2}$ , молекула которого содержит  $n$  атомов углерода, путем отщепления  $2d + 4t + 2c$  атомов водорода (для образования двойной связи нужно отщепить 2 атома водорода, для образования тройной связи — 4 атома водорода, для образования цикла — 2 атома водорода). Следовательно, формулу углеводорода, молекула которого содержит  $n$  атомов углерода,  $d$  двойных связей,  $t$  тройных связей и  $c$  циклов, в общем виде можно записать так:  $C_nH_{2n+2-2d-4t-2c}$ . Из этой формулы вытекает, что молекула любого углеводорода содер-

жит четное число атомов водорода. Применяя эту формулу, получаем:

а) алкены:  $d = 1, t = c = 0, C_nH_{2n}$ ;

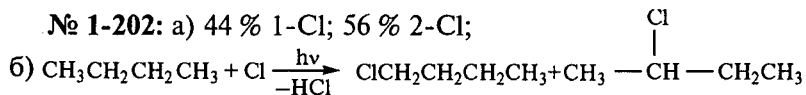
б) алкины:  $d = c = 0, t = 1, C_nH_{2n-2}$ ;

в) алкилбензолы:  $d = 3, t = 0, c = 1, C_nH_{2n-6}$  (где  $n \geq 6$ ).

**№ 1-201.** Теоретически любую оксикислоту, молекула которой содержит  $k$  OH-групп и  $l$  COOH-групп, можно получить из соответствующего углеводорода путем замены  $(k + l)$  атомов водорода на  $k$  OH-групп и  $l$  COOH-групп. Поскольку общая формула углеводородов  $C_nH_{2n+2-2d-4t-2c}$ , общую формулу оксикислот можно записать в виде  $C_nH_{2n+2-2d-4t-2c-k-l}(OH)_k(COOH)_l$ . Следовательно, молекула любой оксикислоты содержит четное число атомов водорода, равное  $2n + 2 - 2d - 4t - 2c$ .

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ (№ 1-202 — 1-215)

**№ 1-202:** а) 44 % 1-Cl; 56 % 2-Cl;

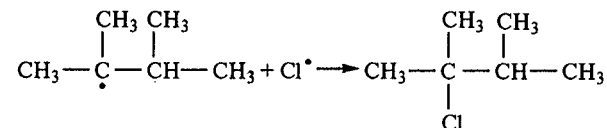
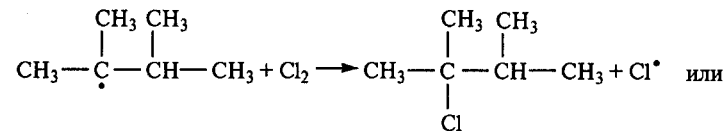
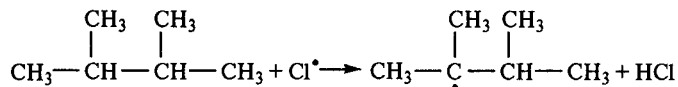
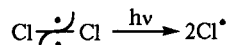


$$\frac{\text{н-Бутилхлорид}}{\text{вт.-Бутилхлорид}} = \frac{\text{число перв. Н}}{\text{число втор. Н}} \times$$

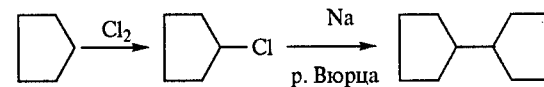
$$\times \frac{\text{Реакц. способность перв. Н}}{\text{Реакц. способность втор. Н}} = \frac{6}{4} \cdot \frac{1,0}{3,8} = \frac{6}{15,2}, \text{ что эквивалентно } 28\% \text{ 1-Cl}$$

и 72 % 2-Cl; в) 64 % первичного, 36 % третичного; г) 55 % первичного; 45 % вторичного; д) 21 % 1-Cl, 53 % 2-Cl, 26 % 3-Cl; е) 28 % 1-Cl-2-CH<sub>3</sub>, 23 % 2-Cl-2-CH<sub>3</sub>, 35 % 3-Cl-2-CH<sub>3</sub>, 14 % 1-Cl-3-CH<sub>3</sub>; ж) 45 % 1-Cl-2,2,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 25 % 3-Cl-2,2,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; з) 33 % 1-Cl-2,2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 28 % 3-Cl-2,2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 18 % 4-Cl-2,2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 22 % 1-Cl-2,4,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

**№ 1-203**

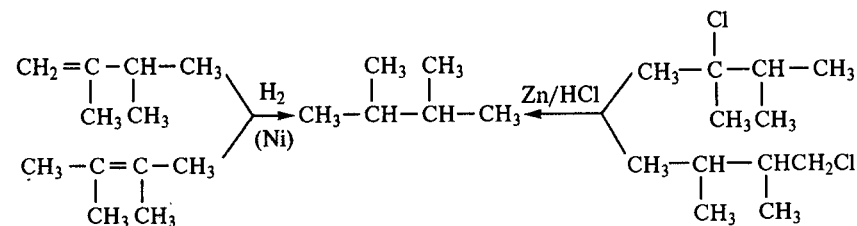


**№ 1-207**



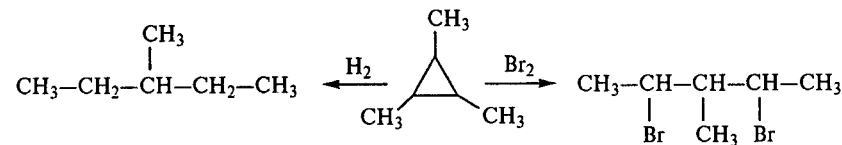
**№ 1-208.** Циклопропан гидробromируют; образующийся 1-бромпропан используют в р. Вюрца с металлическим натрием.

**№ 1-209**

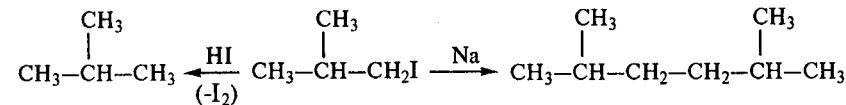


**№ 1-210.** Из алканов C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> только 2-метилпентан может быть получен восстановлением пяти изомерных хлоридов C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Cl: 2-хлор-2-метилпентана, 4-хлор-2-метилпентана, 1-хлор-2-метилпентана, 3-хлор-3-метилпентана и 5-хлор-2-метилпентана.

**№ 1-211**



**№ 1-212**



**№ 1-213.** Алкены 2-метилбутен-1, 2-метилбутен-2 и 3-метилбутен-1, имеющие углеродный скелет 2-метилбутана, гидрируются до последнего.

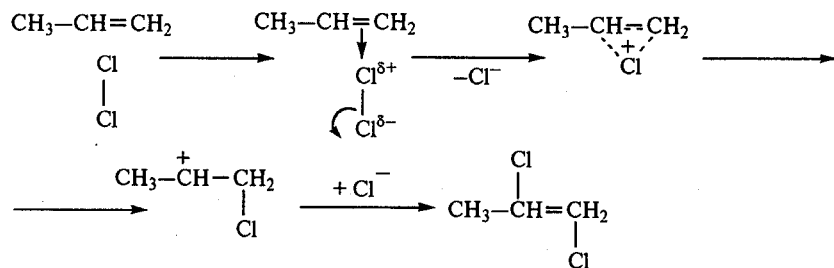
**№ 1-214.** Метилциклопентан может быть получен гидрированием 1-метил-, 3-метил- или 4-метилциклопентенов, а также метиленициклопентана.

**№ 1-215.** 2-метилбутан.

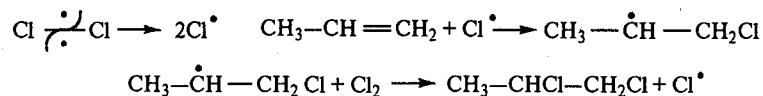
## АЛКЕНЫ И ДИЕНЫ

### № 2-1:

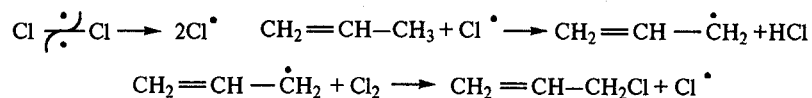
а) хлорирование пропилена в полярном растворителе протекает по механизму  $A_E$ :



б) хлорирование пропилена в газовой фазе при температуре  $< 200^\circ\text{C}$  происходит по механизму  $A_R$ :

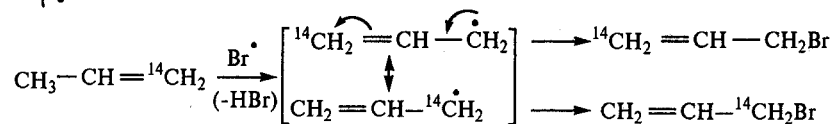
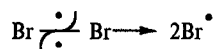


в) хлорирование пропилена в газовой фазе при температуре  $> 300^\circ\text{C}$  идет по механизму  $S_R$ :



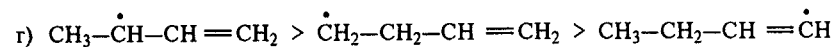
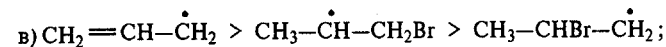
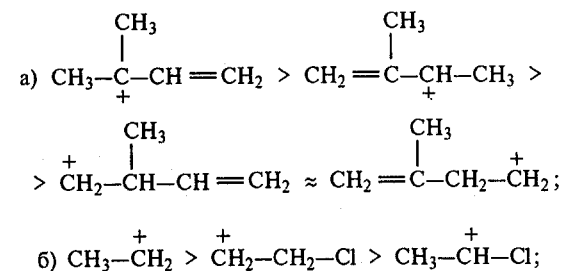
Во всех случаях реакции протекают в направлении образования наиболее устойчивых реакционных частиц (катионов, радикалов).

### № 2-2



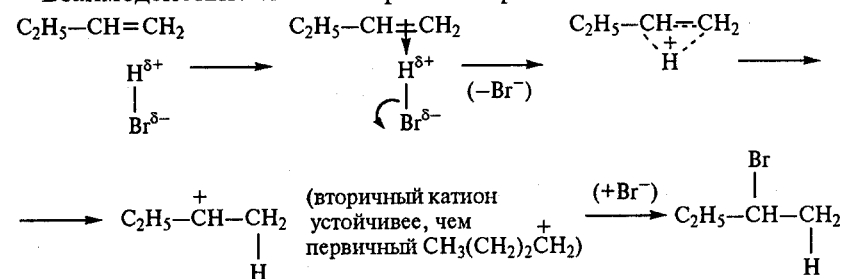
Реакция идет по механизму  $S_R$ ; в результате реакции выделяют смесь 3-бром-1-( $^{14}\text{C}$ )-пропена-1 и 3-бром-3-( $^{14}\text{C}$ )-пропена-1.

### № 2-4:



№ 2-5: а) гидробромирование бутена-1 протекает по механизму  $A_E$ :

Взаимодействие несимметричного реагента  $X^{\delta+}-Y^{\delta-}$  по двой-

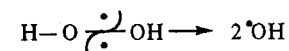


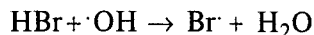
ной связи несимметричного алкена  $\text{R}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{R}' \\ \text{R}'' \end{array}$  (где  $\text{R}-\text{R}''$  —

водород или алкил) протекает по правилу Марковникова: катионная часть  $X^{\delta+}$  (обычно  $\text{H}^+$ ) присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода, а анионная часть  $Y^{\delta-}$  — ко второму, менее гидрогенизированному ненасыщенному  $\text{C}$ -атому:

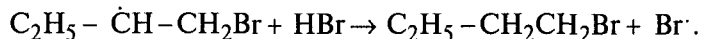


б) гидробромирование бутена-1 в присутствии пероксидов протекает по механизму  $A_R$ :





$\text{C}_2\text{H}_5 - \dot{\text{C}}\text{H} = \text{CH}_2 + \text{Br} \cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2\text{Br}$  (вторичный радикал более устойчив, чем первичный радикал  $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CHBr} - \dot{\text{C}}\text{H}_2$ );



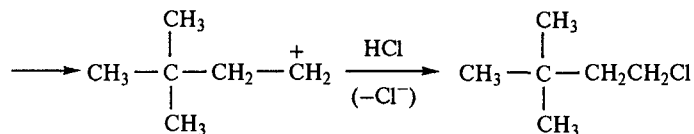
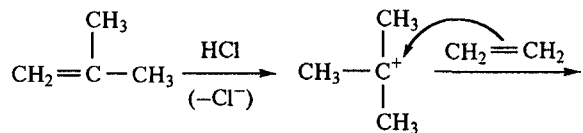
Реакция идет против правила Марковникова.

№ 2-6. Молекула монохлорида представляет собой диполь  $\text{I}^{\delta+} - \text{Cl}^{\delta-}$  (так как атому хлора легче присоединить восьмой электрон на свой внешний электронный уровень, расположенный ближе к положительно заряженному ядру, чем более объемному атому иода). Реакция протекает согласно правилу Марковникова и приводит к образованию 2-хлор-1-иодпентана.

№ 2-7. Гидробромирование 3,3,3-трифторпропена-1 протекает по механизму  $\text{A}_\text{E}$  (см. № 2-5), но против правила Марковникова, поскольку из-за сильного электроноакцепторного влияния трифторметильной группы образующийся первичный карбокатион  $\text{CF}_3 \leftarrow \text{CH}_2 \leftarrow \text{CH}_2^+$  будет более устойчивым, чем соответствующий

вторичный  $\text{CF}_3 \leftarrow \text{CH}^+ \leftarrow \text{CH}_3$ .

№ 2-8:



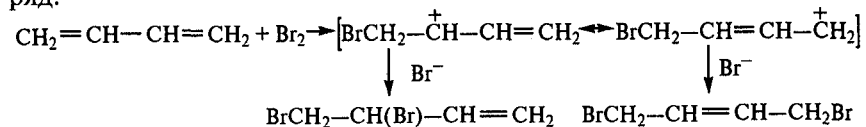
№ 2-9: а) реакционная способность в ряду этилен — пропилен — 1,1-диметилэтилен увеличивается в реакциях  $\text{A}_\text{E}$  благодаря увеличению электронной плотности на двойной связи под влиянием электронодонорных метильных групп. Однако при наличии более объемных радикалов реакционная способность алкенов будет резко падать с увеличением степени замещенности двойных связей, так как при этом возникнут серьезные пространственные затруднения для протекания реакций;

б) ряд активности галогенов  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  соответствует их сродству к электрону (соответственно 2,6; 2,4 и 1,6 эВ) (см. № 2-6).

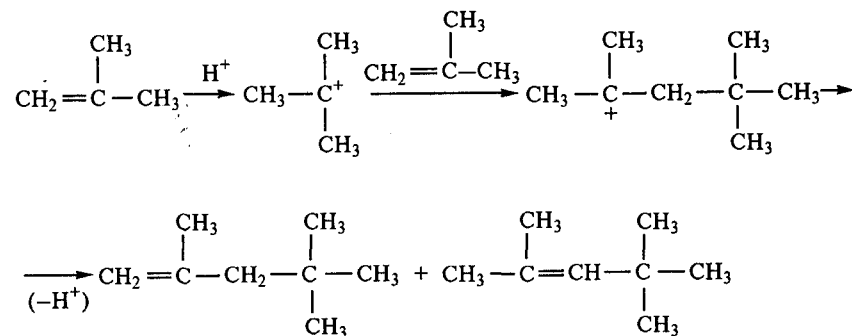
в)  $\text{HBr}$  более сильная кислота, чем  $\text{HCl}$ .

№ 2-10. Двойные связи дивинила реагируют не каждая сама по

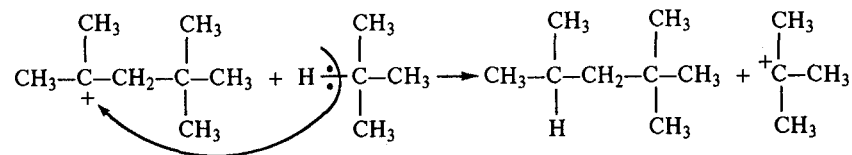
себе, а как единая  $\pi$ -система; атака мезомерного катиона нуклеофилом  $\text{Br} \cdot$  приводит к продуктам 1,2- и 1,4-присоединения, поскольку именно второй и четвертый атомы углерода сопряженной системы двойных связей несут в этом катионе положительный заряд:



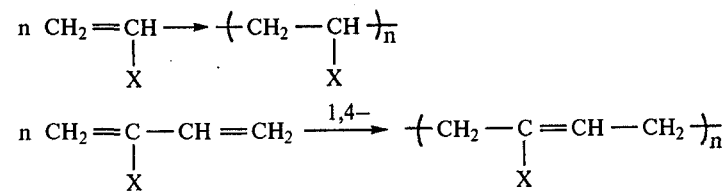
№ 2-11. Димеризация изобутилена протекает в прис.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре  $80^\circ\text{C}$  и дает смесь 2,4,4-триметилпентана-1 и 2,4,4-триметилпентана-2:



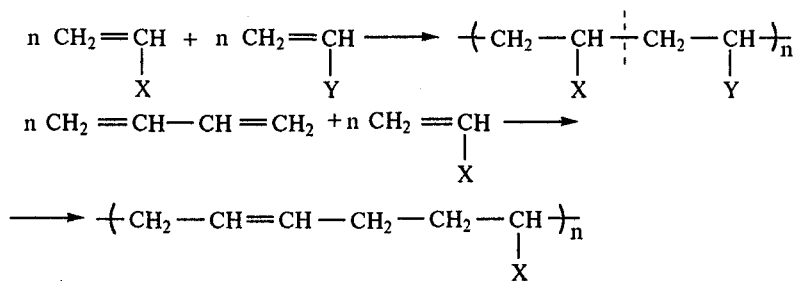
№ 2-12. Первые две стадии механизма реакции изобутилена с изобутаном совпадают со случаем димеризации изобутилена; образовавшийся катион вырывает атом водорода с его парой электронов из молекулы алкана, что приводит к 2,2,4-триметилпентану, а новый карбониевый ион продолжает цепь:



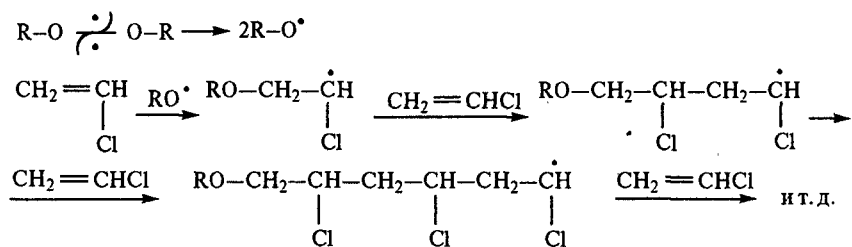
№ 2-13. Полимеризация алкенов и диенов протекает по схеме



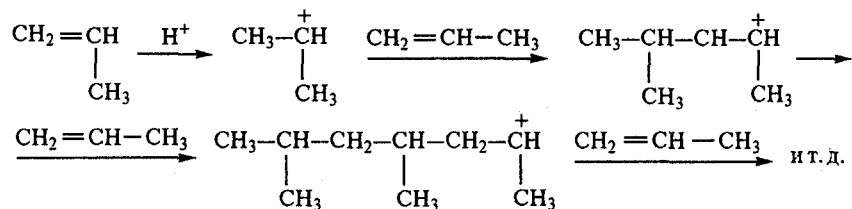
В сополимеризации участвуют два различных мономера:



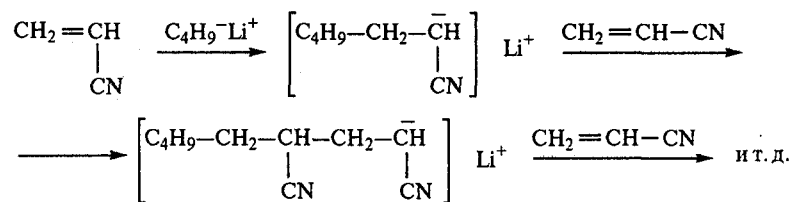
Радикальная полимеризация хлористого винила:



№ 2-14. Катионная полимеризация пропилена (в прис.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):



№ 2-15. Анионная полимеризация акрилонитрила



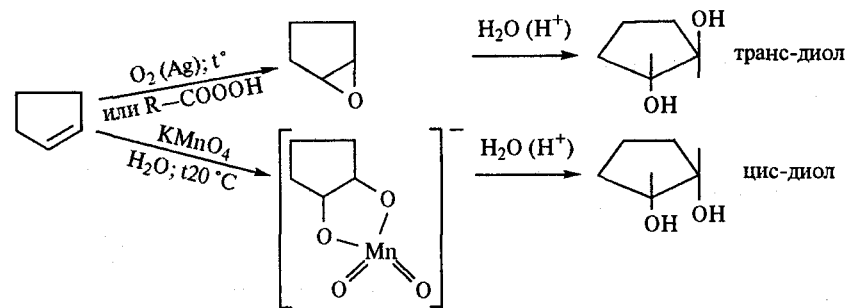
№ 2-27. Химические особенности сопряженных диенов: дают продукты 1,2- и 1,4-присоединения; вступают в реакцию Дильса—Альдера (если система сопряженных двойных связей может принять цис-конфигурацию в пространстве).

Смесь циклогексадиенов-1,3 и -1,4 обрабатывают эфирным раствором малеинового ангидрида. Сопряженный диен дает кристаллический аддукт; его отфильтровывают от непрореагировавшего диена-1,4 и затем подвергают ретродиеновому распаду при нагревании.

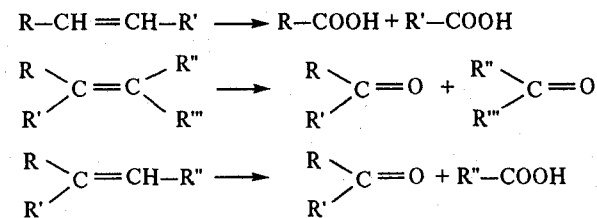
№ 2-28.  $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$  (А);  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  (Б);  $\text{ClCH}_2-\text{CHCl}_2$  (В);  $\text{ClCH}=\text{CHCl}$  (Г);  $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CHCl}_2$  (Д);  $\text{ClCH}=\text{CCl}_2$  (Е);  $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CCl}_3$  (Ж);  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$  (З).

№ 2-29: а) подействовать конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : гексен-3 растворится с образованием  $\text{ROSO}_2\text{OH}$  и осядет на дно тяжелым маслом, которое отделяют; б) обработать бромом: гексен-3 даст дибромид, имеющий температуру кипения значительно выше, чем у гексана. После отгонки гексана дибромид обрабатывают цинковой пылью — выделяется гексен-3.

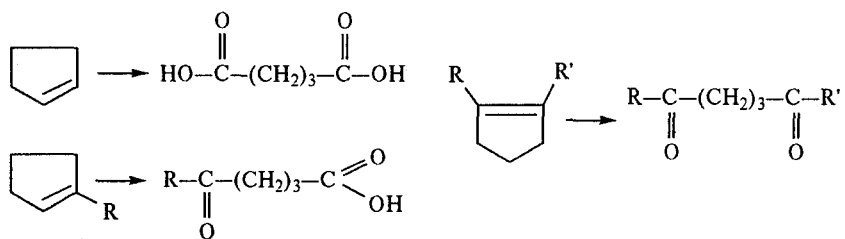
№ 2-31. Окисление алкенов кислородом на серебряном катализаторе, надкислотами (р. Прилежаева) и разбавленным раствором перманганата калия на холоду (р. Вагнера) протекает без разрыва двойной связи:



В результате окислительного расщепления двойной связи под действием хромовой смеси или перманганата калия (при кипячении в прис.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) образуются кетоны, карбоновые кислоты или их смеси:

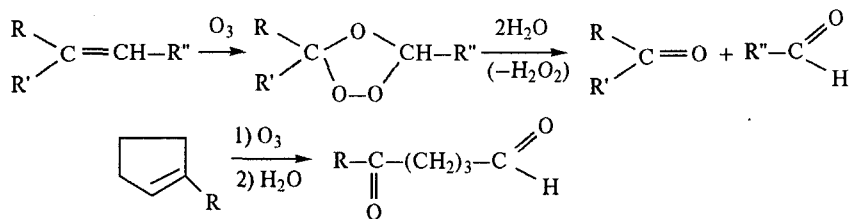


Циклоалкены в аналогичных условиях превращаются в ациклические дикарбоновые кислоты, кетокислоты или diketоны:

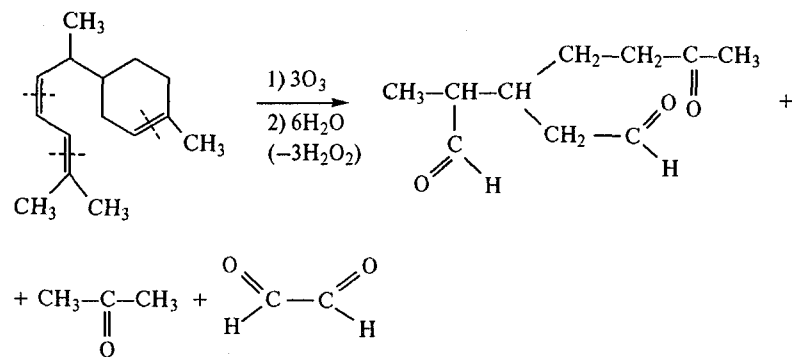


Фрагмент молекулы алкена, имеющий два заместителя при С-атоме, образующем двойную связь, превращается в молекулу кетона. Фрагмент молекулы алкена, имеющий один заместитель при С-атоме двойной связи, превращается в молекулу кислоты.

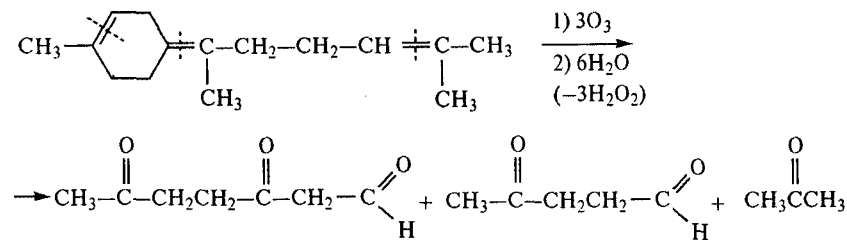
Расщепление молекулы алкенов по двойной связи достигается также озонлизом. При взаимодействии алкенов с озоном первоначально образуется озонид, гидролиз которого приводит к альдегидам, кетонам или их смесям в зависимости от строения алкена:



№ 2-32. Озонолиз цингиберена:



№ 2-35. Озонолиз бисаболена:

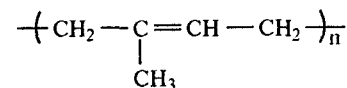


№ 2-36:

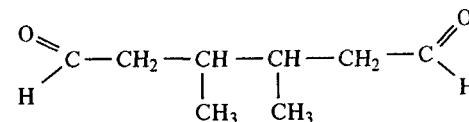
а)  $\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{CHO}}{\text{CH}} \right)_n$  и формальдегид;

б) бутандиаль.

№ 2-37



№ 2-38

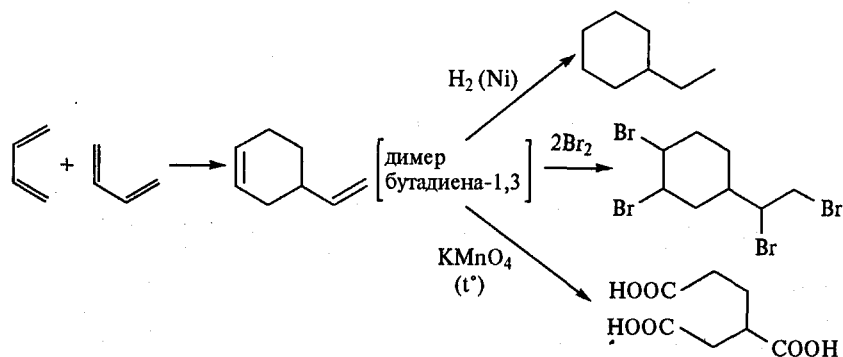


№ 2-41 — 2-94. Строение соединений:

№ 2-41 3-метилбутен-1; № 2-42 2-метилбутен-1; № 2-43 пентен-2; № 2-44 пентадиен-1, 4; № 2-45 2-метилбутен-2; № 2-46 2-метилпентен-2; № 2-47 циклогексадиен-1,3; № 2-48 2,3-диметилбутадие-н-1,3; № 2-49 гексадиен-1,5; № 2-50 2-метилпентен-1 или 2-метилпентен-2; № 2-51 циклогексен; № 2-52 2-метилбутадие-н-1,3; № 2-53 3-метилциклогексен-1; № 2-54 2,4, 4-триметилпентен-2; № 2-55 2,3-диметилбутен-2; № 2-56 гексен-3; № 2-57 гептадиен-2,4; № 2-59 октен-4; № 2-60 2-метилгексадиен-2,4; № 2-61 циклогексадиен-1,4; № 2-62 1,2-диметилциклопентен-1; № 2-63 3,4-диметилциклопентен-1; № 2-64 2-метилгексен-2; № 2-65 1,2-диметилциклогексен-1; № 2-66 2-метилгексен-3; № 2-67 4,5-диметилциклогексен-1; № 2-68 1-метил-2-этилциклопентен-1; № 2-69 3-этилциклопентен-1; № 2-70 2,2-диметилгексен-3; № 2-71 6-метилгептадиен-2,4; № 2-72 2,3,4-триметилпентадиен-1,3; № 2-73 3,3-диметилпентен-1; № 2-74 2,3-диметилгексен-2; № 2-75 октадиен-1,3; № 2-76 гептадиен-2,5; № 2-77 1-метилциклопентен-1; № 2-78 гексен-1; № 2-79 октен-3; № 2-80 2,5-диметилгексен-2; № 2-81 1-этилциклопентен-1; № 2-82 3-этилциклогексен-1; № 2-83 4-этил-

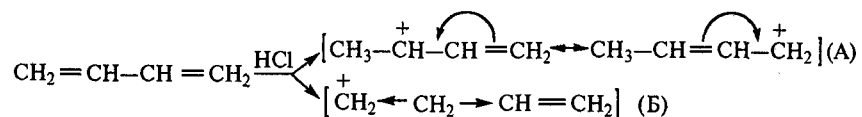
циклогексен-1; № 2-84 3,3-диметилгексадиен-1,4; № 2-85 2,4-диметилгексен-2; № 2-86 2,3-диметилциклогексен-1; № 2-87 3-метил-1-этилциклопентен-1; № 2-88 гептен-3; № 2-89 1,3-диметилциклопентен-1; № 2-90 циклооктатетраен-1,3,5,7; № 2-92 гексадиен-2,4-диовая-1,6 кислота; № 2-93  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$ ; № 2-94 2-метилгептанол-2 и 2-метилгептанол-3.

№ 2-95

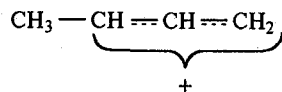


№ 2-96: а)  $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}_2$ ; б)  $\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CHCl}_2$ ;  
в)  $\text{CH}_3\text{O}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{F}$ .

№ 2-97. Взаимодействие  $\text{HCl}$  с бутадиеном-1,3 происходит по механизму электрофильного присоединения ( $\text{A}_E$ ). При разрыве единой  $\pi$ -электронной системы сопряженного диена могут образовываться два карбкатиона:

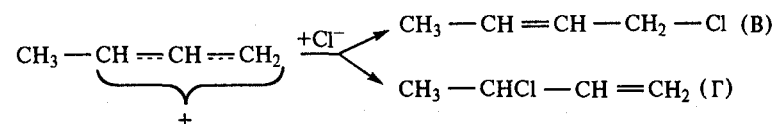


Катион (A) представляет собой мезомерный катион, так как  $\pi$ -электроны двойной связи взаимодействуют с образующимся положительным центром, в результате чего происходит перераспределение электронной плотности:



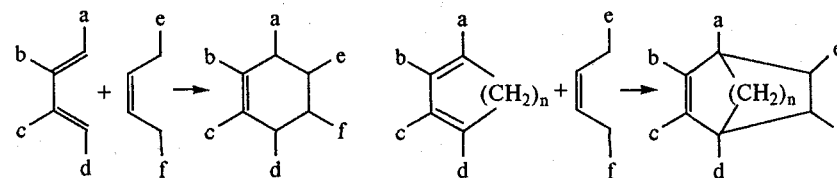
Образовавшийся ион более устойчив, чем ион (B), в котором

$\pi$ -связь непосредственно не участвует во взаимодействии с карбкатионным центром и, кроме того, индуктивный эффект соседнего насыщенного атома углерода уменьшен под влиянием ненасыщенной винильной группы. Поэтому преимущественно образуется карбкатион (A), который на втором этапе реакции может связаться с хлорид-анионом через один из двух атомов углерода (центральный атом аллильного катиона не может образовывать новую связь):



Соотношение между количествами изомеров (B) и (Г) зависит от условий проведения процесса. При обычных условиях преобладает продукт (B). Согласно общему механизму реакций присоединения анион хлора должен атаковать карбкатионный центр с противоположной стороны по отношению к той, где образовалась связь  $\text{C}-\text{H}$ , поэтому более доступным для атаки оказывается самый удаленный концевой атом углерода аллильного иона.

№ 2-98 — 2-142. Реакции диеновой конденсации между сопряженными диенами и диенофилами (р. Дильса—Альдера) протекают по схеме



Если в молекуле диенофила присутствует тройная связь, то она в результате реакции циклоприсоединения превращается в двойную связь.

№ 2-143. В р. Дильса—Альдера имеет место 1,4-присоединение, протекающее через циклическое переходное состояние и приводящее к циклическому цис-продукту. В связи с этим в исходном диене должна быть сопряженная система двойных связей в цис-конфигурации. 2,3-дитретбутилбутадиен-1,3 и 3-метиленилциклопентен-1 имеют сопряженные двойные связи, но в транс-конфигурации; циклогексадиен-1,4 несопряжен. Указанные диены не дают аддуктов с малеиновым адгидридом. 1-Винилциклогексен и циклогексадиен-1,3 вступают в реакции диеновой кон-

денсации, поскольку для этих сопряженных диенов выполняются стереохимические требования.

№ 2-144: а) бутадиен-1,3 и ацетилендикарбоновая кислота; б) бутадиен-1,3 и 5-метилциклопентен-2-он-1; в)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  и малеиновый ангидрид; г) 1,4-диметилциклогексадиен-1,3 и малеиновый ангидрид; д) димеризация циклопентадиена.

№ 2-145: а) 3-этоксипентадиен-1,3 и п-бензохинон; б) 5-метокси-2-метилбензохинон-1,4 и бутадиен-1,3.

№ 2-146—2-187. Схемы синтеза соединений:

№ 2-146 бутен-1 гидробромируют, затем дегидробромируют; № 2-147 из бутанола-1 получают бутен-1, его последовательно гидрогалогенируют и дегидрогалогенируют, бутен-2 бромируют и обрабатывают ас. КОН; № 2-148 последовательно проводят реакции дегидратации, гидробромирования, р. Вюрца, бромирования (1:1), дегидробромирования и окисления по Вагнеру; № 2-149 р. Вюрца получают гексадиен-1,5, проводят гидратацию, а затем дегидратацию полученного гександиола-2,5;

№ 2-150 пропилен хлорируют (450 °С), хлористый аллил обрабатывают натрием (2:1);

№ 2-151 пропилен обрабатывают HCl, натрием (по Вюрцу), бромом (1:1) и ас. КОН;

№ 2-152 октанол-1 дегидратируют и обрабатывают NBS;

№ 2-153 из пентанола-1 получают пентен-1 и его хлорируют в  $\alpha$ -положение (450 °С);

№ 2-154 2-метилпентан хлорируют (1:1) и дегидрохлорируют ас. КОН;

№ 2-155 дегидратацией бутанола-2 получают бутен-2 и проводят его озонлиз;

№ 2-156 гипобромируют этилен;

№ 2-157 циклогексан бромируют и дегидробромируют; циклогексен хлорируют (450 °С);

№ 2-158 хлористый изопентил дегидрохлорируют, обрабатывают HCl и полученный галогенид вводят в р. Вюрца;

№ 2-159 присоединяют и отщепляют HCl;

№ 2-160 последовательно проводят реакции дегидробромирования, гидробромирования и дегидробромирования;

№ 2-161 получают третбутилхлорид и проводят с ним р. Вюрца;

№ 2-162 проводят гидробромирование и р. Вюрца;

№ 2-163 из этилена получают этанол, далее по методу Лебедева синтезируют дивинил; в результате 1,4-присоединения хлора получают 1,4-дихлорбутен-2;

№ 2-164 дегидратацией спирта получают 3-метилбутен-1; алкен гидробромируют, затем дегидробромируют;

№ 2-165 пропан хлорируют (1:1); 2-хлорпропан дегидрохлорируют; пропилен бромируют;

№ 2-166 циклогексен получают диеновой конденсацией дивинила (см. № 1-163) и этилена;

№ 2-167 см. № 2-160;

№ 2-168 пентен-1 гидробромируют и дегидробромируют;

№ 2-169 3-Бромциклогексен-1 (см. № 2-157) используют в р. Вюрца;

№ 2-170 см. № 2-146;

№ 2-171 циклопентен бромируют;

№ 2-172 циклопентен окисляют в условиях р. Прилежаева и продукт подвергают гидролизу;

№ 2-173 циклогексен (см. № 2-157) окисляют по Вагнеру;

№ 2-174 циклопентен гипохлорируют;

№ 2-175 проводят озонлиз циклопентена;

№ 2-176 циклогексен сначала хлорируют в аллильное положение (450 °С), затем — по двойной связи;

№ 2-177 из пропилен получают хлористый аллил ( $\text{Cl}_2$ ; 450 °С) и обрабатывают бромной водой;

№ 2-178 бромируют циклогексен в аллильное положение (NBS) и окисляют по Вагнеру;

№ 2-179 пропилен бромируют при (450 °С или NBS) получают бромистый аллил, который дегидробромируют в аллен действием ас. КОН;

№ 2-180 дегидратацией этанола получают этилен, его хлорируют (450 °С) до хлорвинила и полимеризуют;

№ 2-181 этанол превращают в дивинил (р. Лебедева) и хлорируют;

№ 2-182 дегидратацией октанола-1 получают октен-1, далее см. № 2-146;

№ 2-183 применяют аллильное бромирование 3-метилбутена-1, далее дегидробромирование;

№ 2-184 циклопентен хлорируют (450 °С), затем обрабатывают бромной водой;

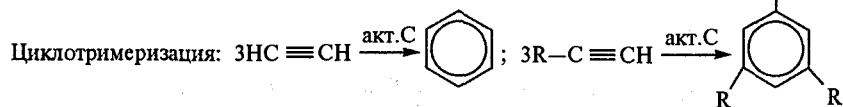
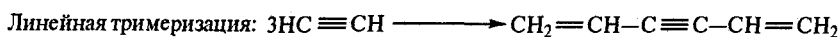
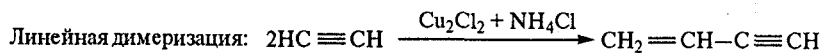
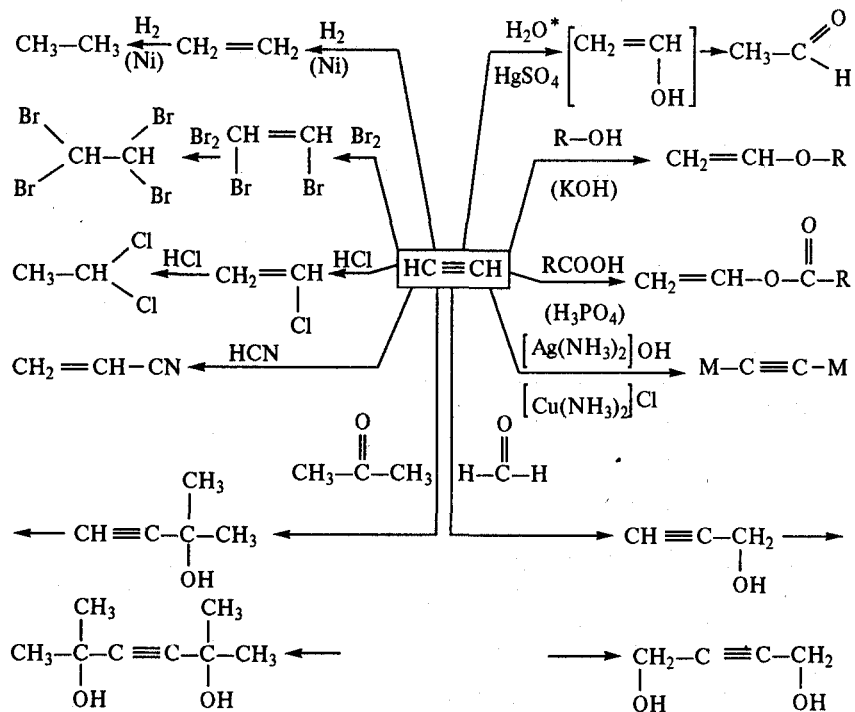
№ 2-185 бутен-1 хлорируют (450 °С); 3-хлорбутен-1 дегидрохлорируют;

№ 2-186 циклогексан бромируют и дегидробромируют, циклогексен гипохлорируют;

№ 2-187 окисляют по Вагнеру продукт диеновой конденсации бутадиена-1,3 и акриловой кислоты.

## АЛКИНЫ

### Реакции ацетилена

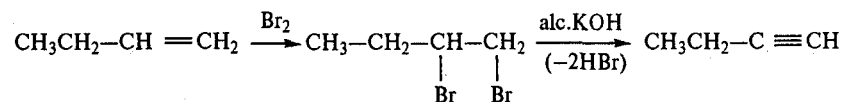


### № 3-13 — 3-60. Схемы синтеза соединений:

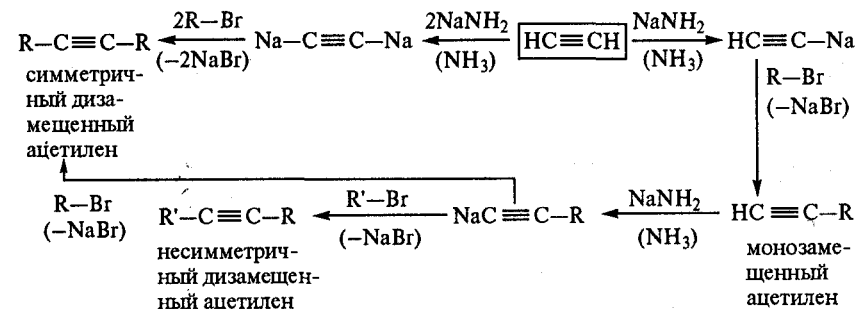
№ 3-13 дегидрирование бутена-1 протекает неоднозначно: могут образовываться смеси углеводородов более высокой степени ненасыщенности. Для превращения двойной связи алкена в тройную связь алкина в лаборатории используют галогенирование с

\* При гидратации остальных алкинов всегда образуются кетоны.

последующим дегидрогалогенированием вицинального дигалогенопроизводного под действием водно-спиртового раствора KOH. Элиминирование протекает по правилу Зайцева:

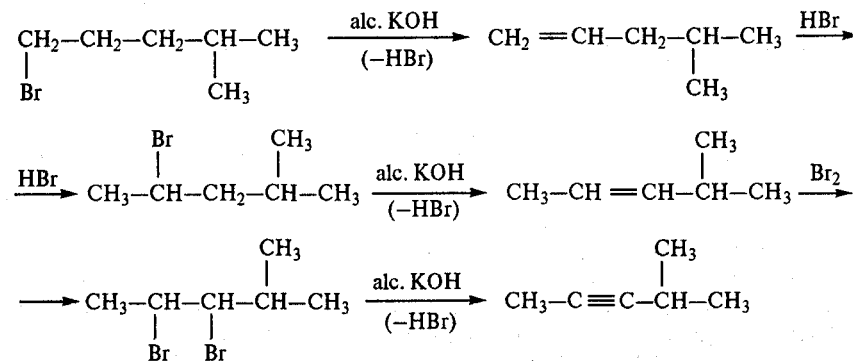


№ 3-14 — 3-24 моно- и дизамещенные производные ацетилена получают из ацетилена и галоидных алкилов по схеме:



№ 3-25 — 3-27 при обработке ацетилена магниорганическими соединениями типа R Mg X (где X — атом галогена, см. главу 6) получают HC≡C—MgX или X—Mg—C≡C—Mg—X, которые могут быть использованы аналогично натриевым ацетиленидам (см. № 3-14 — 3-24);

№ 3-28 изопропанол дегидратируют, пропилен дегидрируют;  
№ 3-30



№ 3-31 дегидробромированием 1-бромбутана получают бутен-1,

который превращают в бутин-1 (см. № 3-13). Последний подвергают гидратации по Кучерову;

№ 3-32 ацетилен последовательно обрабатывают амидом натрия, бромэтаном,  $H_2O/HgSO_4$  и  $LiAlH_4$ .

№ 3-33 этилен бромруют, 1,2-дибромэтан обрабатывают водно-спиртовой щелочью, полученный ацетилен присоединяет  $HCN$

№ 3-34 ацетилен обрабатывают  $NaNH_2$ ,  $CH_3I$  и  $2HCl$ ;

№ 3-35 бутин-2 (см. № 3-31) гидрохлорируют (1:1), затем гидробромируют в прис.  $H_2O_2$ ;

№ 3-36  $CH_2=CH_2 \rightarrow CH \equiv CH \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH \rightarrow$   
 $\rightarrow CH_3COO-CH=CH_2$ ;

№ 3-37 бутин-2 гидрируют до бутена-2, последний гипохлорируют;

№ 3-38 гидролизом карбида кальция получают ацетилен, который вводят в реакцию циклотримеризации

№ 3-39 в результате р. Кучерова получают ацетальдегид, его восстанавливают в этанол, который превращают в дивинил (по Лебедеву); бромированием дивинила по схеме 1,4-присоединения получают 1,4-дибромбутен-2;

№ 3-40 пропилен получают дегидрированием пропилена и циклотримеризуют;

№ 3-41 этилен превращают в ацетилен и бромистый этил, из этих веществ и амида натрия синтезируют этилацетилен, последний циклотримеризуют;

№ 3-42 1,2-дибромэтан дегидробромируют до ацетилена, к нему присоединяют 2 моль  $HBr$ ;

№ 3-43 винилбутиловый эфир синтезируют из ацетилена и бутанола-1, затем полимеризуют его;

№ 3-44 метод Фаворского: из ацетилена и ацетона получают 2-метилбутин-3-ол-2, его гидрируют до 2-метилбутен-3-ола-2, который подвергают дегидратации;

№ 3-45 из ацетона восстановлением, дегидратацией и дегидрохлорированием получают пропилен, к нему присоединяют  $HCN$ , гидролизуют и этерифицируют полученную 2-метилпропеную кислоту метанолом;

№ 3-47 ацетилен димеризуют до винилацетилена, к нему присоединяют 1 моль  $HCl$  и полученный 2-хлорбутадиен-1,3 полимеризуют;

№ 3-48 пропилен хлорируют ( $450^\circ C$ ), хлористый аллил с ацетиленидом натрия дает аллилацетилен; последний металлируют амидом натрия и алкилируют бромистым пропилом, полученным при гидробромировании пропилена в прис.  $H_2O_2$ ;

№ 3-49 пинаколин обрабатывают  $PCl_5$ , затем дегидрохлорируют;

№ 3-50 димеризацией ацетилена получают винилацетилен, который бромуют избытком брома;

№ 3-51 используют хлористый аллил в схеме, приведенной в № 3-14;

№ 3-53 ацетофенон обрабатывают  $PCl_5$  и дегидрохлорируют;

№ 3-54 пропилен превращают в пропин и бромуют;

№ 3-55 пентанол-1 превращают в пентен-1, из которого получают пентен-2 (гидробромирование, дегидробромирование) и в последнем заменяют двойную связь на тройную (бромирование, дегидробромирование);

№ 3-56 ацетальдегид, полученный из ацетилена по р. Кучерова, окисляют, из уксусной кислоты и ацетилена синтезируют винил-ацетат и его полимеризуют;

№ 3-57 гексин-1 гидрохлорируют до 2,2-дихлоргексана, затем дегидрохлорируют водно-спиртовым раствором  $KOH$ ;

№ 3-58 ацетальдегид, полученный из ацетилена, восстанавливают в этанол, который с ацетиленом дает винилэтиловый эфир;

№ 3-59 хлоропрен бромуют;

№ 3-60 этиленгликоль получают окислением этилена по Вагнеру и обрабатывают ацетиленом (1:2;  $KOH$ ).

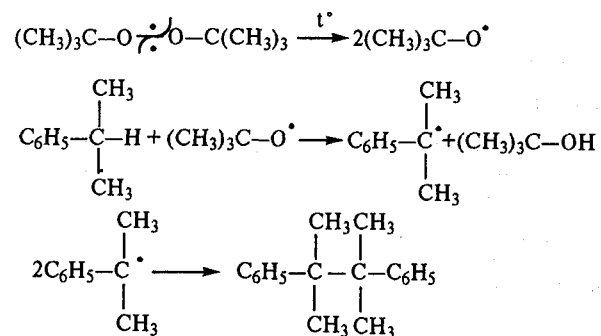
№ 3-61 — 3-74. Строение соединений:

№ 3-61 октин-1; № 3-62 4-метилгексин-1; № 3-63 5-метилгексин-1; № 3-64 гексин-3; № 3-65 4-метилпентин-1; № 3-66 пентин-2; № 3-67 изопропилацетилен; № 3-68 диметилацетилен; № 3-69 винилацетилен; № 3-70 метилэтилацетилен; № 3-71 4-метилпентин-2; № 3-72 3-метилбутин-1; № 3-73 гексин-2; № 3-74 3-метилпентин-1.

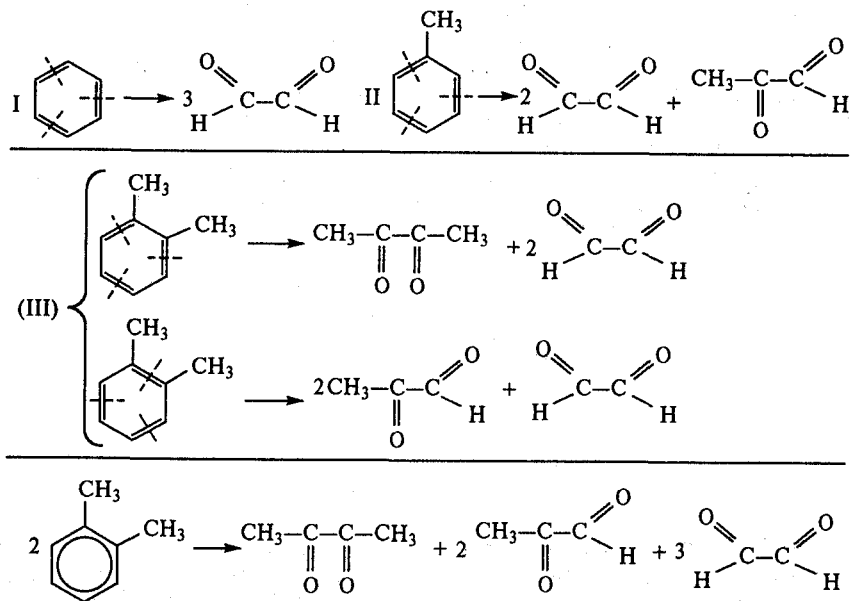
## АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

№ 4-1. К ароматическим относятся соединения, молекулы которых являются плоскими, циклическими, содержащими сопряженную систему кратных связей из  $(4n + 2)$   $\pi$ -электронов (правило Хюккеля). Все эти условия выполняются в случаях а, б, г, д, е, и, к. Перечисленные вещества в химическом поведении проявляют «ароматический характер», так как: несмотря на формальную ненасыщенность, практически не дают реакций  $A_E$ , характерных для непредельных соединений; вступают в реакции  $S_E$  атома водорода ароматического кольца; ароматические ядра обладают относительно большой прочностью к воздействию высоких температур и многих реагентов.

№ 4-2. Трехзамещенные бензолы с разноименными заместителями могут существовать в виде 10 изомеров: одного, в котором незамещенные положения расположены симметрично (1,3,5-замещение), трех — в которых они находятся рядом (1,2,3-замещение) и шести — в которых они расположены несимметрично (1,2,4-замещение).

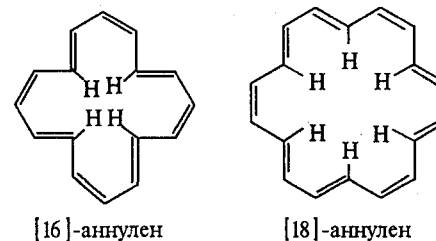


№ 4-4. Схемы озонлиза бензола, толуола и о-ксилола:

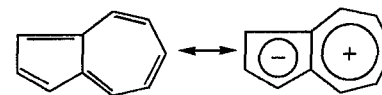


№ п/п	Соединение	Соотношение продуктов озонлиза (на 1 моль исходного) — глиоксаль: метилглиоксаль: диацетил				
I	Бензол	3	:	0	:	0
II	Метилбензол	2	:	1	:	0
III	1,2-Диметилбензол	1,5	:	1	:	0,5
IV	1,3-Диметилбензол	1	:	2	:	0
V	1,4-Диметилбензол	1	:	2	:	0
VI	1,2,3-Триметилбензол	1	:	1	:	1
VII	1,2,4-Триметилбензол	0,5	:	2	:	0,5
VIII	1,3,5-Триметилбензол	0	:	3	:	0
IX	1,2,3,4-Тетраметилбензол	0,5	:	1	:	1,5
X	1,2,4,5-Тетраметилбензол	0	:	2	:	1
XI	1,2,3,5-Тетраметилбензол	0	:	2	:	1
XII	Пентаметилбензол	0	:	1	:	2
XIII	Гексаметилбензол	0	:	0	:	3

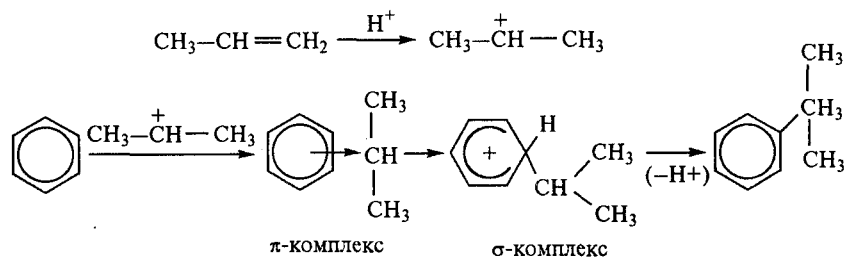
№ 4-5. Поскольку все двойные связи в аннуленах находятся в сопряжении, число атомов углерода  $n$  указывает также и число делокализованных электронов. Следовательно, применительно к числу атомов углерода в цикле правило Хюккеля будет формулироваться так: ароматическими будут те аннулены, для которых  $n = 4X + 2$ . [16]-аннулен не удовлетворяет этому правилу (4·4), а [18]-аннулен — удовлетворяет (4·4+2). Резкое различие их реакционных способностей указывает на то, что трансаннулярные взаимодействия внутренних водородов слабы, не деформируют систему (она остается плоской), во всяком случае они недостаточны для того, чтобы правило Хюккеля в данном случае было неприменимо. [16]-аннулен будет вступать в реакции электрофильного присоединения  $A_E$ , в то время как [18]-аннулен — в реакции электрофильного замещения  $S_E$ .



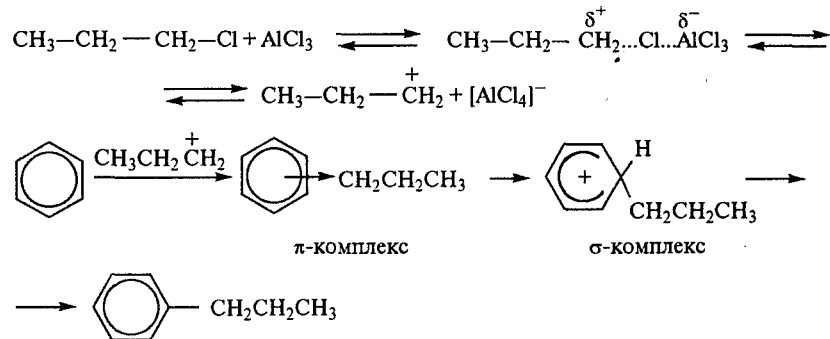
№ 4-6. Образованию биполярной формы молекулы азулена благоприятствует ее ароматический характер (энергия резонанса). Поэтому азулен может ацилировать по р. Фриделя—Крафтса, и электрофил  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  будет вступать в пятичленное кольцо.



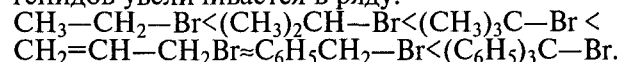
№ 4-7. Алкилирование бензола олефинами протекает по механизму  $S_E$  в присутствии минеральных кислот, генерирующих электрофильную частицу:



В случае алкилирования бензола галогеналканами (р. Фриделя—Крафтса) роль генератора электрофильной частицы выполняет взятая в эквимольном количестве безводная соль  $\text{AlCl}_3$  (или другая кислота Льюиса:  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$  и др.):



Скорость реакции алкилирования зависит от строения радикала в алкилгалогениде и увеличивается с возрастанием стабильности образующегося катиона. Реакционная способность алкилгалогенидов увеличивается в ряду:

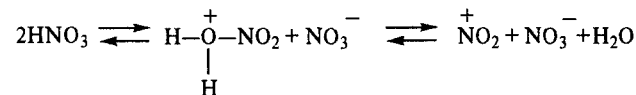


Алкилирующая способность также уменьшается в следующем порядке:  $\text{R}-\text{I} > \text{R}-\text{Br} > \text{R}-\text{Cl}$ , что соответствует изменению величины энергии связи  $\text{C}-\text{Hal}$ , которая разрывается при проведении реакций, замещения:  $\text{C}-\text{I}$  (188,4 кДж/моль);  $\text{C}-\text{Br}$  54 (226,1 кДж/моль);  $\text{C}-\text{Cl}$  (278,4 кДж/моль).

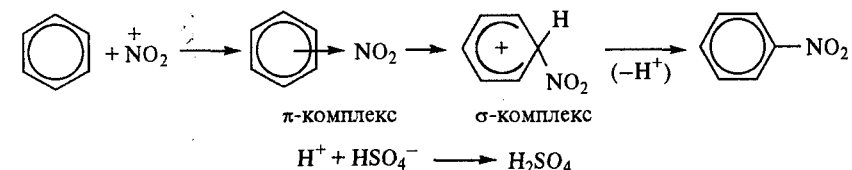
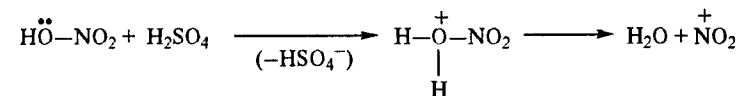
№ 4-8. Теоретически может существовать четыре изомера мононитропроизводного 1-гидрокси-3-метилбензола по положению нитрогруппы при ароматическом кольце. 5-Нитро-1-гидрокси-3-метилбензол не должен образовываться согласно правилу ориентации при нитровании 1-гидрокси-3-метилбензола, в котором оба

заместителя I рода действуют согласованно. В смеси продуктов будет преобладать 4- и 6- нитропроизводные, а 2-нитро-1-гидрокси-3-метилбензол будет присутствовать лишь в незначительных количествах, поскольку его образованию препятствуют пространственные факторы.

№ 4-9. Нитрование бензола нитрующей смесью ( $S_E$ )

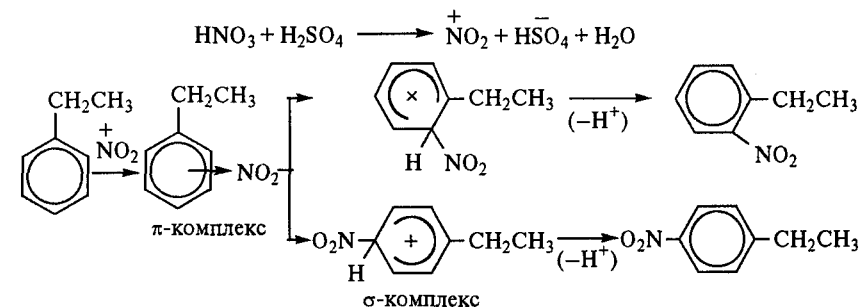


Образование иона нитрония в конц.  $\text{HNO}_3$  можно представить схемой



Добавление солей азотной кислоты вызывает смещение равновесия в сторону недиссоциированных молекул  $\text{HNO}_3$ , т. е. приводит к уменьшению концентрации нитроний-катиона, необходимого для нитрования; поэтому реакция замедляется. Напротив, добавление  $\text{H}_2\text{SO}_4$  способствует протонированию азотной кислоты и связывает образующуюся воду, сдвигая равновесие вправо, т. е. в сторону образования нитроний-катиона. Это способствует протеканию реакции по типу  $S_E$ .

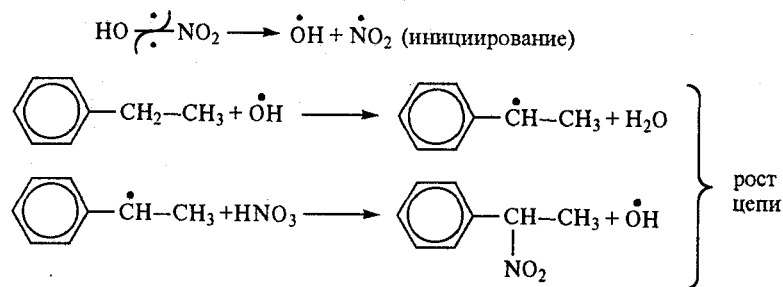
№ 4-10. 1. Нитрование этилбензола нитрующей смесью ( $S_E$ )



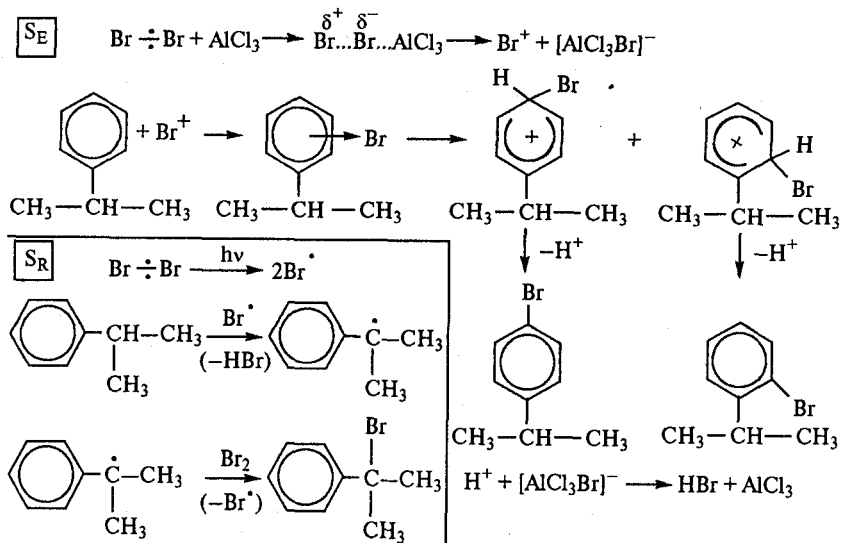
В результате реакции образуется смесь о- и п-нитроэтилбензолов.

2. Нитрование этилбензола при высоких температурах и давлении (по Коновалову) протекает по механизму  $S_R$  и приводит к

$\alpha$ -нитроэтилбензолу:



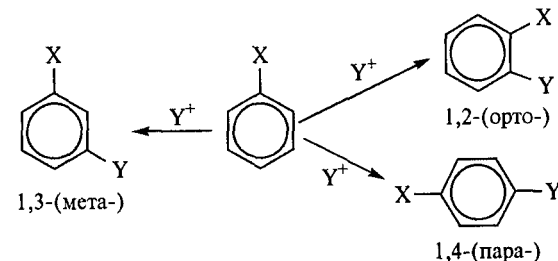
№ 4.11. При бромировании изопропилбензола в прис.  $\text{AlCl}_3$  реализуется механизм  $\text{S}_\text{E}$ ; при этом образуется смесь о- и п-бромизопропилбензолов. Бромирование на свету протекает по механизму  $\text{S}_\text{R}$  с образованием  $\alpha$ -бромизопропилбензола.



№ 4.12. Сульфирование нафталина при температуре  $80^\circ\text{C}$  подчиняется кинетическому контролю и дает  $\alpha$ -нафтальсульфокислоту. При  $160^\circ\text{C}$  реакция подчиняется термодинамическому контролю и приводит к более стабильному  $\beta$ -изомеру, в котором оталкивание объемной  $-\text{SO}_3\text{H}$  и  $\text{H}$  в положении 8 меньше.

№ 4-13 — 4-16. При наличии в ароматическом ядре заместителя  $\text{Y}$  и скорости реакции  $\text{S}_\text{E}$  определяются характером заместителя  $\text{X}$ . В бензоле все атомы углерода и водорода равноценны, поэтому в реакциях электрофильного заме-

щения образуется только один монозамещенный продукт. При введении в молекулу бензола заместителя  $\text{X}$  электрофильная частица  $\text{Y}^+$  (например,  $\text{Cl}^+$ ) может заместить атом водорода в кольце в трех разных положениях:



$\text{X}$ -доноры электронов (заместители I рода):  $\text{O}^-$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OR}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}$ ,  $\text{NR}_2$ ,  $\text{R}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Hal}$ . Они увеличивают электронную плотность в ароматическом ядре, способствуя образованию  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексов с  $\text{Y}^+$ . Наличие таких заместителей повышает скорость реакций  $\text{S}_\text{E}$  и приводит к образованию смеси орто- и пара-дизамещенных продуктов реакции. (Галогены не являются донорами электронов, не облегчают реакции  $\text{S}_\text{E}$ , но ориентируют вновь вступающий заместитель  $\text{Y}$  в орто- и пара-положения.)

$\text{X}$ -акцепторы электронов (заместители II рода):  $\text{NR}_3^+$ ,  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{COR}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOR}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ . Они понижают электронную плотность ароматического ядра, тем самым замедляя скорость взаимодействия с электрофильной частицей  $\text{Y}^+$  в реакциях  $\text{S}_\text{E}$ , и ориентируют вступающий заместитель в мета-положение.

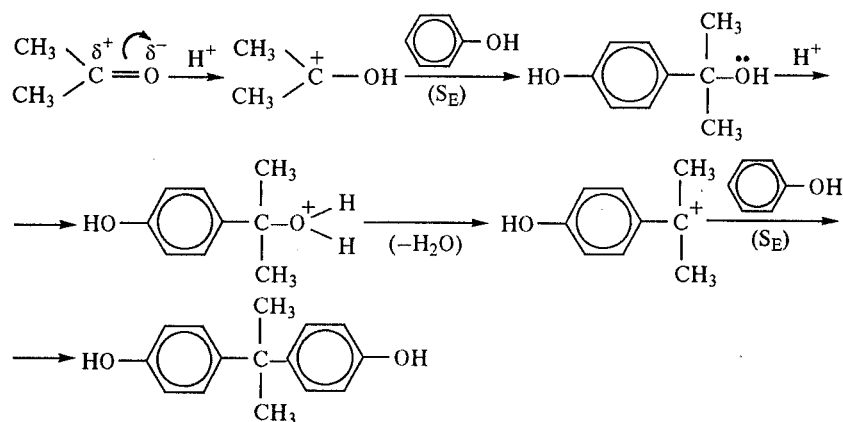
При наличии нескольких заместителей одного рода их общее влияние на скорость реакций  $\text{S}_\text{E}$  усиливается. В случае удаления функциональной группы от ароматического кольца вдоль по углеродной цепи заместителя ее электронное и ориентирующее влияние на протекание реакций  $\text{S}_\text{E}$  резко уменьшается. При несогласованной ориентации двух заместителей образуется сложная смесь продуктов, причем предпочтение отдается ориентирующему действию заместителя I рода.

№ 4-17. При нитровании алкилбензолов получается смесь о- и п-изомеров с примесью небольшого количества м-изомера. Соотношение образующихся о- и п-нитроалкилбензолов зависит от того, в какой степени атака электрофильного реагента в о-положение экранирована алкильной группой. Кроме того, количество о-изомера зависит и от эффективного объема реагента. Так, нитрование толуола, этилбензола, изопропилбензола и третбутилбензола в одинаковых условиях будет приводить к все большему количеству п-изомера по отношению к о-изомеру. Влияние эффективного объема реагента на соотношение о- и п-изомеров можно продемонстрировать на таком примере: нитрование толуола дает

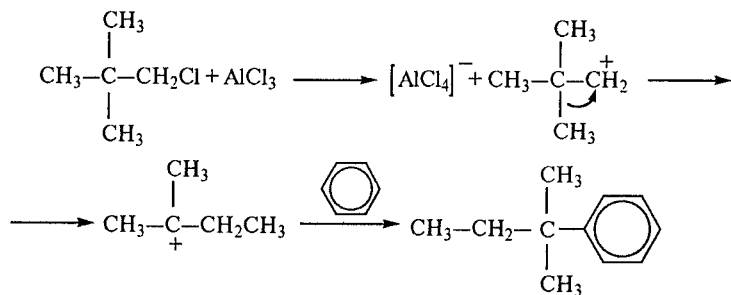
о- и п-нитротолуолы в соотношении 7:5, а сульфирование — о- и п-толуолсульфокислоты в соотношении 4:7.

**№ 4-18.** Наиболее реакционноспособными являются бензольные кольца, содержащие электронодонорные заместители; электроноакцепторные заместители пассивируют бензольное кольцо в реакциях  $S_E$ . Электрофильное замещение будет протекать по фенольному кольцу фенолбензоата, анилиновому фрагменту в бензанилиде, по толлильной половине 4-метилдифенила и по незамещенным бензольным ядрам в 3-нитро-, 4-нитро- и 3,4-динитродифенилах. Аналогичные закономерности в протекании реакций  $S_E$  наблюдаются и в конденсированных ароматических системах, например в нафталине.

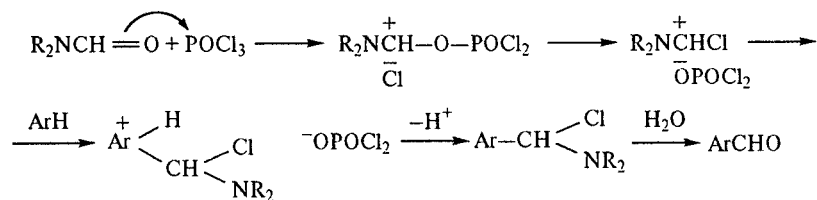
**№ 4-19**



**№ 4-20**

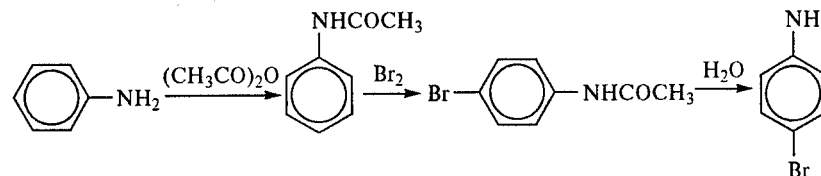


**№ 4-21.** Формилирование по Вильсмейеру применимо только для активированных ароматических соединений (фенолы, амины) и осуществляется с помощью N,N-дизамещенных формамидов в присутствии хлорокиси фосфора:



Сравнительно невысокая электрофильная реакционная способность образующейся в этой реакции электрофильной частицы обусловлена более ярко выраженным +M-эффектом группы  $NR_2$  по сравнению с атомом хлора и тем, что  $POCl_3$  — менее сильная кислота Льюиса, чем  $AlCl_3$ .

**№ 4-22.** Бромирование анилина идет чрезвычайно легко: при обработке бромной водой при температуре 20 °С образуется 2,4,6-триброманилин. Чтобы осуществить монобромирование анилина, его ацилируют. При этом резко понижаются электронодонорные свойства аминогруппы и увеличивается ее объем. Поэтому галоген вступает практически только в пара-положение. Ацильную группу затем удаляют гидролизом:



**№ 4-35 — 4-120.** Синтез полизамещенных ароматических соединений осуществляют поэтапным введением заместителей. Порядок выполнения стадий должен соответствовать правилам ориентации: характер присутствующих в ядре групп определяет строение продуктов последующих реакций  $S_E$ . Карбоксильную группу вводят в ароматическое кольцо в две стадии: сперва арен алкилируют или формилируют, а затем окисляют полученное соединение.

**№ 4-35.** Бензол алкилируют этиленом (в прис.  $H_3PO_4$ ) или  $C_2H_5Cl$  (в прис.  $AlCl_3$ ), затем хлорируют в условиях  $S_R$  (на свету).

**№ 4-36.** м-Нитротретбутилбензол получают алкилированием нитробензола изобутиленом в присутствии минеральной кислоты.

**№ 4-37.** Гидробромированием изобутилена в прис.  $H_2O_2$  синтезируют изобутилбромид, которым алкилируют бензол, полученный изобутилбензол нитруют по Коновалову.

**№ 4-38.** Дегидратацией пропанола-1 получают пропилен; алкилирование бензола пропиленом (в прис.  $H_3PO_4$ ) дает изопропилбензол, последний, нитруясь по Коновалову, превращается в  $\alpha$ -нитроизопропилбензол.

№ 4-39. Бензол получают циклотримеризацией ацетилена, его алкилируют пропиленом, изопропилбензол хлорируют на свету.

№ 4-40. Последовательно выполняют стадии алкилирования бензола, окисления алкилбензола перманганатом калия, нитрования бензойной кислоты.

№ 4-41. Готовят п-бромтолуол обработкой толуола диоксидом бромидом, затем его нитруют по Коновалову.

№ 4-42. Бензол сульфируют олеумом; бензолсульфо кислоту алкилируют  $\text{CH}_3\text{I}$  (в прис.  $\text{AlCl}_3$ ).

№ 4-43. Хлорбензол алкилируют пропиленом (в прис.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и окисляют боковую цепь перманганатом калия.

№ 4-44. Тoluол окисляют, а затем сульфируют.

№ 4-45. Хлорированием толуола на свету синтезируют хлористый бензил, который вводят в р. Вюрца с натрием.

№ 4-46. Бензол последовательно обрабатывают  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (в прис.  $\text{AlCl}_3$ ) и 10 %-й  $\text{HNO}_3$  (в газовой фазе).

№ 4-47. Бензол нитруют, затем бромруют.

№ 4-48. Бензол бромруют, потом нитруют.

№ 4-49. Конечный продукт получают сульфированием хлорбензола.

№ 4-50. Бензол обработкой олеумом превращают в бензолсульфо кислоту, которая при бромировании дает м-бромбензолсульфо кислоту.

№ 4-51. Тoluол нитруют нитрующей смесью до п-нитротолуола, который при хлорировании в прис.  $\text{AlCl}_3$  образует 2-хлор-4-нитротолуол.

№ 4-52. Последовательно проводят четыре реакции: алкилирование, окисление, алкилирование и окисление.

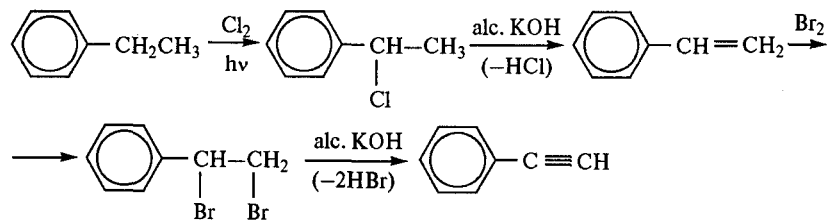
№ 4-53. о-Нитротолуол бромруют до 2-нитро-4-бромтолуола,  $\text{CH}_3$  превращают в  $\text{COOH}$  окислением  $\text{KMnO}_4$ .

№ 4-54. м-Ксилол нитруют ( $\text{S}_E$ ), алкильные группы окисляют  $\text{KMnO}_4$ .

№ 4-55. Бензол ацилируют ацетилхлоридом (в прис.  $\text{AlCl}_3$ ), полученный ацетофенон бромруют (в прис.  $\text{AlCl}_3$ ).

№ 4-56. В бензольное кольцо вводят по очереди бром, сульфогруппу и нитрогруппу.

№ 4-57.



№ 4-58. Из ацетилена действием  $\text{NaNH}_2$  и  $\text{CH}_3\text{I}$  синтезируют метилацетилен; при циклотримеризации он превращается в 1,3,5-триметилбензол, который гидрируют.

№ 4-59. 1,3,5-Триметилбензол (см. № 4-58) окисляют  $\text{KMnO}_4$ .

№ 4-62. Циклогексан дегидрируют до бензола, затем хлорируют на свету.

№ 4-63. Нафталин нитруют, 1-нитронафталин окисляют  $\text{KMnO}_4$ .

№ 4-64. Циклогексан дегидрируют до бензола, который ацилируют ацетилхлоридом (в прис.  $\text{AlCl}_3$ ).

№ 4-65. Этилбензол бромруют на катализаторе  $\text{AlCl}_3$ , затем на свету и обрабатывают спиртовым раствором  $\text{KOH}$ .

№ 4-66. Бензол алкилируют  $\text{CH}_3\text{I}$  (в прис.  $\text{AlCl}_3$ ) до толуола; последний хлорируют на свету до  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CCl}_3$ .

№ 4-67. Дегидрированием этилена получают ацетилен, циклотримеризуют в бензол и алкилируют этиленом в прис.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

№ 4-68. Бензол получают из ацетилена и алкилируют пропиленом в кислой среде.

№ 4-69. Из пропанола-1 готовят 1-бромпропан, которым алкилируют бензол (в прис.  $\text{AlCl}_3$ ).

№ 4-70. Алкилирование бензола проводят пропиленом в прис.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; пропилен — продукт внутримолекулярной дегидратации пропилового спирта.

№ 4-71. Обработкой гексанола  $\text{PCl}_5$  синтезируют 1-хлоргексан, которым алкилируют резорцин в прис.  $\text{AlCl}_3$ .

№ 4-72. Тoluол сульфируют, п-толуолсульфо кислоту бромруют (в прис.  $\text{AlCl}_3$ ).

№ 4-73. Бензол бромруют, нитруют и вновь бромуют.

№ 4-74. Анизол нитруют, затем бромуют двукратным количеством брома в прис.  $\text{AlCl}_3$ .

№ 4-75. Нафталин хлорметилируют и гидролизуют.

№ 4-76. Диеновой конденсацией гексадиена-1,3 с этиленом получают 3-этилциклогексен-1, который дегидрируют.

№ 4-77. м-Крезол алкилируют пропиленом, затем гидрируют.

№ 4-78. Винилбензол (см. № 4-57) окисляют по Вагнеру.

№ 4-79. Из пропилена действием  $\text{NBS}$  получают аллилбромид; им алкилируют бензол и продукт реакции окисляют по Вагнеру.

№ 4-80. Реакцией Дильса—Альдера между бутadiеном-1,3 и этиленом (полученным дегидробромированием бромистого этила) синтезируют циклогексен, который дегидрируют до бензола. Этилбензол получают из бензола и бромистого этила в результате р. Фриделя—Крафтса.

№ 4-81. Бензол алкилируют в этилбензол, окисляют до бензойной кислоты, последнюю вновь алкилируют.

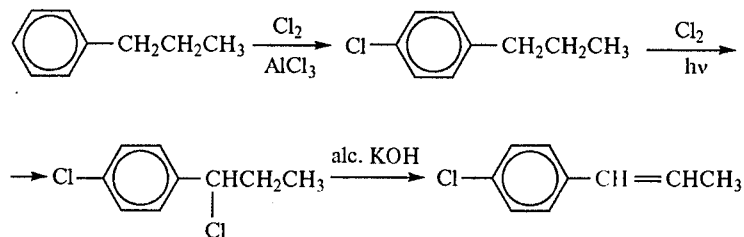
№ 4-82. Полимеризуют винилбензол (см. № 4-57).

№ 4-83. Тoluол получают дегидрированием 3-метилциклогексена-1 — аддукта диеновой конденсации пентадиена-1,3 с этиленом.

№ 4-84. Окислением бензола ( $O_2$ ;  $V_2O_5$ ;  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ) получают малеиновый ангидрид и малеиновую кислоту. Последнюю бромруют по двойной связи и образующуюся 2,3-дибромбутандиовую кислоту дегидробромируют спиртовой щелочью.

№ 4-85. Циклотримеризация ацетилена дает бензол, его обработка ( $CH_3Cl + AlCl_3$ ) — толуол; исчерпывающее нитрование нитрующей смесью — 2,4,6-тринитротолуол.

№ 4-86



№ 4-87. Этилбензол хлорируют на свету,  $\alpha$ -хлорэтилбензол дегидрохлорируют, стирол обрабатывают бромной водой.

№ 4-88.  $Na-C\equiv C-Na$  вводят в реакцию с 2 моль бромбензола.

№ 4-89. Этилбензол синтезируют алкилированием бензола этилбромидом, реагенты для р. Фриделя—Крафтса получают из ацетилена.

№ 4-90. Циклогексан дегидрируют, а полученный бензол окисляют ( $O_2$ ;  $V_2O_5$ ;  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ).

№ 4-91. Дивинил получают из этанола по Лебедеву, малеиновый ангидрид — окислением бензола. Эти вещества используют в диеновой конденсации.

№ 4-92. Толуол превращают в п-нитротолуол и хлорируют на свету.

№ 4-93. Бензол алкилируют  $CH_3Cl$  (в прис.  $AlCl_3$ ), затем сульфорируют.

№ 4-94. Ацетилен превращают в бензол и  $CH_3COOH$ , уксусную кислоту переводят в хлорангидрид и им ацилируют бензол.

№ 4-95. Алкилированием бензола  $CH_3Cl$  (в прис.  $AlCl_3$ ) получают толуол, который нитруют; п-нитротолуол бромруют ( $AlCl_3$ ); образующийся 2-бром-4-нитротолуол окисляют  $KMnO_4$ .

№ 4-96. Дважды хлорируют: сперва в прис.  $AlCl_3$ , затем на свету; полученный п-хлор( $\alpha$ -хлорэтил)бензол дегидрохлорируют действием водно-спиртового раствора  $KOH$ .

№ 4-97. м-Бромбензойную кислоту (см. № 4-54) гидрируют.

№ 4-98. Озонолиз бензола приводит к глиоксалу, который окисляют.

№ 4-99. Циклогексан дегидрируют, образующийся бензол подвергают озонолизу.

№ 4-100. Восстановлением нитробензола получают анилин, его ацилируют до N-ацетиланилина и нитруют в пара-положение. N-ацетильную группу удаляют гидролизом.

№ 4-101. Реакцией Вюрца из бромбензола синтезируют дифенил, который нитруют до 4,4'-динитродифенила.

№ 4-102. Из этилена готовят бромистый этил и бензол (через циклотримеризацию ацетилена). В результате взаимодействия этих веществ в прис.  $AlCl_3$  получают этилбензол, его бромруют ( $AlCl_3$ ) и образующийся п-бромэтилбензол используют в р. Вюрца.

№ 4-103. Реакцией Вюрца из бромбензола получают дифенил, его нитруют до 4-нитродифенила, затем бромруют.

№ 4-104. Толуол бромруют диоксандибромидом; продукт реакции п-бромтолуол вводят в р. Вюрца и 4,4'-диметилдифенил окисляют  $KMnO_4$ .

№ 4-105. м-Ксилол нитруют, 4-нитро-1,3-диметилбензол окисляют  $KMnO_4$ .

№ 4-106. м-Ксилол сульфорируют,  $CH_3$ -группы окисляют до  $-COOH$ .

№ 4-107. Циклогексан дегидрируют до бензола; последний восстанавливают по Бёрчу (натрием в аммиаке).

№ 4-108. Окислением бензола ( $O_2$ ;  $V_2O_5$ ;  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ) получают малеиновый ангидрид и используют его в диеновой конденсации с изопреном.

№ 4-109. Бензол алкилируют этиленом ( $H_3PO_4$ ), этилбензол хлорируют на свету и  $\alpha$ -хлорэтилбензол вводят в р. Вюрца.

№ 4-110. Гидрированием бензола получают циклогексан, его бромруют и полученный бромциклогексан используют в р. Вюрца.

№ 4-111. Толуол хлорируют на свету до (трихлорметил)бензола, а затем реакцию хлорирования проводят в прис.  $AlCl_3$ .

№ 4-112. Дегидрированием пропилена получают метилацетилен, его циклотримеризуют и проводят озонолиз 1,3,5-триметилбензола.

№ 4-113. При обработке толуола диоксандибромидом образуется п-бромтолуол; его сначала гидрируют до 4-бром-1-метилциклогексана, который дегидробромируют и обрабатывают бромной водой.

№ 4-114. Бензол гидрируют; циклогексан окисляют конц.  $HNO_3$  в адипиновую кислоту.

№ 4-115. Пропилен обрабатывают  $HBr/H_2O_2$ ; бензол алкилируют  $CH_3CH_2CH_2Br/AlCl_3$ ; пропилбензол нитруют ( $S_E$ ), хлорируют ( $S_R$ ) и дегидрохлорируют (alc.  $KOH$ ).

№ 4-116.  $\alpha$ -Метилстирол получают дегидрохлорированием  $\alpha$ -хлоризопропилбензола (см. № 4-53).

№ 4-117. Изопропилбензол бромруют в прис.  $AlCl_3$ , а затем на свету. Полученный дибромид обрабатывают alc.  $KOH$  и п-бром- $\alpha$ -метилстирол вводят в реакцию с бромной водой.

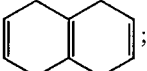
№ 4-118. Пропилбензол (см. № 4-115) бромруют на свету и дегидробромируют.

№ 4-119. Толуол гидрируют, метилциклогексан бромуют и дегидробромируют.

№ 4-120. Толуол бромуют диоксандибромидом; п-бромтолуол гидрируют и дегидробромируют.

№ 4-122 — № 4-133. Структура соединений:

№ 4-122 вторбутилбензол; № 4-123 1-метил-3-этилбензол; № 4-124 п-нитроэтилбензол; № 4-125 1-метил-4-винилбензол; № 4-126 мезитилен (1,3,5-триметилбензол); № 4-127 аллилбензол; № 4-128 фенилацетилен; № 4-129 1,3,5-триметилбензол; № 4-130 1,2-дихлорнафталин; № 4-131 4-нитро-1-бромнафталин; № 4-132

1-нитро-2-метилнафталин; № 4-133 

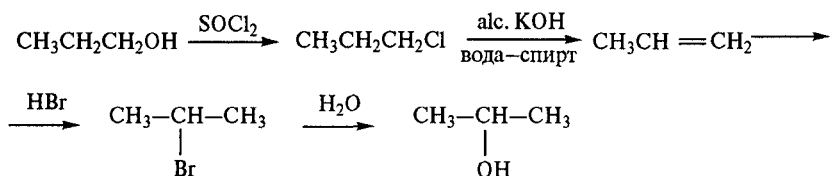
№ 4-134: а) 2,3- и 3,4-диаминобензойные кислоты при декарбонировании дают о-фенилендиамин (т. пл. 104 °С); б) 2,4,3,5- и 2,6-диаминобензойные кислоты превращаются в м-фенилендиамин (т. пл. 64 °С); в) 2,5-диаминобензойная кислота — в 1,4-диаминобензол (т. пл. 142 °С).

№ 4-135. Этилбензол и м-диметилбензол имеют три монобромпроизводных по кольцу, о-диметилбензол — два, а п-диметилбензол — один.

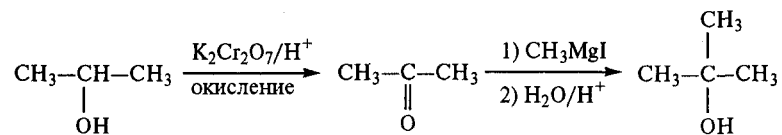
## ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ, СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

Схемы взаимных превращений спиртов

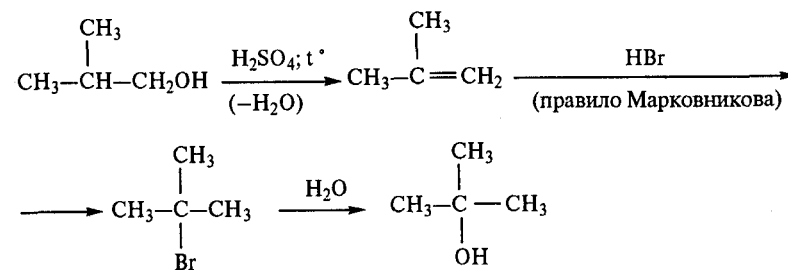
1. Превращение первичного спирта во вторичный:



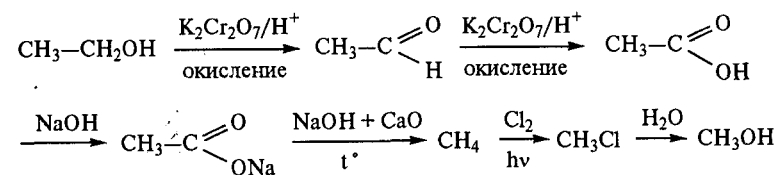
2. Превращение вторичного спирта в третичный:



3. Превращение первичного спирта в третичный:



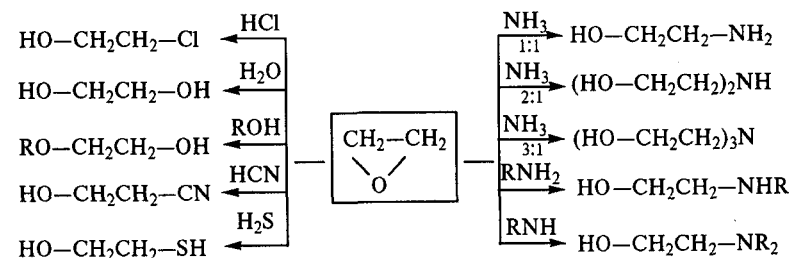
4. Превращение высшего спирта в низший:

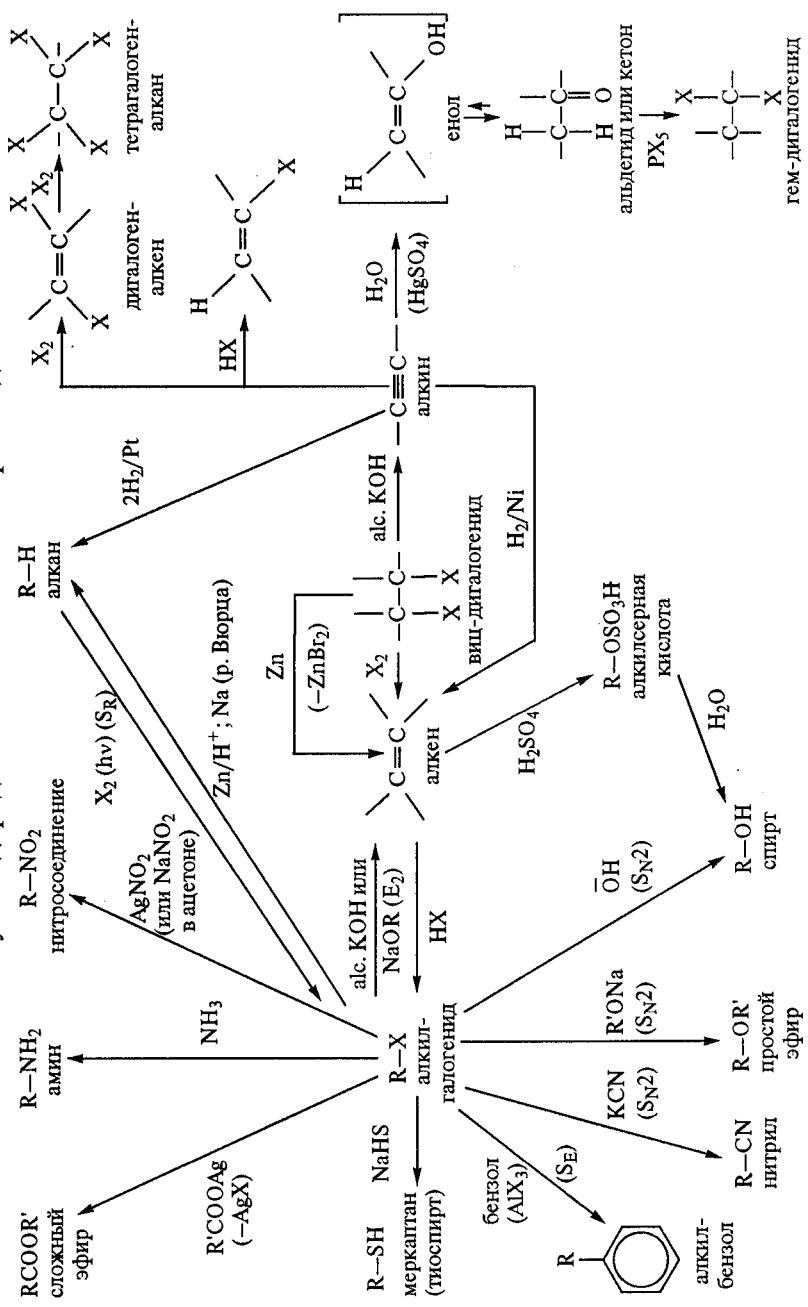


5. Превращение низшего спирта в высший:



Окись этилена

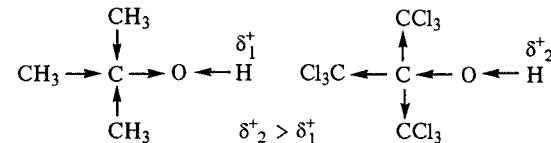




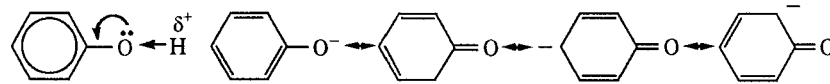
№ 5-2 — 5-6. Кислотные свойства спиртов и фенолов выражаются равновесием  $R-O-H \rightleftharpoons R-O^- + H^+$ . Гидроксил проявляет здесь очень слабые кислотные свойства (равновесие сминуто влево).

Кислотные свойства спиртов зависят от природы R, с которым связан гидроксил. Кислотность первичных спиртов близка к кислотности воды. У третичных спиртов она еще меньше, так как алкильные группы своим +I<sub>эфф</sub> уменьшают полярность связи O—H и подавляют ее склонность к диссоциации.

Введение в радикал электроноакцепторных заместителей (Cl, NO<sub>2</sub> и др.) усиливает кислотные свойства в результате -I<sub>эфф</sub>.



Повышенной по сравнению со спиртами кислотностью обладают и фенолы. Здесь неподеленная пара электронов кислородного атома вступает в сопряжение с π-электронной системой ароматического кольца. В результате электронная плотность O-атома частично перемещается на связь C—O, увеличивая при этом электронную плотность в бензольном ядре (особенно в o- и p-положениях). Электронная пара связи O—H сильнее притягивается к атому кислорода, способствуя созданию большего положительного заряда на атоме водорода гидроксильной группы и, следовательно, отщеплению этого водорода в виде протона. Второй причиной повышенной кислотности фенола является особая устойчивость фенолят-аниона, образующегося после отщепления протона. Эта устойчивость является следствием делокализации отрицательного заряда:

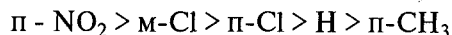


При взаимодействии кислорода с π-электронной системой ароматического ядра наблюдается мезомерный эффект — растекание электронной плотности по всей сопряженной системе. Отдавая электроны, кислород проявляет положительный мезомерный эффект (+M<sub>эфф</sub>).

№ 5-2 фенол > тимол; № 5-3 2,4-динитрофенол > фенол > 2-этилфенол (реакционная способность в реакциях S<sub>E</sub> уменьшается в противоположном направлении); № 5-4: а) трис(трихлорметил)метанол > бутиловый спирт > третбутиловый спирт, б) 2,4,6-три-

хлорфенол > 2,4-дихлорфенол > п-хлорфенол > фенол > циклогексанол, в) 2,4,6-тринитрофенол > м-нитрофенол > фенол > п-крезол; № 5-5 2,4-динитрофенол ( $K_a = 1,1 \cdot 10^{-4}$ ) и 2,4,6-тринитрофенол ( $K_a = 4,2 \cdot 10^{-1}$ ) в отличие от большинства фенолов являются более сильными кислотами, чем угольная кислота ( $K_a = 4,3 \cdot 10^{-7}$ ) и вытесняют ее из солей, при этом образуются водорастворимые феноляты; № 5-6 смесь о-крезола и бензильного спирта обрабатывают водным раствором гидроксида натрия. о-Крезол превращается в о-крезолят натрия и переходит в водный раствор, а нерастворимый в воде бензильный спирт образует слой, который отделяют на делительной воронке и очищают перегонкой. Насыщением водного слоя углекислым газом регенерируют о-крезол, его экстрагируют эфиром, растворитель упаривают.

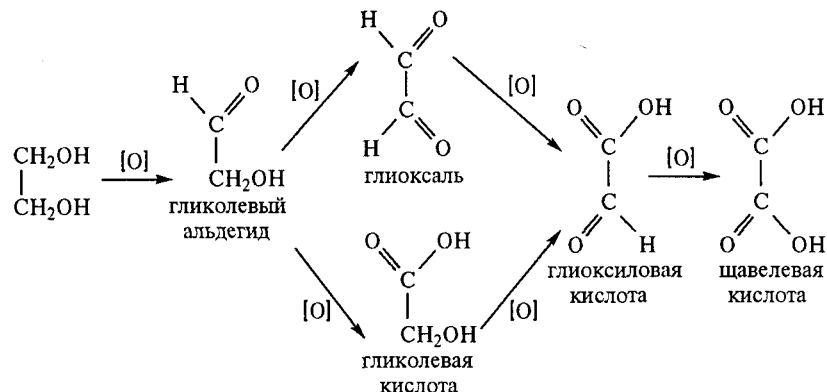
№ 5-7. Прочность межмолекулярной водородной связи между диоксаном и различными замещенными фенолами зависит от степени протонизации водорода в гидроксильной группе фенола. При увеличении кислотности фенола взаимодействие с кислородным атомом диоксана будет усиливаться. Водородная связь между диоксаном и перечисленными соединениями ослабляется в следующем ряду:



№ 5-8. Молекулы спиртов в отличие от галогенопроизводных ассоциированы за счет образования водородных связей. При этом проявляются одновременно протонная подвижность водорода гидроксильной группы и основные свойства входящего в нее атома кислорода. Ассоциаты спиртов имеют следующее строение:

$\begin{matrix} \text{R} & & \text{R} & & \text{R} \\ & \backslash & / & \backslash & / \\ & \text{O} \cdots \text{H} & \cdots \text{O} & \cdots \text{H} & \cdots \text{O} \cdots \text{H} \end{matrix}$ . Энергия водородной связи (H...O) составляет 20 кДж/моль, т. е. существенно меньше, чем ковалентной связи H—O (460 кДж/моль). Тем не менее разрушение водородных связей, которое должно предшествовать испарению вещества при кипении, требует определенных энергетических затрат, что и выражается в повышении температуры кипения. Многоатомные спирты в еще большей степени ассоциированы, так как содержат большее число OH-групп, участвующих в образовании водородных связей. Благодаря этому они обладают еще более высокими температурами кипения, а также повышенной растворимостью в воде.

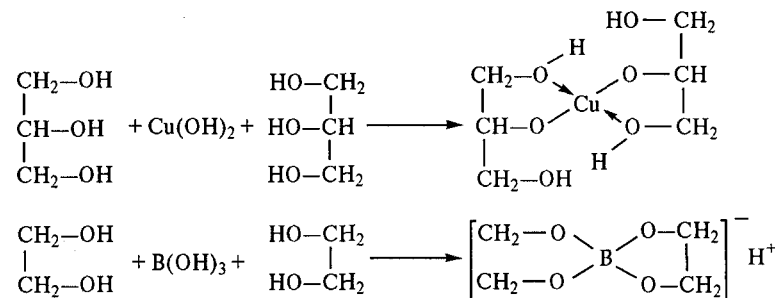
№ 5-9. Окисление этиленгликоля может привести к образованию пяти продуктов в зависимости от последовательности и степени окисления спиртовых групп: частичное окисление всегда дает смесь промежуточных продуктов. Полное окисление приводит к щавелевой кислоте:



При действии на этиленгликоль перекиси водорода в присутствии солей  $\text{Fe}^{++}$  получается преимущественно гликолевый альдегид, разб.  $\text{HNO}_3$  — глиоксаль, конц.  $\text{HNO}_3$  — глиоксиловая кислота.

№ 5-10. Отличие фенолов от предельных одноосновных спиртов: большая кислотность (фенолы растворяются в растворах щелочей, спирты — нет), пониженная реакционная способность OH-группы в реакциях замещения, активное участие в реакциях  $\text{S}_E$  по ароматическому кольцу, образование фиолетового окрашивания с водным раствором  $\text{FeCl}_3$ .

Особенности многоатомных спиртов: способность давать производные по одной или нескольким OH-группам, образование комплексных соединений с гидроксидом меди и борной кислотой:



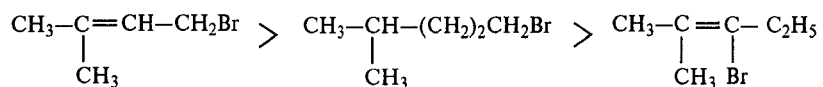
№ 5-11. о-Крезол дает фиолетовое окрашивание с раствором  $\text{FeCl}_3$ ; глицерин растворяет свежеприготовленный голубой осадок  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  с образованием темно-синего глицерата меди; аллиловый спирт обесцвечивает бромную воду и фиолетовый раствор перманганата калия; пропиловый спирт не дает ни одной из перечисленных реакций.

№ 5-12. Способность спиртов подвергаться внутримолекулярной дегидратации уменьшается в ряду третичный спирт > вторичный спирт > первичный спирт в соответствии с легкостью образования и устойчивостью катионов. В нашем примере: 2-метилпентанол-2 > 3-метилбутанол-2 > 4-метилпентанол-1.

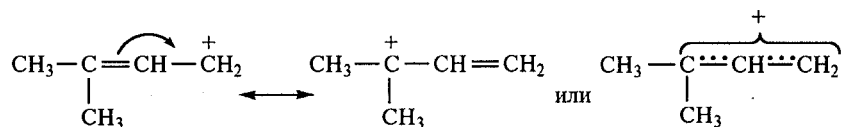
№ 5-14. Иодистые алкилы обладают самой высокой реакционной способностью, поскольку связь C—I имеет наибольшую длину и наименьшую энергию разрыва.

№ 5-15. Скорость гидролиза галогеналканов падает в ряду: иодиды — бромиды — хлориды вследствие уменьшения длин связей углерод — галоген и увеличения энергии их разрыва (45, 54 и 66,5 ккал/моль соответственно).

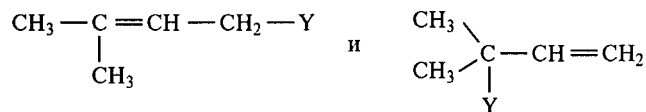
№ 5-16. Подвижность галогена уменьшается в следующем порядке:



Атом брома в 4-бром-2-метилбутене-2 проявляет наибольшую склонность к замещению на нуклеофильные реагенты. При  $S_N1$  гетеролиз молекулы на ионы происходит легче из-за наличия двойной связи, которая участвует в рассредоточении положительного заряда в карбкатионе, что способствует его стабилизации.



При этом образуются два продукта замещения:



Механизму  $S_N2$  благоприятствует то, что за счет  $-I_{эфф}$  винильной группы в соединениях типа  $\text{>C}=\text{CH}-\text{CH}_2^{\delta+}$  на атакуемом атоме углерода  $\delta^+$  больше, чем в соответствующем галогеналкане.

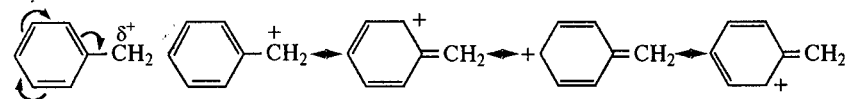
Наименьшая активность 3-бром-2-метилпентена-2 в реакциях нуклеофильного замещения обусловлена наличием у атома брома  $+M_{эфф}$ . Наличие у винильной группы (с одним из атомов углерода которой связан атом брома) электроноакцепторных свойств обуславливает смещение неподеленной пары р-электронов атома брома

$\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\overset{\cdot\cdot}{\text{Br}}$ : Так как у галогенов  $-I_{эфф} > +M_{эфф}$ , отрицатель-

ный конец диполя винильного типа все равно находится на атоме галогена, однако  $\delta^+$  на атакуемом атоме углерода оказывается значительно сниженным, а атом брома становится несколько сильнее, чем одноковалентно связанный с винильной группой. Это должно приводить к уменьшению реакционной способности галодвинилов по сравнению с галогеналканами.

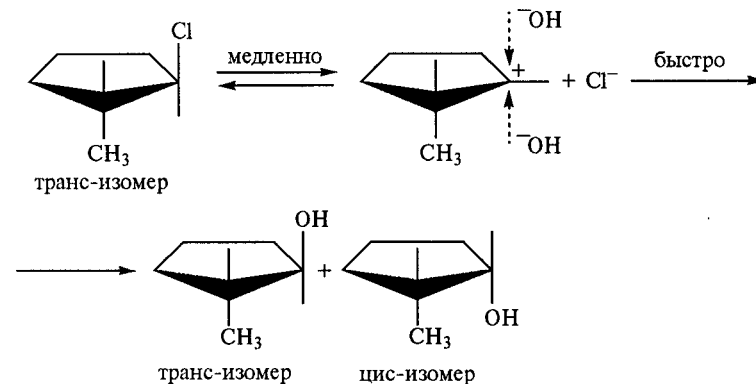
№ 5-17. В 1,4-дихлорбутене-1 более реакционноспособным является хлор в положении 4; в 3,4-дибромпентене-1 более подвижен бром в положении 3; в 1-хлор-4-иодбутане более активен иод; в 1,2-дихлор-2-метилбутане — хлор в положении 1 ( $S_N2$ ) или 2 ( $S_N1$ ).

№ 5-18. Хлористый бензил более реакционноспособен по сравнению с циклогексилхлорметаном в условиях проведения реакций как по механизму  $S_N1$ , так и по механизму  $S_N2$ . При  $S_N1$  фенил участвует в рассредоточении положительного заряда в образующемся катионе:



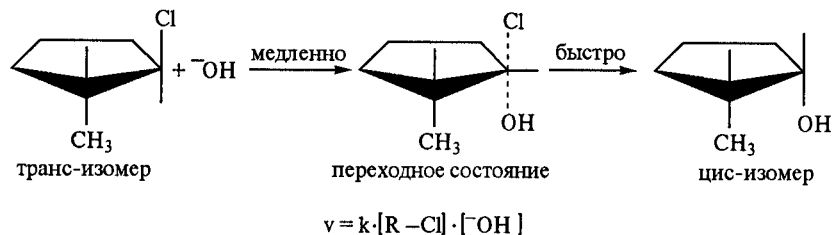
При  $S_N2$  фенил будет оказывать меньшее экранирующее действие при атаке нуклеофильным реагентом (см. № 5-16).

№ 5-19.  $S_N1$ . Скорость реакции пропорциональна концентрации галогеналкана в 1-й степени и не зависит от концентрации нуклеофильного реагента (щелочи):  $v = k \cdot [\text{R}-\text{Cl}]$ . Следовательно, на первой, медленной, стадии  $^-\text{OH}$  не участвуют. На этой стадии происходит диссоциация галогеналкана на анион галогена и карбкатион, имеющий плоское строение. Вторая, быстрая, стадия заключается в атаке положительно заряженного C-атома нуклеофилом. Суммарная скорость реакции практически не изменяется. Поскольку плоский катион может быть равновероятно атакован  $^-\text{OH}$  с обеих сторон (сверху и снизу), то в результате реакции образуется смесь пространственных изомеров (1:1) продукта реакции:



Из индивидуальных оптически активных изомеров исходного вещества получается рацемическая смесь продуктов реакции.

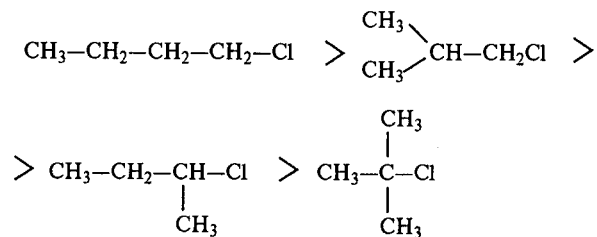
$S_N2$ . Скорость реакции пропорциональна концентрации галогенида и нуклеофила. На медленной стадии участвуют оба реагента, при этом образуется переходная структура, от которой отщепляется анион галогена:



При  $S_N2$  в переходном состоянии С-атом и три заместителя лежат в одной плоскости. Нуклеофил подходит со стороны, противоположной атому галогена. Происходит обращение конфигурации.

Порядок  $S_N$  определяется: 1) стабильностью карбкатиона; 2) доступностью С-атома для атаки нуклеофилом. Известно, что третичные карбкатионы наиболее стабильны, а первичные — наименее. Первичные атомы углерода наиболее доступны для атаки, третичные — наименее из-за пространственных затруднений. Замещение у третичного С-атома должно идти по  $S_N1$ , а у первичного — по  $S_N2$ ; при вторичном атоме реакция может идти и по  $S_N1$ , и по  $S_N2$ , и по двум механизмам одновременно. Полярная среда благоприятствует протеканию реакции по  $S_N1$  (сольватация способствует образованию ионов), неполярная — по  $S_N2$ .

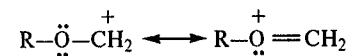
№ 5-20. В реакциях  $S_N2$  изомерные хлорбутаны располагаются по уменьшению реакционной способности в ряд:



Решающее влияние в данном случае оказывает экранирующее действие алкильных групп и в меньшей степени незначительное

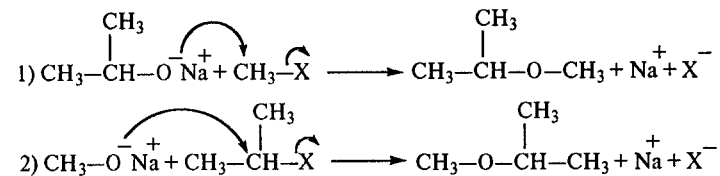
уменьшение  $\delta^+$  на атакуемом нуклеофильным реагентом атоме углерода.

№ 5-21. Соединения, которые подвергаются реакции  $S_N1$ , должны быть способны к образованию относительно стабильных катионов. Первичные галогениды типа  $\text{ROCH}_2\text{X}$  образуют карбкатионы легче, чем  $\text{RCH}_2\text{X}$  (где  $\text{R} \neq \text{C}_6\text{H}_5-$  и  $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ ), за счет стабилизации катиона резонансом:

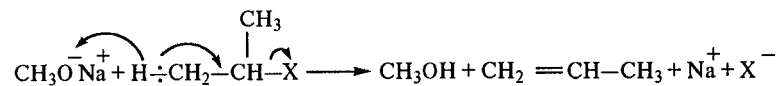


№ 5-22. Изопропилтретбутиловый эфир лучше получать, действуя на раствор бромистого изопропила в апротонном растворителе третбутилатом натрия. Обратная комбинация исходных реагентов (изопропилат натрия и третбутилбромид) в данном случае исключается, ввиду того что изопропилат натрия, действуя как сильное основание, полностью превратит более склонный к реакции элиминирования третбутилбромид в изобутилен. В первом случае выход также невысок из-за элиминирования с образованием пропилена. Вторичные галогеналканы дегидрогалогенируются под действием оснований в меньшей степени, чем третичные (см. № 5-23).

№ 5-23

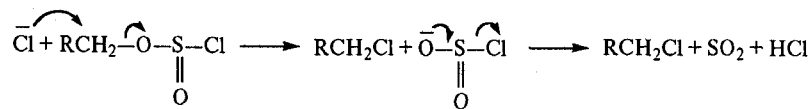


Механизм  $S_N2$ ; атака нуклеофила (алкоголят-аниона) легче протекает по первичному С-атому метильной группы, чем по более пространственно защищенному вторичному С-атому изопропильной группы. Выход продукта по методу 2 снижает также протекающее в значительной степени элиминирование галогеноводорода ( $E_2$ ):

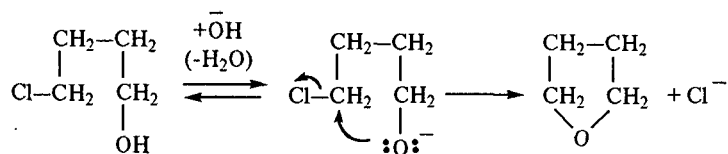


№ 5-24. Внутримолекулярная дегидратация бутанола-1 приводит к бутену-1, а межмолекулярная — к дибутиловому эфиру:

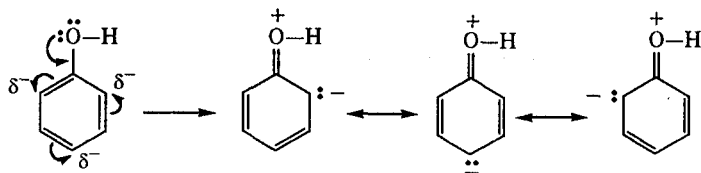




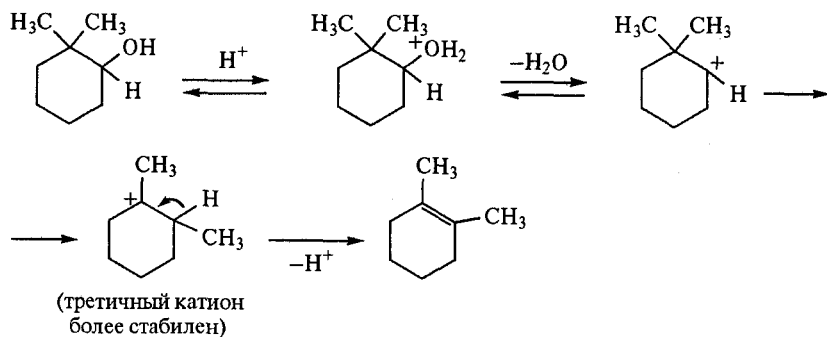
№ 5-29.



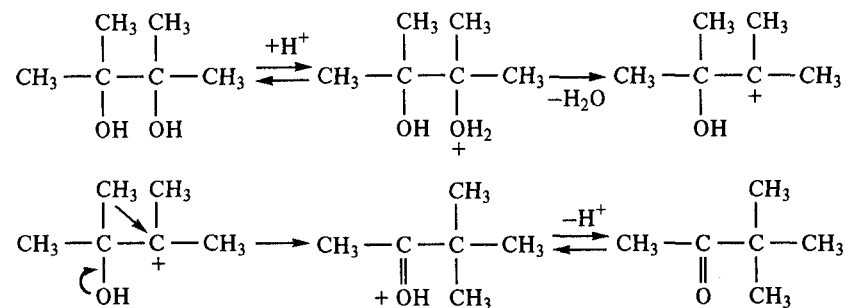
№ 5-30. В реакциях нуклеофильного замещения гидроксильной группы в спиртах происходит разрыв связи C—OH; однако в фенолах связь между атомами углерода и кислорода более прочная благодаря сопряжению неподеленной пары р-электронов атома кислорода с ароматическим кольцом. Этим объясняется малая реакционная способность фенола по отношению к конц. HBr.



№ 5-31

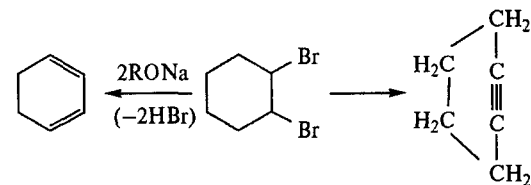


№ 5-32. Пинаколиновая перегруппировка включает две стадии: 1) отщепление воды от протонированного гликоля с образованием карбониевого иона; 2) перегруппировку карбониевого иона с 1,2-сдвигом с образованием протонированного кетона.



№ 5-33: а) п-крезол растворяется в водном р-ре NaOH, бензиловый спирт — нет; б) фенол растворяется в водном р-ре NaOH, циклогексан — нет; в) циклогексен обесцвечивает Br<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub>, циклогексанол — нет; г) аллилфениловый эфир обесцвечивает Br<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub>, а фенилпропиловый эфир — нет; д) п-крезол растворяется в водном р-ре NaOH, анизол — нет; е) пикриновая кислота растворяется в NaHCO<sub>3</sub>.

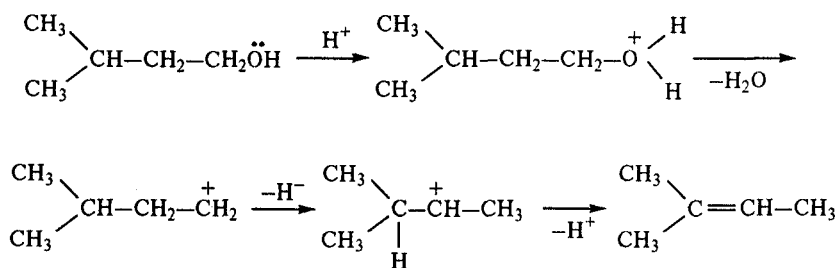
№ 5-34. Шестичленный цикл не может включать тройную связь; это энергетически невыгодно из-за сильного напряжения.



№ 5-35. Гидролиз в водной HCOOH протекает по механизму S<sub>N</sub>1. Скорость реакции уменьшается в ряду трифенилбромметан > дифенилбромметан > 2-бром-2-фенилпропан > 2-бром-2-метилпропан, учитывая, что фенил лучше, чем метил, делокализует положительный заряд катиона.

№ 5-36. 2-Хлор-2-фенилпропан > 1-хлор-1-фенилпропан > 1-хлор-3-фенилпропан.

№ 5-37. При дегидратации изоамилового спирта образующийся первичный катион переходит за счет миграции гидрид-иона в более энергетически выгодный вторичный катион, который стабилизируется, выбрасывая протон:

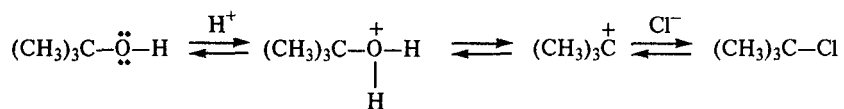


№ 5-38. Гидролиз  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  как первичного галогеналкана надо проводить в условиях, благоприятствующих механизму  $\text{S}_{\text{N}}2$ , т. е. щелочью в водно-спиртовом растворе. В этих условиях спирт из третбутилбромида получить не удастся, так как в этом случае преобладает реакция элиминирования с образованием изобутилена. Заменить бром на гидроксил в  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$  можно кипячением его с водой, связывая образующийся  $\text{HBr}$  каким-либо органическим основанием.

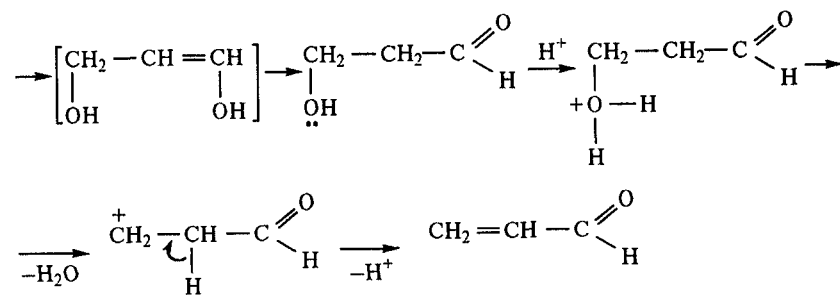
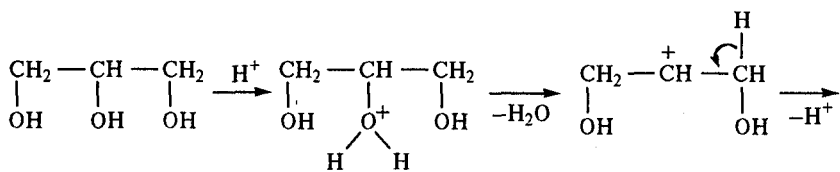
№ 5-39. При гидролизе хлористого кротила водн. р-ром  $\text{KOH}$  реакция идет предпочтительно по механизму  $\text{S}_{\text{N}}2$  и образуется преимущественно кротилловый спирт  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ . При гидролизе водой реакция идет преимущественно по механизму  $\text{S}_{\text{N}}1$  с образованием приблизительно равных количеств кротилового спирта и бутен-3-ола-2, так как в этом случае собственно реакции замещения предшествует гетеролиз исходного вещества с

образованием карбокатиона  $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ , в котором вода может равновероятно атаковать два атома углерода.

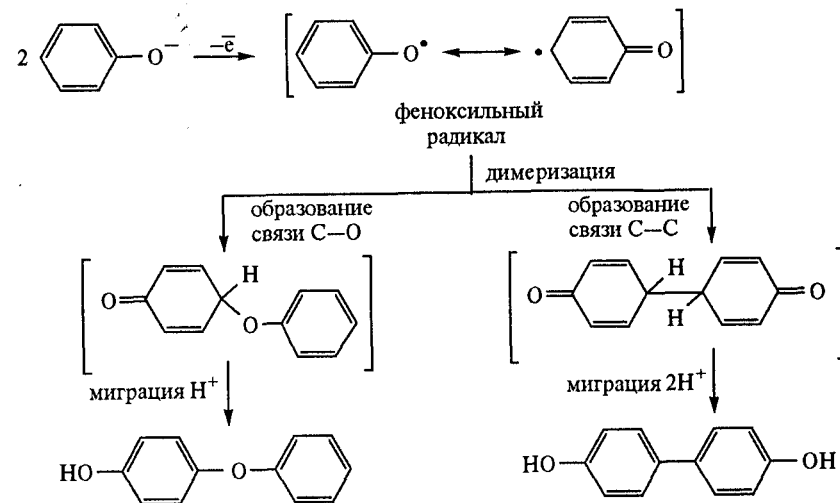
№ 5-40. Третичный бутиловый спирт легче образует карбокатион, чем н-бутиловый (см. № 5-19). Обмен гидроксильной группы в третбутиловом спирте может быть представлен схемой



№ 5-41.

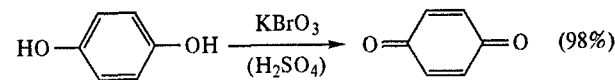


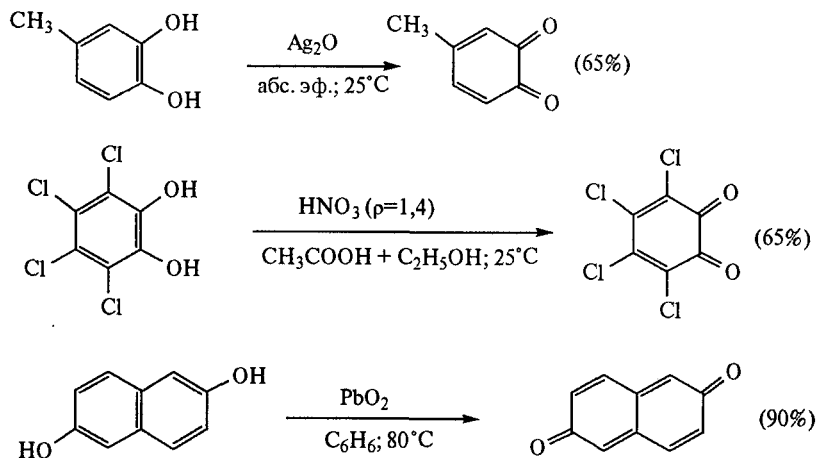
№ 5-42. Установлено, что радикал, образующийся при окислении фенолят-аниона, претерпевает димеризацию с образованием связей углерод—углерод или углерод—кислород, но не кислород—кислород.



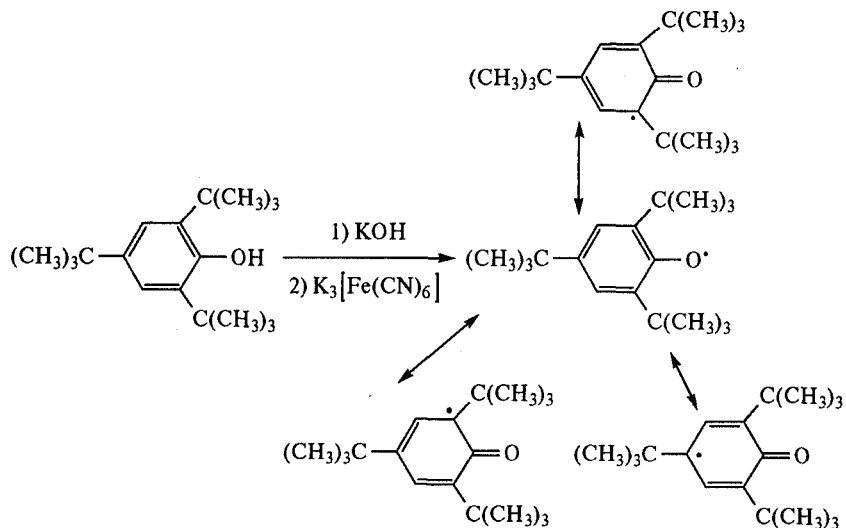
Таким образом, основными продуктами окисления фенола в щелочной среде будут (4-оксифенил)фениловый эфир и 4,4'-диоксифенил.

№ 5-43. Окисление двухатомных фенолов с орто- или парарасположением гидроксильных групп приводит к соответствующим хинонам:





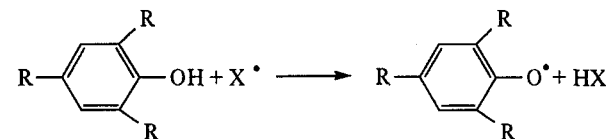
№ 5-44. Введение объемистых заместителей в 2,4- и 6-положения блокирует все свободнорадикальные центры — атом кислорода, а также орто- и пара-положения феноксильного радикала (см. № 5-42). Подобные радикалы оказываются устойчивыми. Примером может служить радикал, получаемый из 2,4,6-три(трет-бутил)фенола:



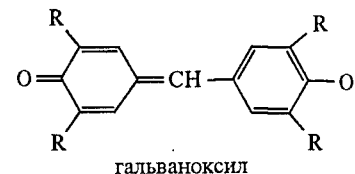
В отсутствие воздуха и активных химических реагентов он может существовать очень долго. Рассматриваемые радикалы (арок-

силы) имеют темно-синий цвет, растворимы в эфире и бензоле, обладают парамагнитными свойствами.

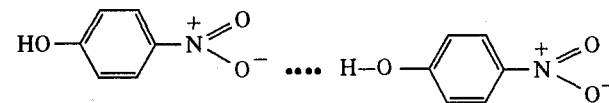
Антиокислительные свойства 2,4,6-триалкилфенолов обусловлены возникновением из них устойчивых ароксильных радикалов. Активный свободный радикал X<sup>•</sup>, ведущий цепь окисления, быстро взаимодействует с фенолом, давая устойчивый неактивный радикал, и цепь обрывается:



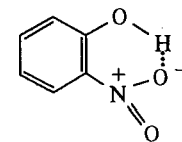
Особенно активным в указанном отношении является устойчивый на воздухе гальваноксил, в котором высока степень делокализации неспаренного электрона и все свободнорадикальные центры (два атома кислорода, четыре орто- и два пара-положения) блокированы:



№ 5-45. о-Нитрофенол резко отличается от своего пара-изомера и фенола тем, что он не ассоциирован. Фенол, как и все гидроксильные соединения, ассоциирован за счет водородных связей гидроксильных групп, а п-нитрофенол, кроме того, еще и за счет водородных связей между гидроксилом одной молекулы и нитрогруппой другой:



В о-нитрофеноле водородная связь осуществляется внутри молекулы, поэтому гидроксил уже не способен к образованию водородных связей «на стороне». Такое особое строение о-нитрофенола обуславливает и его лучшую растворимость, более низкую температуру плавления, летучесть с водяным паром (молекулы химически не связаны друг с другом).



№ 5-60 — № 5-128. Схемы синтеза соединений:

№ 5-60 присоединяют  $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$ , затем  $\text{NaHS}$ ;

№ 5-61 проводят дегидратацию, аллильное бромирование (NBS) и гидролиз;

№ 5-63 гидролизом получают акриловую кислоту, ее восстанавливают  $\text{LiAlH}_4$  до аллилового спирта, который окисляют по Вагнеру;

№ 5-65 проводят дегидратацию и сульфатацию;

№ 5-66 получают хлорбензол, его превращают в фенолят натрия ( $\text{NaOH}$ ,  $350^\circ\text{C}$ , P), фенолят натрия вводят в реакцию с хлорбензолом (синтез Вильямсона);

№ 5-67 фенол хлорируют до 2,4-дихлорфенола, переводят в фенолят и проводят синтез Вильямсона с хлоруксусной кислотой;

№ 5-68 о-нитрофенол хлорируют до 2-нитро-4-хлорфенола и нитрогруппу восстанавливают по Зинину;

№ 5-69 см. № 5-68;

№ 5-70 проводят дегидратацию, гидробромирование в прис.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , гидролиз и межмолекулярную дегидратацию пропанола-1;

№ 5-71 из пропанола-1 получают пропилят натрия и 2-бромпропан (дегидратацией и гидробромированием), полученные вещества используют для получения простого эфира методом Вильямсона;

№ 5-72 проводят дегидратацию и гидратацию;

№ 5-73 последовательно осуществляют дегидратацию и бромирование;

№ 5-74 толуол хлорируют на свету, хлористый бензил гидролизуют; готовят бензилат натрия и его обрабатывают хлористым бензилом;

№ 5-75 проводят аллильное бромирование и гидролиз;

№ 5-76 фенол гидрируют; проводят дегидратацию циклогексанола, далее см. № 5-61;

№ 5-77 окислением циклогексена перманганатом калия получают гександиовую кислоту, ее бромируют в  $\alpha$ -положение по Гелю—Фольгарду—Зелинскому, гидролизуют до оксикислоты и окисляют;

№ 5-78 гидрохинон окисляют  $\text{KBrO}_3$  до бензохинона и обрабатывают бромной водой;

№ 5-79 проводят дегидрирование, гидратацию по Кучерову, кротоновую конденсацию и гидрирование;

№ 5-80 глицерин (см. № 5-63) нитруют;

№ 5-81 проводят дегидратацию и гипохлорирование;

№ 5-82 ведут гипохлорирование и межмолекулярную дегидратацию;

№ 5-84 фенол алкилируют хлористым аллилом по Фриделю—Крафтсу; полученный 4-аллилфенол метилируют в щелочной среде диметилсульфатом;

№ 5-86 этанол реагирует с окисью этилена (2:1);

№ 5-87 фенол реагирует с окисью этилена (1:2);

№ 5-88 проводят дегидратацию и окисление по Вагнеру;

№ 5-89 см. № 5-60;

№ 5-90 этанол реагирует с окисью этилена (1:1);

№ 5-91 хлористый аллил гидробромируют в прис.  $\text{H}_2\text{O}_2$  и обрабатывают бисульфидом натрия (1:2);

№ 5-92 дивиниловый эфир получают дегидрохлорированием хлорекса (см. № 5-82);

№ 5-93 ведут дегидрохлорирование, затем хлорирование по двойной связи;

№ 5-94 окись этилена и аммиак (1:1) образуют этаноламин, в котором гидроксильную группу замещают на хлор ( $\text{PCl}_5$ ), а затем на меркаптогруппу ( $\text{NaHS}$ );

№ 5-95 дегидрогалогенируют, затем бромируют в аллильное положение (NBS);

№ 5-96 из этанола получают этилен, его окисляют по Вагнеру в этиленгликоль, диоксан — продукт межмолекулярной дегидратации этиленгликоля;

№ 5-97 пропилен обрабатывают NBS, затем бромной водой;

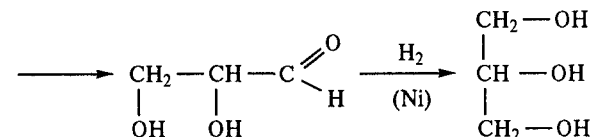
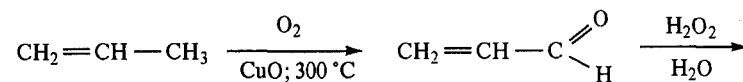
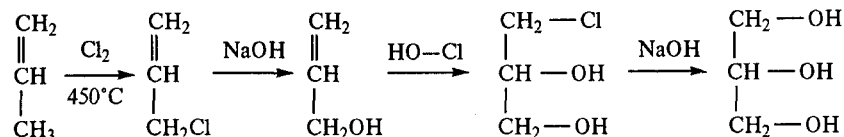
№ 5-98 проводят дегидратацию, затем гидробромирование;

№ 5-99 аллильное хлорирование ( $450^\circ\text{C}$ ), затем окисление ( $\text{O}_2/\text{Ag}$ ;  $400^\circ\text{C}$ );

№ 5-100 меченый иодистый метил ( $^{14}\text{CH}_3\text{I}$ ) обрабатывают  $\text{KCN}$  и гидролизуют;  $^{14}\text{CH}_3\text{COOH}$  восстанавливают  $\text{LiAlD}_4$ ;

№ 5-102 получают бромид действием  $\text{PBr}_5$  и вводят его в р. Вюрца;

№ 5-103 могут быть два варианта:



№ 5-104 бромируют метилциклогексан;

№ 5-105 толуол обрабатывают диоксандибромидом, п-бромтолуол гидрируют;

№ 5-106 2-бромпропан взаимодействует с  $\text{NaNO}_2$  в DMSO;

№ 5-107 окись этилена реагирует с  $\text{HCN}$ , полученный 2-цианэтанол дегидратируют до акрилонитрила;

№ 5-108 п-нитрофенол этилируют диэтилсульфатом (в щелочной среде), который синтезируют из этилена и серной кислоты;

№ 5-109 этилфениловый эфир получают синтезом Вильямсона из фенолята натрия и этилбромидом, последний готовят кипячением этанола с бромистоводородной кислотой;

№ 5-110 проводят реакцию 3-бром-2-метилпропена-1 с сульфидом натрия (2:1);

№ 5-111 взаимодействием ацетиленом с формальдегидом (1:2) получают бутин-2-диол-1,4, его гидрируют и полученный бутандиол-1,4 подвергают внутримолекулярной дегидратации до тетрагидрофурана;

№ 5-112 обрабатывают alc. KOH, затем HCl;

№ 5-113 проводят дегидратацию по правилу Зайцева;

№ 5-114 применяют схему наращивания одного C-атома в радикале спирта;

№ 5-115 готовят ацетат 2-метилциклогексанола-1 и проводят его пиролиз;

№ 5-116 из пропанола-1 получают 1-бромпропан, им алкилируют анизол (метилфениловый эфир), п-пропиланизол хлорируют на свету (1:1) и продукт реакции п-(α-хлорпропил)анизол дегидрохлорируют действием водно-спирт. р-ра KOH;

№ 5-117 проводят дегидрохлорирование и гидрохлорирование;

№ 5-118 получают галогенопроизводное и используют его в р. Вюрца;

№ 5-119 проводят гидрохлорирование с последующей заменой атома хлора на иод обработкой хлорида иодистым натрием в ацетоне;

№ 5-120 фенолят натрия обрабатывают иодистым метилом, анизол формилируют по Вильсмейеру;

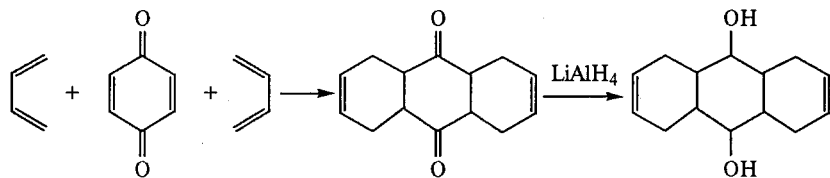
№ 5-121 бромированием ацетата серебра получают бромистый метил, его гидролизуют в метанол и окисляют;

№ 5-122 гександионовую кислоту (см. № 5-77) восстанавливают алюмогидридом лития до гександиола-1,6 и обрабатывают избытком PBr<sub>5</sub>;

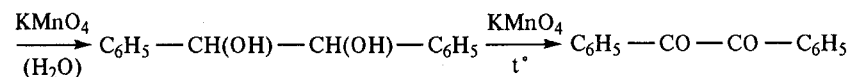
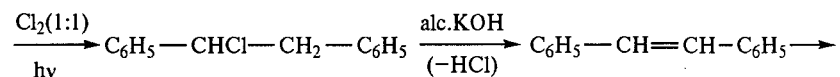
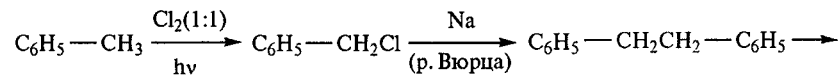
№ 5-123 ацетилен реагирует с бутаналем;

№ 5-124 пропилен обрабатывают NBS и HBr (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 1,3-дибромпропан дебромируют цинковой пылью;

№ 5-125 бензохинон получают окислением гидрохинона, бутадиен-1,3 — из этанола по способу Лебедева. Полученные вещества используют в диеновой конденсации. Аддукт восстанавливают алюмогидридом лития (при этом двойные связи сохраняются):



### № 5-126

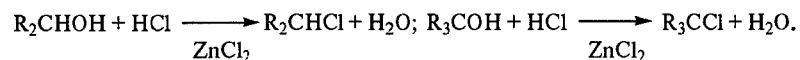


№ 5-127 пентаэритрит обрабатывают избытком PBr<sub>5</sub>, затем дегалогенируют цинковой пылью;

№ 5-128 фенол нитруют до 2,4-динитрофенола, получают его фенолят и проводят синтез Вильямсона с бромистым пропилом (из пропиленом и HBr + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); продукт реакции восстанавливают бисульфидом аммония.

№ 5-129. Различить первичные, вторичные и третичные спирты можно с помощью пробы Лукаса и бихроматным методом.

1. В реакцию с реактивом Лукаса (раствором ZnCl<sub>2</sub> в HCl) вступают только соединения, в которых связанный с гидроксильной группой атом углерода легко приобретает положительный заряд. Протекание реакции обнаруживается по образованию эмульсии или нерастворимого жидкого слоя галогенида. Третичные спирты реагируют сразу, вторичные — через 5 мин, а первичные (за исключением аллилового и бензилового спиртов) в реакцию не вступают.



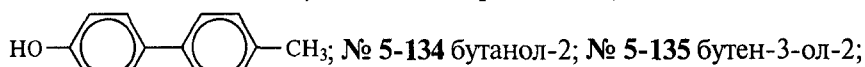
2. Бихроматный метод основан на том, что различные типы спиртов при окислении образуют различные продукты. Спирты обрабатывают бихроматом натрия и серной кислотой при комнатной температуре. Первичные спирты превращаются в карбоновые кислоты, вторичные — в кетоны; при этом оранжевый раствор приобретает зеленую окраску. Третичные спирты не окисляются (реакционная смесь остается оранжевой).

№ 5-130. При стоянии на воздухе большинство алифатических эфиров дают неустойчивые взрывоопасные перекиси. Присутствие перекисей обнаруживают по покраснению при встряхивании эфира с водным раствором соли Мора (железоаммонийные квасцы) и тиоционата калия; перекись окисляет Fe<sup>2+</sup> в Fe<sup>3+</sup>, который реагирует с тиоционат-ионом SCN<sup>-</sup>, давая характерное кроваво-красное окрашивание. Перекиси можно обнаружить также по реакции окисления иодида калия до свободного иода, имеющего бурую окраску; причем малые количества иода хорошо определяются по появлению синей окраски крахмального раствора.

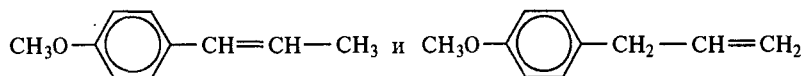
Перекиси можно удалять различными методами: промывая эфир растворами солей  $Fe^{2+}$  (или используя другие восстановители), разрушая их щелочами (осторожно!) и др.

№ 5-131 — 5-142. Строение соединений:

№ 5-131 гептанол-2; № 5-132 3-бромгексан; № 5-133



№ 5-136 бромистый изобутил; № 5-137 2-метилбутанол-1; № 5-138 2-бром-2-метилбутан; № 5-139 этилизоамиловый эфир; № 5-140

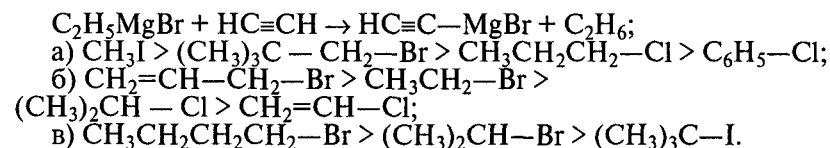


№ 5-141 3-метилбутанол-2; № 5-142 1-бромбутан.

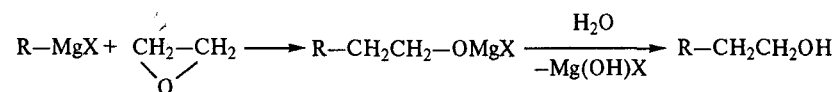
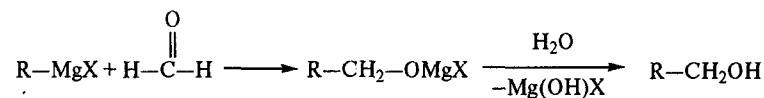
### МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

№ 6-1. Магнийорганические соединения можно получить почти из любых алкилгалогенидов (за исключением фторидов), причем скорость взаимодействия галоидного алкила с магнием в эфире уменьшается от йодида к хлориду. Выходы  $RMgX$  уменьшаются при переходе от первичных радикалов к третичным и от хлоридов к йодидам. Основными побочными процессами, осложняющими получение реактивов Гриньяра из галоидных алкилов, являются дегидрогалогенирование и реакция сдвигания радикалов, подобная р. Вюрца. Первый процесс наиболее характерен для разветвленных алкилгалогенидов, особенно йодидов (например, йодистый третбутил при обработке магнием в эфире в основном превращается в изобутилен); второй протекает тем легче, чем подвижнее галоид в галогенопроизводном (так, для аллилгалогенидов сдвигание радикалов под действием магния в эфире является основным направлением реакции; для получения аллилмагнигалогенида реакцию ведут в разбавленных эфирных растворах и с большим избытком магния) и чем больше радикал. Хлориды ароматического и винильного типов с магнием в эфире не реагируют, однако фенилмагниихлорид и винилмагниихлорид (реактив Нормана) могут быть получены, если реакцию вести при кипячении в среде высококипящих простых эфиров (ТГФ, диоксане, дибутиловом эфире). Диброммагниацетилен (комплекс Йоича) получают, пропускаая ацетилен через этилмагниибромид:  $2C_2H_5MgBr + HC \equiv CH \rightarrow BrMg - C \equiv C - MgBr + 2C_2H_6$  (имеет место избыток реактива Гриньяра). Моноброммагниацетилен может быть синтезирован при добавлении раствора этилмагниибромид в ТГФ к насыщенному раствору ацетилена в том же

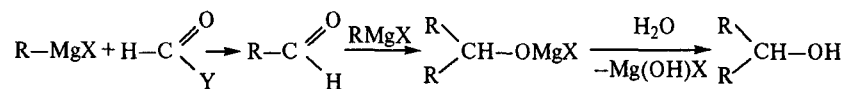
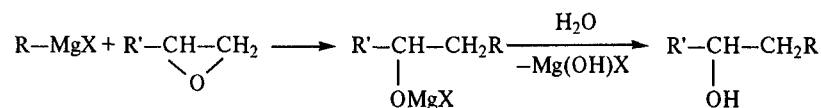
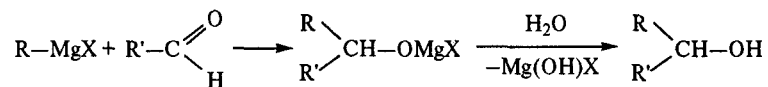
растворителе:



№ 6-2 — 6-12. Для синтеза *первичных спиртов* используют реакции магнийорганических соединений с формальдегидом и окисью этилена, причем образующиеся продукты содержат в радикале соответственно на один или на два атома углерода больше, чем исходный реактив Гриньяра:



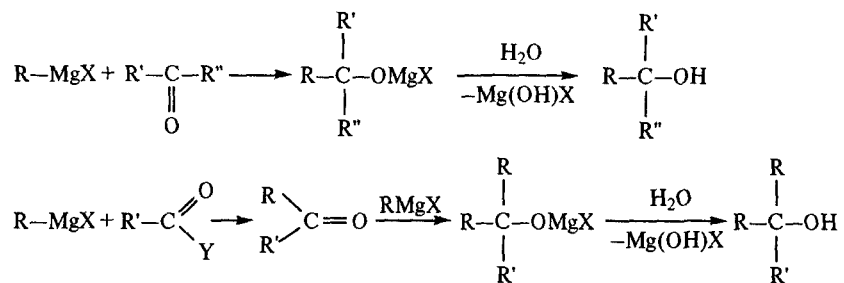
*Вторичные спирты* получают взаимодействием реактивов Гриньяра с альдегидами, окисями монозамещенных этиленов или с производными муравьиной кислоты:



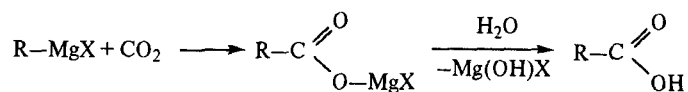
Последнюю реакцию ( $Y = -OR'$ , галоген) в особых условиях можно остановить на стадии образования карбонильного соединения; конечным продуктом является вторичный спирт, содержащий два одинаковых радикала.

*Третичные спирты* получают при обработке  $R - MgX$  кетонами или при двухстадийном превращении производных карбоновых кислот (сложных эфиров, ангидридов, галогенангидридов); в особых условиях можно выделить образующийся при

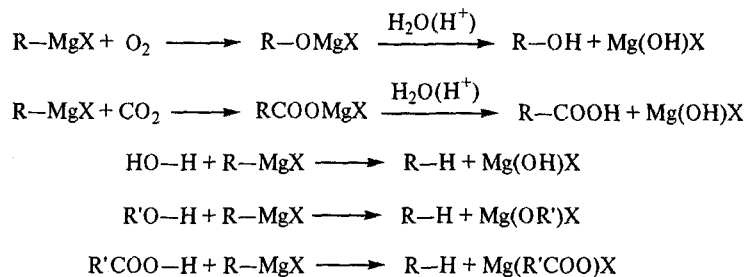
ЭТОМ КЕТОН:



Карбоновые кислоты получают по схеме:



№ 6-13. Магнийорганические соединения реагируют с кислородом и углекислым газом; они разлагаются до углеводородов под действием веществ, содержащих подвижный атом водорода. В связи с этим для получения высоких выходов продуктов магнийорганического синтеза обычно используют свежеприготовленные реактивы Гриньяра, сухие растворители и реагенты; работы проводят в атмосфере очищенных инертных газов. В случае синтеза вторичных спиртов исходные альдегиды перегоняют для удаления примесей спиртов и карбоновых кислот.

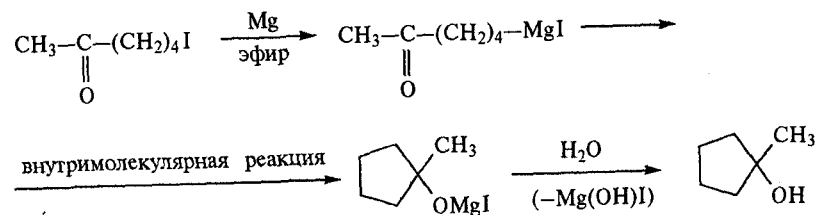


№ 6-14. Скорость взаимодействия реактивов Гриньяра с соединениями, содержащими карбонильную группу, определяется величиной частичного положительного заряда на карбонильном атоме углерода (чем он больше, тем легче протекают реакции  $A_N$ ), а также пространственными факторами (степенью заслоненности реакционного центра молекул другими атомами). Она уменьшается в рядах: а) хлорангидрид пропионовой кислоты, пропионовый ангидрид, пропаналь, бутанон-2; б) хлористый ацетил, этилаце-

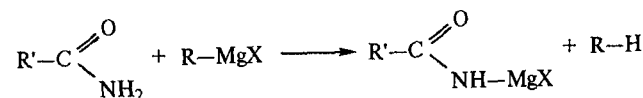
тат, ацетон; в) фенолтрихлорметилкетон, ацетофенон, бензофенон, димезитилкетон.

№ 6-15. Смесь метилового эфира п-крезола и иодбензола растворяют в эфире и добавляют магний; при этом иодбензол перейдет в фенолмагниид. При добавлении воды реактив Гриньяра разлагается до бензола (т. кип. 80 °С), а метиловый эфир п-крезола (т. кип. 180 °С) при этом не изменяется. Полученную смесь веществ легко разделить перегонкой.

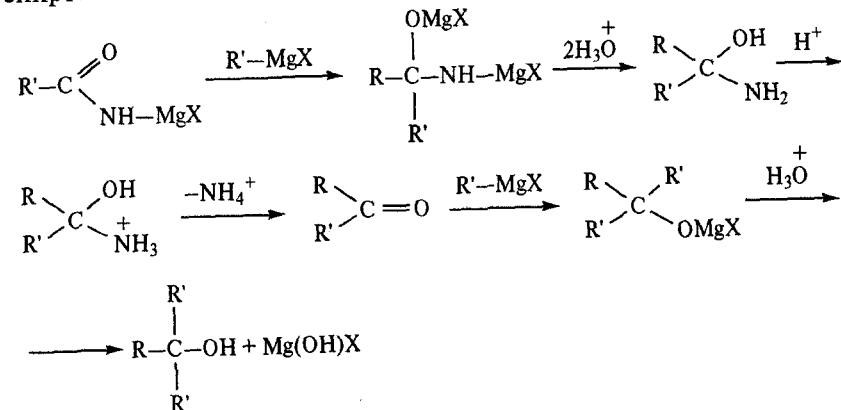
№ 6-16



№ 6-17. Амиды карбоновых кислот вначале реагируют с реактивом Гриньяра как соединение с подвижным атомом водорода:



Использование двукратного или трехкратного избытка магнийорганического реагента позволяет получить кетон или третичный спирт:



№ 6-18 — 6-99. Схемы синтеза соединений:

№ 6-18 нафталин хлорметилюют ( $CH_2O + HCl, ZnCl_2$ ), обрабатывают Mg в эфире,  $CO_2$  и гидролизуют ( $pH < 7$ );

№ 6-19 алкилированием бензола и окислением получают бензойную кислоту, ее переводят в хлорангидрид и вводят в реакцию с фенилмагнибромидом;

№ 6-20 комплекс Йоцича разлагают  $D_2O$ , 1,2-дидейтероацетилен циклотримеризуют;

№ 6-21 для реакции берут этилмагнибромид и эфир уксусной кислоты;

№ 6-22 уксусную кислоту восстанавливают до этанола, обрабатывают  $PCl_5$  и магнием, проводят магниорганический синтез с ацетоном, приготовленный пиролизом  $(CH_3COO)_2Ca$ ;

№ 6-23 2-бромбутан получают из бутена-1 гидробромированием, из него готовят реактив Гриньяра, карбоксилируют и гидролизуют; № 6-24 ацетилен обрабатывают амидом натрия и этилбромидом, полученный бутин-1 превращают по р. Кучерова в бутанон-2, последний используют в магниорганическом синтезе с  $HC\equiv C-MgCl$ ;

№ 6-25 синтезируют пропилмагнибромид, его карбоксилируют и гидролизуют;

№ 6-26 мезитилен бромруют в прис.  $AlCl_3$ , готовят реактив Гриньяра, карбоксилируют и гидролизуют;

№ 6-27 анизол бромруют диоксандибромидом, п-броманизол превращают в реактив Гриньяра, затем карбоксилируют и гидролизуют;

№ 6-28 изобутилен гидробромируют, готовят третбутилмагнибромид и вводят его в реакцию с окисью этилена;

№ 6-29 бутен-1 гидратацией и окислением превращают в бутанон-2, а гидробромированием и обработкой магнием в эфире — во вторбутилмагнибромид (при взаимодействии этих веществ образуется 3,4-диметилгексанол-3);

№ 6-30 ацилированием бензола хлористым ацетиллом получают ацетофенон, его обрабатывают метилмагнибромидом, магниорганический реагент готовят из бромистого метила, получаемого при обработке ацетата серебра бромом (р. Хундиккера);

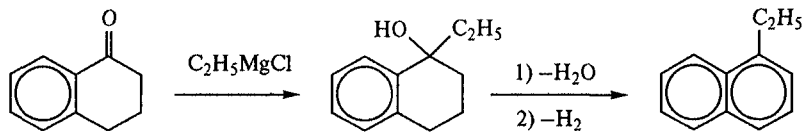
№ 6-31 используют реакцию амилмагнибромидов с окисью этилена;

№ 6-32 из адипиновой кислоты получают циклопентанон и вводят в реакцию с  $HC\equiv C-MgCl$ ;

№ 6-33 циклогексанол окисляют в циклогексанон и обрабатывают этилмагнибромидом;

№ 6-34 действием NBS на циклогексен получают 3-бромциклогексен, готовят реактив Гриньяра и вводят в реакцию с окисью этилена;

№ 6-35



№ 6-36 исходный кетон обрабатывают  $CH_3MgI$ , полученный третичный спирт подвергают дегидратации;

№ 6-37 полученное в предыдущей задаче соединение окисляют перманганатом калия;

№ 6-38 окислением метанола получают формальдегид и используют его в реакции с бензилмагнибромидом;

№ 6-39 из ацетилен синтезируют уксусную кислоту, пиролиз ацетата Ca дает ацетон, который вводят в реакцию с  $CH_3MgI$ ;

№ 6-40 продукт получают при взаимодействии фенилмагнибромидов с окисью этилена;

№ 6-41 готовят изобутилмагнибромид и действуют им на окись этилена;

№ 6-42 циклогексен гидратируют, окисляют и полученный циклогексанон обрабатывают метилмагнибромидом, образующийся третичный спирт (1-метилциклогексанол-1) при нагревании в кислой среде легко теряет воду с образованием 1-метилциклогексена-1;

№ 6-43 аллилмагнибромид реагирует с окисью этилена;

№ 6-44 бензилмагнибромид обрабатывают окисью этилена;

№ 6-45 циклопентан бромруют и обрабатывают магнием, на циклопентилмагнибромид действуют формальдегидом, полученным окислением метанола;

№ 6-46 этилмагнибромиду дают прореагировать с окисью этилена;

№ 6-47 изобутилмагнибромид обрабатывают формальдегидом (из метанола);

№ 6-48 пропион обрабатывают  $CH_3MgI$ , карбоксилируют и гидратируют;

№ 6-49 м-ксилол бромруют в прис.  $AlCl_3$  до 4-бром-1,3-диметилбензола, готовят реактив Гриньяра и последовательно обрабатывают  $CO_2$  и  $H_2O/H^+$ ;

№ 6-50 см. стандартную схему удлинения углеродной цепи в молекуле первичного спирта на два атома C;

№ 6-51 радикальным хлорированием толуола получают хлористый бензил, его обрабатывают магнием, карбоксилируют и проводят гидролиз;

№ 6-52 изопропилмагнибромидом действуют на ацетальдегид, полученный из ацетилен гидратацией по Кучерову;

№ 6-53 продукт получают взаимодействием циклогексанона с бутилмагнибромидом;

№ 6-54 пропилен при гидратации превращается в изопропиловый спирт, из которого легко получают ацетон и изопропилмагнибромид; взаимодействуя, вещества дают диметилизопропилкарбинол;

№ 6-55 изобутилмагнибромид обрабатывают  $CH_2O$ , спирт окисляют и полученный альдегид реагирует с бензилмагнибромидом;

№ 6-56 фенол магнийбромидом дают прореагировать с окисью этилена;

№ 6-57 толуол хлорируют в условиях  $S_R$  и обрабатывают магнием в эфире, из бензилмагнийхлорида карбоксилированием с последующим гидролизом получают фенолуксусную кислоту, которую восстанавливают алюмогидридом лития;

№ 6-58 бутен-1 подвергают гидратации и окислению, полученный метилэтилкетон обрабатывают бутилмагнийбромидом, также полученным из бутена-1 (сначала гидробромированием в прис.  $H_2O_2$ , затем действием  $Mg$  в эфире);

№ 6-59 проводят озонлиз циклогексадиена-1,4, продукт реакции — пропандиаль обрабатывают двукратным количеством бензилмагнийхлорида и гидролизуют;

№ 6-60 озонлизом циклогексена получают гександиаль, который с 2 моль  $CH_3MgI$  дает октандиол-2,7, дегидратация последнего приводит к октадиену-2,6;

№ 6-61 из пропилен синтезируют пропилмагнийбромид и ацетон; реагируя между собой (после гидролиза), эти вещества дают диметилпропилкарбинол;

№ 6-62  $\alpha$ -метилстирол образуется как продукт дегидратации диметилфенилкарбинола, этот спирт получают по реакции метилбензоата с метилмагниййодидом;

№ 6-63 бутен-2 бромуют, обрабатывают магнием, карбоксилируют и проводят гидролиз;

№ 6-64 диэтилсукцинат обрабатывают 4 моль  $CH_3MgI$ ; продукт реакции (2,5-диметилгександиол-2,5) при дегидратации дает 2,5-диметилгексадиен 2,4;

№ 6-65 хлористый аллил с магнием дает гексадиен-1,5 (по типу р. Бюрца), гидробромирование этого непредельного углеводорода приводит к 2,5-дибромгексану, из которого готовят реактив Гриньяра и обрабатывают его  $D_2O$ ;

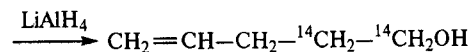
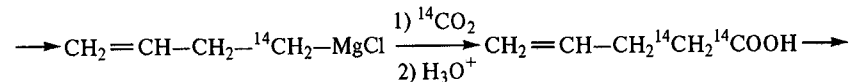
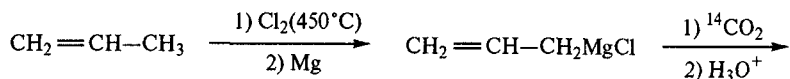
№ 6-66 из пропилен синтезируют изопропилмагнийбромид, который затем карбоксилируют  $^{14}CO_2$  и гидролизуют;

№ 6-67 фенол магнийбромидом обрабатывают  $^{14}CO_2$ , гидролизуют, полученную бензойную кислоту  $C_6H_5-^{14}COOH$  нейтрализуют  $Ca(OH)_2$ , кальциевую соль подвергают пиролизу и дифенилкетон с меченым углеродом на карбонильной группе вводят в реакцию с фенолмагнийбромидом;

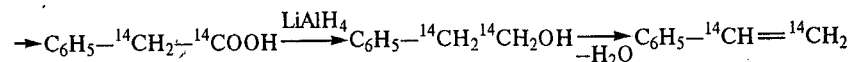
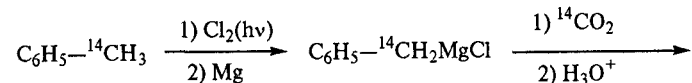
№ 6-68 синтезируют бензилмагнийхлорид и обрабатывают его  $D_2O$ ;

№ 6-69 аллилмагнийхлорид обрабатывают  $D_2O$ ;

№ 6-71



№ 6-72



№ 6-73 изобутилен обрабатывают  $HCl$ , магнием в эфире и затем  $D_2O$ ;

№ 6-74 изобутилен гидробромируют в присутствии перекиси, из бромида получают реактив Гриньяра, который декарбоксилируют  $^{14}CO_2$  и гидролизуют. Кислоту восстанавливают алюмогидридом лития;

№ 6-75 циклопентан бромуют, гидролизуют и окисляют, циклопентанол обрабатывают этилмагнийбромидом и полученный 1-этилциклопентанол-1 дегидратируют;

№ 6-76 бензальдегид реагирует с пропилмагнийбромидом, полученный вторичный спирт подвергают дегидратации;

№ 6-77 бензальдегид восстанавливают до бензилового спирта, его обрабатывают хлористым тионом и магнием, полученный бензилмагнийхлорид вводят в реакцию с ацетоном и третичный спирт дегидратируют;

№ 6-78  $\alpha$ -фенилэтиловый спирт — продукт реакции фенолмагнийбромидом с ацетальдегидом;

№ 6-79 расщеплением молекулы тетрагидрофурана бромистоводородной кислотой получают 1,4-дибромбутан, из дибромида готовят магниорганическое производное и его используют в реакции с ацетоном (1 : 2);

№ 6-80 магниорганическое производное 1,4-дибромбутана (см. № 6-79) обрабатывают тяжелой водой;

№ 6-81 бутен-2 окисляют до бутандиола-2,3, затем — до бутандиона-2,3, diketон обрабатывают бензилмагнийбромидом (1 : 2), а продукт их взаимодействия подвергают дегидратации;

№ 6-82 аллилмагнийхлорид вводят в реакцию с окисью этилена, продукт реакции (пентен-4-ол-1) последовательно обрабатывают  $PCl_5$ , магнием и  $D_2O$ ;

№ 6-83 продукт взаимодействия бензилмагнийхлорида с ацетальдегидом (метилбензилкарбинолом), окисляют и полученный кетон вводят в реакцию с комплексом Йодиса;

№ 6-84 циклогексен гидробромируют, бромциклогексан обрабатывают магнием и к реактиву Гриньяра добавляют гександиаль (2 : 1) (получен озонлизом циклогексена);

№ 6-85 циклогексилмагнийбромид обрабатывают окисью этилена и гидролизуют;

№ 6-86 на циклопентилмагнийбромид действуют D<sub>2</sub>O;

№ 6-87 изобутилен обрабатывают бромистым водородом в прис. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, магнием в эфире и D<sub>2</sub>O;

№ 6-88 циклогексилмагнийбромид реагирует с ацетальдегидом, полученный вторичный спирт дегидратируют;

№ 6-89 толуол гидрируют, метилциклогексан хлорируют, 1-хлор-1-метилциклогексан переводят в реактив Гриньяра и обрабатывают тяжелой водой;

№ 6-90 продукт реакции циклогексанона с метилмагниййодидом (1-метилциклогексанол-1) подвергают дегидратации и образовавшийся 1-метилциклогексен-1 окисляют хромовой смесью до 6-оксогептановой кислоты;

№ 6-91 из толуола синтезируют бензилмагнийхлорид, к нему добавляют бензальдегид и проводят гидролиз. Бензальдегид получают из толуола по р. Этара или окислением бензильного спирта, образуемого при гидролизе хлористого бензила;

№ 6-93 изопропилмагнийбромид карбоксилируют, гидролизуют, нейтрализуют Ca(OH)<sub>2</sub>, соль подвергают пиролизу, полученный диизопропилкетон вводят в реакцию с изопропилмагнийбромидом;

№ 6-94 изобутилен действием NBS превращают в 3-бром-2-метилпропен-1, далее последовательно обрабатывают Mg, CH<sub>2</sub>O (продукт окисления CH<sub>3</sub>OH) и H<sub>2</sub>O/H<sup>+</sup>;

№ 6-95 реактиву Нормана дают прореагировать с ацетоном;

№ 6-96 ацетофенон восстанавливают LiAlH<sub>4</sub> до спирта, который обрабатывают PCl<sub>5</sub>, Mg и CH<sub>2</sub>O;

№ 6-97 из пропилена готовят окись пропилена (окислением по Прилежаеву) и изопропилмагнийбромид, их взаимодействие дает 4-метилпентанол-2;

№ 6-98 для синтеза используют аллилмагнийбромид и окись пропилена;

№ 6-99 окись пропилена и пропилмагнийбромид получают из пропилена и используют в схеме синтеза.

№ 6-100 — 6-107. Строение соединений:

№ 6-100 изопропилмагнийгалогенид;

№ 6-101 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)—MgBr;

№ 6-102 этилмагнийгалогенид;

№ 6-103 4-этилгексанон-3;

№ 6-104 вторбутилмагнийбромид;

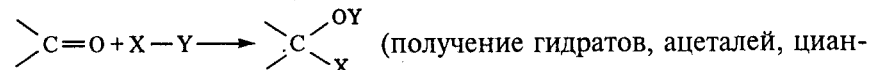
№ 6-105: А — 3,3-диметилбутин-1; Б — 3,3-диметилбутин-1-магниййодид; В — 2,2,3,6,6-пентаметилгептин-4-ол-3;

№ 6-106 диэтилкетон;

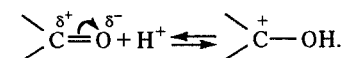
№ 6-107 метилпропилкетон.

## КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

№ 7-1. Реакции присоединения по C=O выражаются схемой



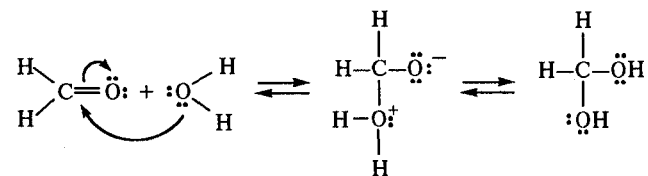
гидринов, бисульфитных производных и др.) и протекают по механизму A<sub>N</sub>. Индуктивный электродонорный эффект алкильных групп уменьшает электрофильность (т. е. δ<sup>+</sup>) карбонильного углерода, а электроноакцепторные заместители (например, хлор), особенно при α-С-атоме, делают карбонильный углерод более чувствительным к нуклеофильной атаке. Таким образом, реакционная способность карбонильных соединений в соответствии с уменьшением δ<sup>+</sup> на карбонильном С-атоме уменьшается в рядах следующим образом: а) формальдегид, уксусный альдегид, ацетон; б) хлораль, α-хлорпропионовый альдегид, пропионовый альдегид, ацетон; в) п-нитробензальдегид, бензальдегид, п-толуильный альдегид. При катализе кислотой возрастает положительный заряд на карбонильном атоме С по схеме:



№ 7-2. Общей чертой групп >C=O, >C=S, >C=NR и —C≡N является поляризация связи С—элемент, в результате которой на атоме С появляется частичный положительный заряд, обуславливающий реакции с нуклеофильными реагентами и своим влиянием на Н-атомы при α-углероде увеличивающий их способность к отщеплению в виде протона.

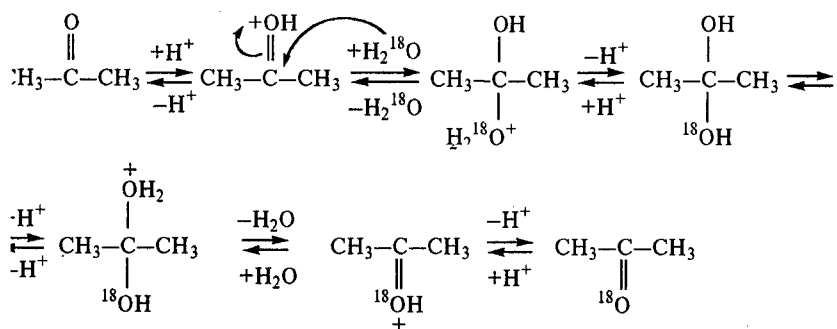
№ 7-3. Способность к присоединению нуклеофильных реагентов возрастает вместе с увеличением δ<sup>+</sup> на карбонильном углероде: —COCl > —CHO > —COCH<sub>3</sub> > CONH<sub>2</sub> > —COOH > —COO<sup>−</sup>.

№ 7-4

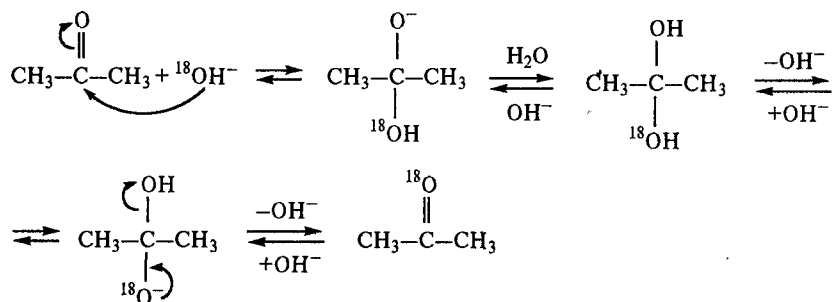
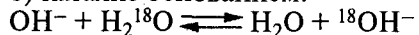


№ 7-5:

а) катализ кислотой:

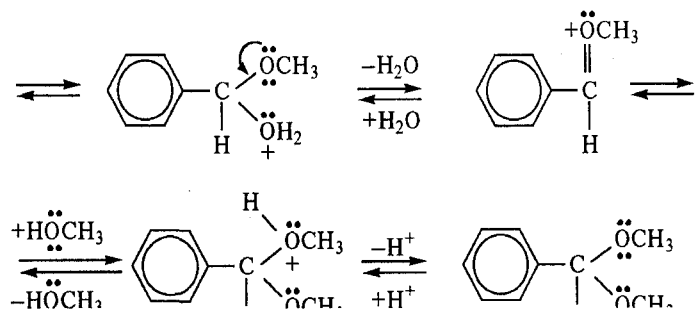
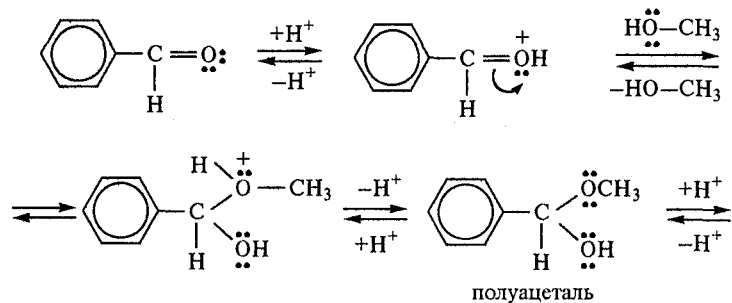


б) катализ основанием:

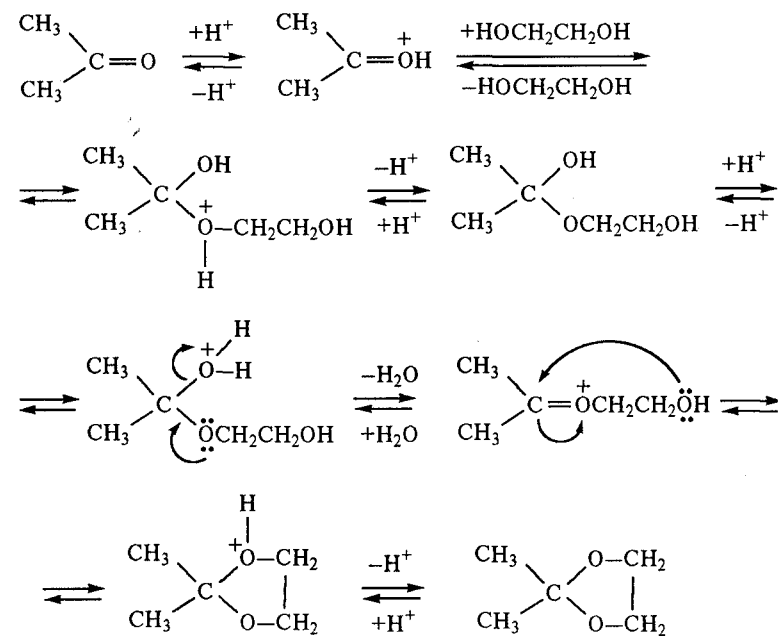


№ 7-6. Устойчивость гидратов возрастает с δ+ на карбонильном углероде, поэтому она выше у метилглиоксиля и трихлоруксусного альдегида.

№ 7-7

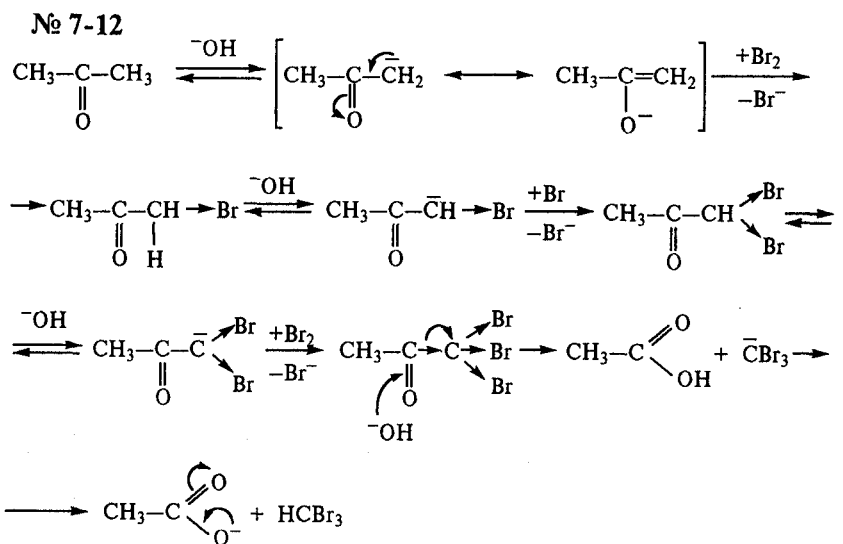
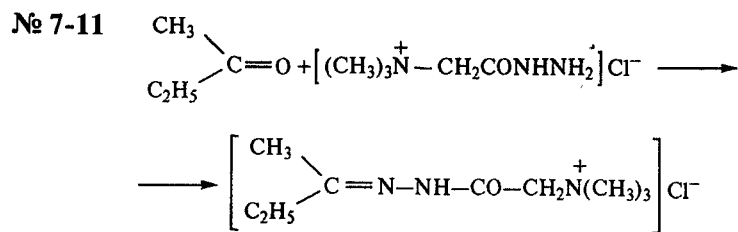
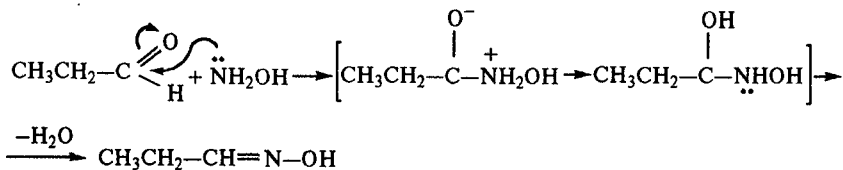
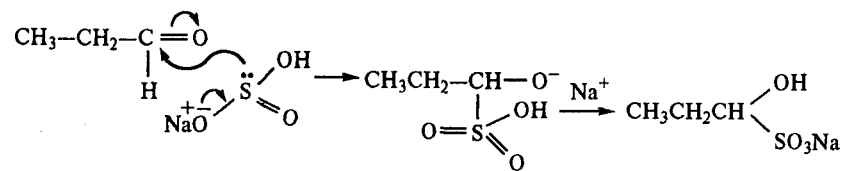
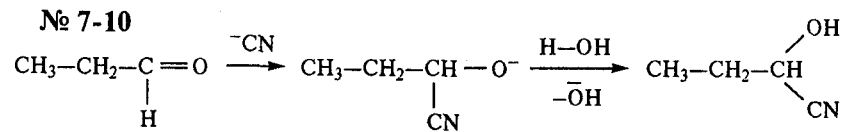


№ 7-8



Ацетали и кетали гидролизуются в кислой среде (см. схему этой реакции в обратном направлении), а в щелочной среде — нет, так как гидроксилу не с чем реагировать в молекулах этих соединений.

№ 7-9. Диметилкеталь диэтилкетона, кеталь пентаэритрита  $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$  с двумя молекулами циклопентанона и ацеталь изомаляного альдегида с этиленгликолем могут быть получены взаимодействием соответствующих карбонильных соединений со спиртами в кислой среде. Полученные вещества гидролизуются в присутствии следов кислоты и устойчивы в щелочной среде.



В галоформную реакцию вступают только метилкетоны, т. е. из перечисленных веществ в эту реакцию вступает только пентанон-2.

№ 7-13. Изовалериановый альдегид дает реакцию с реактивом Толленса (реакция серебряного зеркала) и с жидкостью Фелинга; кетоны этих реакций не дают. Октанон-2 отличить от октанона-3 можно с помощью галоформной реакции: при обработке иодом и гидроксидом натрия образуется желтый осадок  $\text{CHI}_3$ .

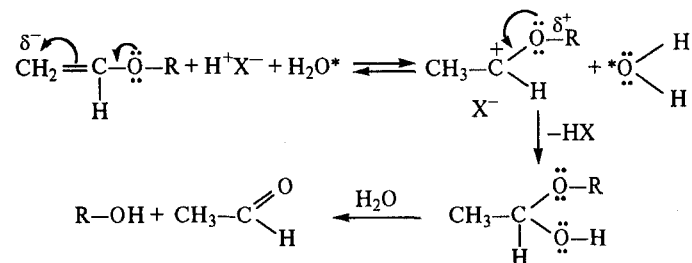
№ 7-14. 1,1-, 2,2- и 1,3-диметоксипропаны гидролизуют в кислой среде. Первые два соединения, будучи ацеталем и кеталем, соответственно превращаются в альдегид и кетон, а последнее, являясь простым эфиром, остается неизменным. Карбонильные соединения отличают от простого эфира способностью образовывать осадки бисульфитного производного, оксима, фенилгидразона, семикарбазона. На последней стадии идентификации альдегид от кетона отличаются по реакции серебряного зеркала или с помощью реактива Фелинга.

№ 7-15. Карбонильное соединение переводят в осадок гидросульфитного производного, отделяют фильтрованием от спирта и регенерируют кипячением в содовом растворе.

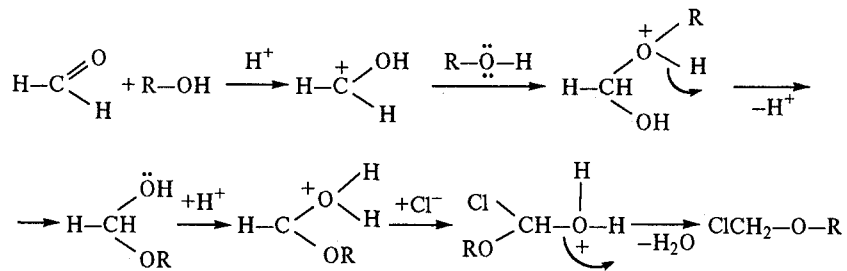
№ 7-16. Димезитилкетон не вступает в реакции из-за препятствий, создаваемых объемными радикалами при подходе молекул реагентов.

№ 7-17. Реакции окисления (реакции серебряного зеркала, с реактивом Фелинга), р. Канниццаро, Тищенко, с фуксинсернистой кислотой, бензоиновой конденсации, образования первичных спиртов при восстановлении. Альдегиды могут реагировать по карбонильному углероду со слабыми нуклеофилами (водой, спиртами), а также давать производные с димедоном. В последних реакциях могут участвовать лишь немногие наиболее реакционноспособные кетоны.

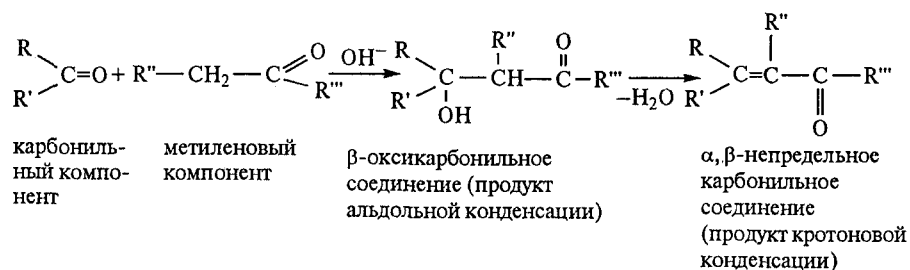
№ 7-18. Реакции виниловых эфиров с кислотами в водных растворах приводят к производным альдегидов — полуацеталам, которые легко гидролизуются (см. № 7-8) до альдегидов:



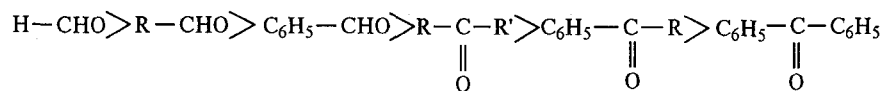
№ 7-19



№ 7-20 — 7-42. Альдольно-кетоновая конденсация карбонильных соединений протекает по схеме

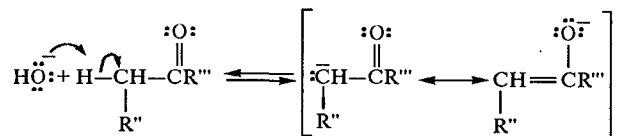


В реакцию могут вступать альдегиды и кетоны, содержащие атом H при α-С-атоме, либо два различных карбонильных соединения, причем одно из них должно иметь СН<sub>2</sub>-группу. В последнем случае протекают четыре конкурирующих процесса данной схемы. Реагирует каждое карбонильное соединение само по себе плюс два варианта участия в конденсации различных молекул, причем будет преобладать направление реакции, соответствующее участию более реакционного вещества из пары в качестве карбонильной компоненты согласно ряду

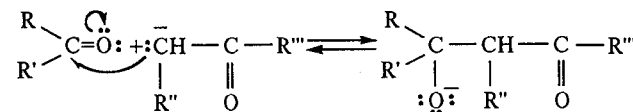


Механизм реакции под действием щелочного катализатора:

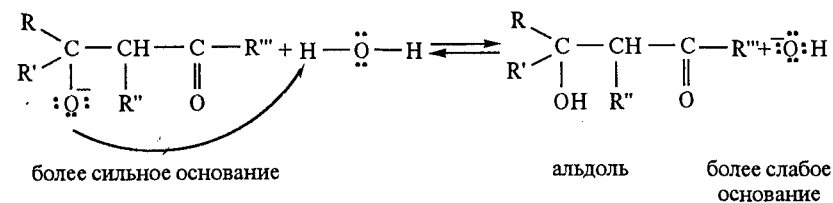
1-я стадия: образование α-карбониона, стабилизированного сопряжением с енолят-анионом (протекает под действием OH<sup>-</sup>):



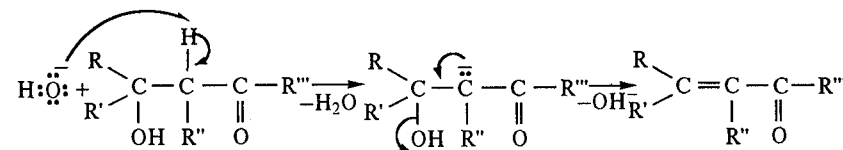
2-я стадия: образование алкоксид-аниона путем атаки карбонильного углеродного атома нуклеофилом (α-карбанионом):



3-я стадия: присоединение протона алкоксид-анионом из воды (регенерация OH<sup>-</sup>); при этом образуется β-оксикарбонильное соединение — продукт альдольной конденсации:



4-я стадия: при нагревании под влиянием щелочного катализатора может происходить дегидратация альдоля с образованием α,β-непредельного карбонильного соединения, у которого двойная связь сопряжена с карбонильной группой (продукта кетоновой конденсации):



№ 7-43. Бензальдегид является более активным в качестве карбонильной компоненты (имеет больший δ<sup>+</sup> на карбонильном углероде), чем кетоны (циклогексанон).

№ 7-44. В присутствии основания ацетон переходит в енолят-анион, который может или реагировать с неенолизованной молекулой ацетона (альдольная конденсация), или в результате взаимодействия с находящейся в реакционной смеси D<sub>2</sub>O переходить в дейтероацетон. Поскольку эти два процесса протекают одновременно, то продукт конденсации — диацетоновый спирт содержит заметное количество дейтероацетона.

№ 7-45. Отщепление водорода происходит от α-С-атома, поскольку лишь в этом случае заряд в образующемся анионе может быть делокализован за счет соседнего карбонильного кислорода (образуется сопряженный енолят-анион).

№ 7-46. Изовалериановый альдегид (карбонильная компонента), фенилуксусный альдегид (метиленовая компонента).

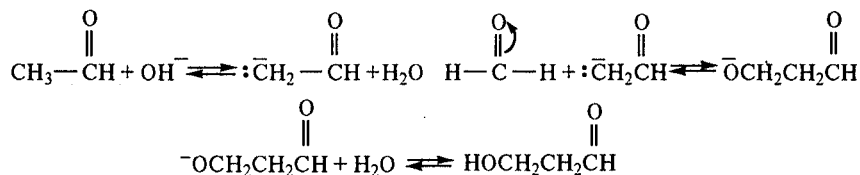
№ 7-47. Ванилин (4-окси-3-метоксибензальдегид — карбонильная компонента), циклогексанон (метиленовая компонента).

№ 7-48. 2-Этил-3-оксигексаналь — продукт альдольной конденсации масляного альдегида; 4-оксигептанон-2 — альдольной конденсации масляного альдегида (карбонильная компонента) и ацетона (метиленовая компонента); 4-(п-метоксифенил)бутен-3-он-2 — продукт кротоновой конденсации п-метоксибензальдегида (карбонильная компонента) и ацетона (метиленовая компонента); 1,3-дифенилпропен-2-он-1 — продукт кротоновой конденсации бензальдегида (карбонильная компонента) и метилфенилкетона (метиленовая компонента).

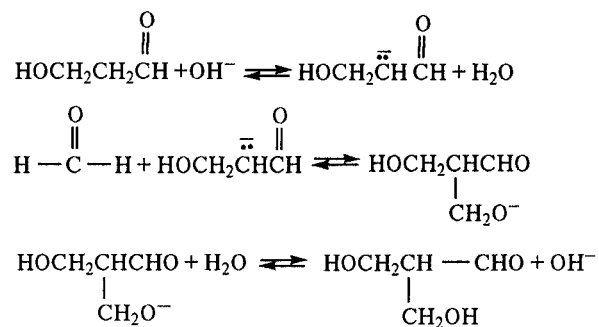
№ 7-49: а) 2-метил-3-оксипентаналь — продукт альдольной конденсации пропионового альдегида; б) 4-метил-4-оксипентанон-2 — продукт кетольной конденсации ацетона; в) продукт кротоновой конденсации салицилового альдегида (карбонильная компонента) и фенилуксусного альдегида (метиленовая компонента); г) продукт кротоновой конденсации фурфурола (карбонильная компонента) и масляного альдегида (метиленовая компонента).

№ 7-50. Имеют место три последовательные альдольные конденсации.

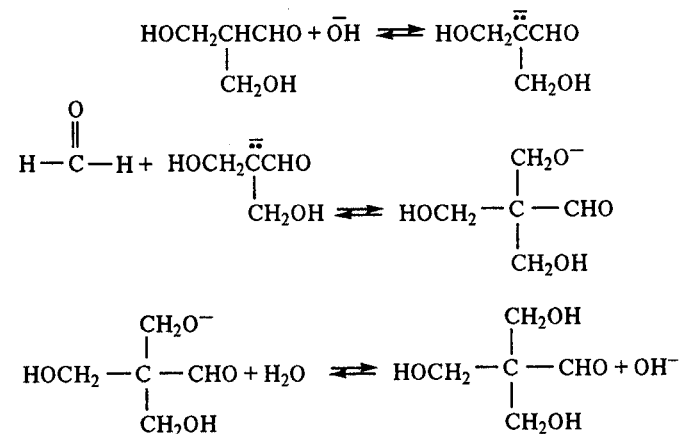
Первая альдольная конденсация:



Вторая альдольная конденсация:

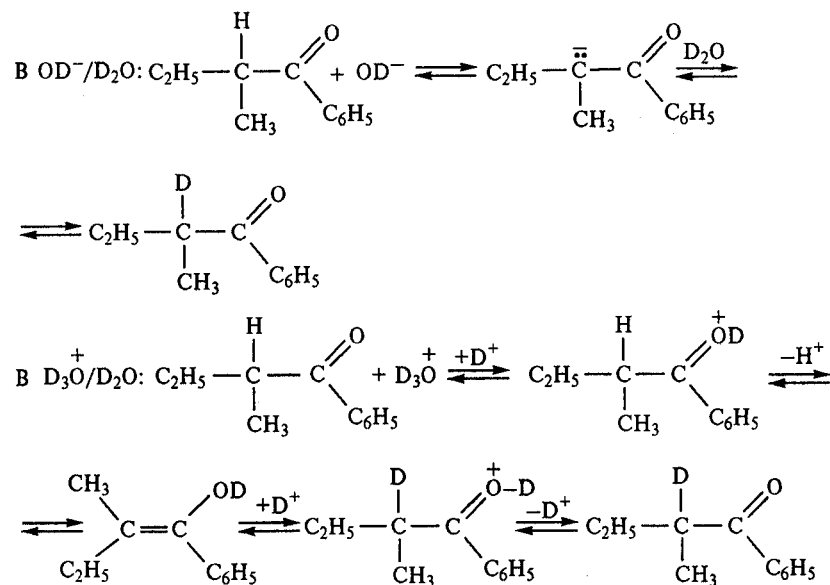


Третья альдольная конденсация:

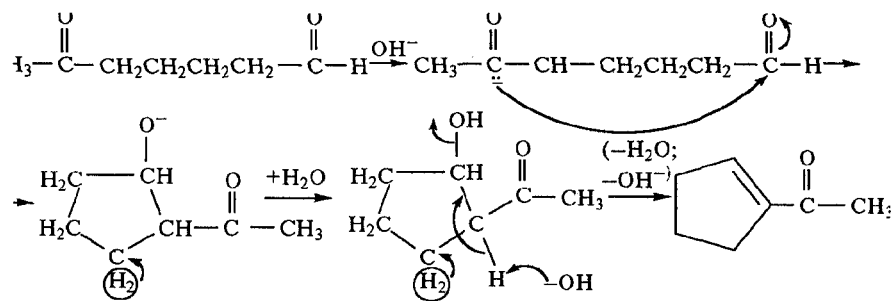


№ 7-51. Циклогексадиен-2,4-он-1 практически полностью переходит в свой енол (соответствующий фенолу), который является ароматическим веществом и стабилизирован энергией резонанса бензольного кольца.

№ 7-52

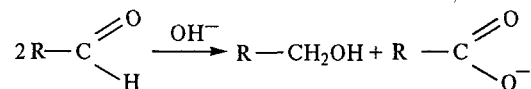


№ 7-53. В рассматриваемом случае протекает внутримолекулярная конденсация альдольно-кетонового типа:

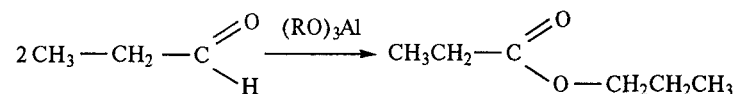


Направление реакции объясняется большей активностью альдегидов, чем кетонов, в качестве карбонильной компоненты (см. № 7-22).

№ 7-54. Для альдегидов, не содержащих атом H при  $\alpha$ -углеродном атоме, в присутствии щелочного катализатора протекает реакция окисления-восстановления (р. Канницаро), приводящая к первичному спирту и аниону карбоновой кислоты:

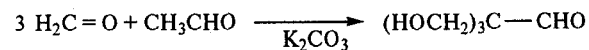


№ 7-55. Под действием алкоголята натрия пропионовый альдегид претерпевает конденсацию альдольно-кетонового типа, а присутствие алкоголятов алюминия приводит к сложноэфирной конденсации по Тищенко:

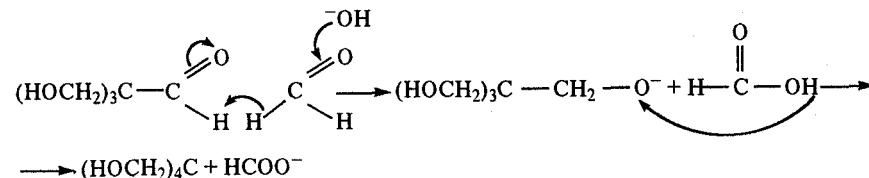


№ 7-56. По карбонильной активности формальдегид превосходит все альдегиды, как алифатические, так и ароматические, поэтому в присутствии мягких основных катализаторов он легко реагирует с алифатическими альдегидами, не давая возможности последним самоконденсироваться. В тех случаях, когда в реакцию вводят избыточное количество формальдегида, она не останавливается на стадии образования альдоля, в котором оставшийся в  $\alpha$ -положении атом водорода еще подвижнее, чем в исходном альдегиде. Так, при взаимодействии формальдегида с ацетальдегидом (у которого атомы водорода в  $\alpha$ -положении настолько подвижны, что могут быть сняты таким слабым основным реагентом, как

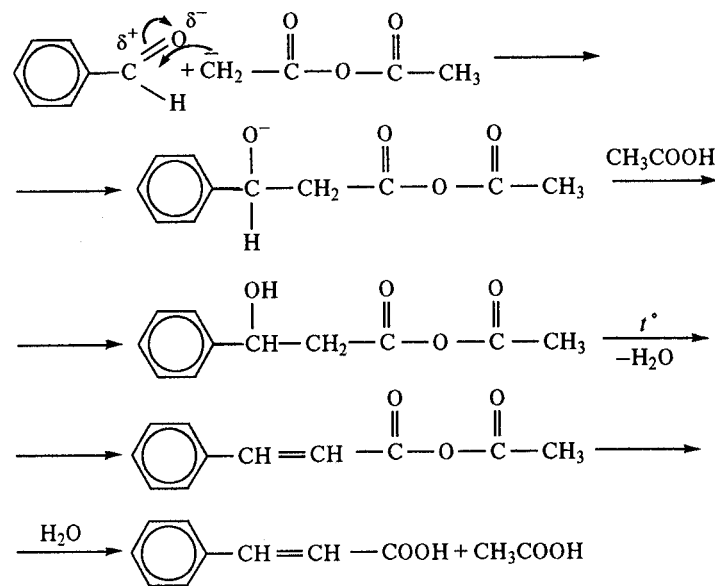
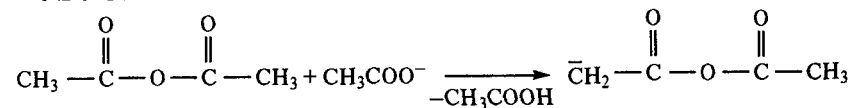
карбонат калия) с одной молекулой ацетальдегида реагируют сразу три молекулы формальдегида, образуя тригидроксиальдегид:



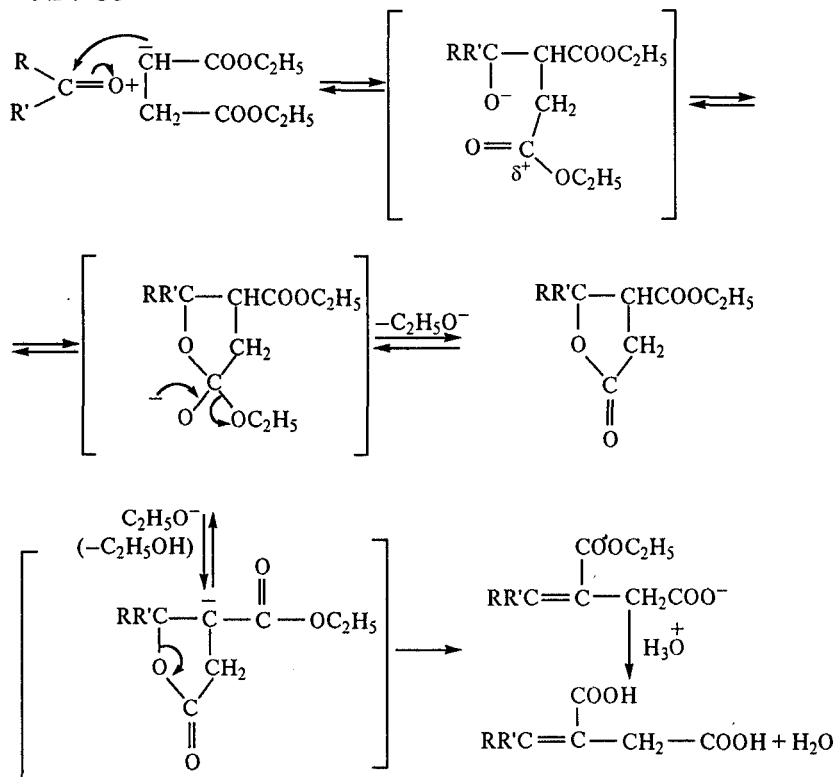
Если применять более сильный основной катализатор, например  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , то реакция идет дальше и образуется пентаэритрит  $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ , так как альдегид  $(\text{HOCH}_2)_3\text{C}-\text{CHO}$ , не имеющий  $\alpha$ -водородных атомов, способен восстанавливаться четвертой молекулой формальдегида (р. Канницаро):



№ 7-57



№ 7-58



№ 7-71 — 7-162. Схемы синтеза соединений:

№ 7-71 окислением этанола получают уксусную кислоту, переводят ее в кальциевую соль и подвергают пиролизу;

№ 7-72 пентанон-2 обрабатывают PCl<sub>5</sub> и образующийся 2,2-дихлорпентан дегидрохлорируют с KOH (водно-спирт. р-р);

№ 7-73 бутен-1 гидробromируют в прис. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, гидролизуют до бутанола-1 и окисляют;

№ 7-74 два варианта: а) получают бромистый этил, затем этилбензол и хлорируют (1 : 2) на свету; б) окислением этанола получают уксусную кислоту, ее переводят в хлорангидрид, затем им ацилируют бензол и полученный ацетофенон обрабатывают PCl<sub>5</sub>;

№ 7-75 циклогексанон восстанавливают в циклогексанол, последний дегидратируют в циклогексен; его озонлиз дает гександиаль, из которого можно получить 1,1,6,6-тетрахлоргексан действием PCl<sub>5</sub>;

№ 7-76 озонлизом циклогексена получают гександиаль, восстанавливают его в гександиол-1,6 и обрабатывают PCl<sub>5</sub>;

№ 7-77 после гидратации и окисления образуется циклогексанон, который обрабатывают PCl<sub>5</sub>;

№ 7-78 получают ацетальдегид, проводят альдольную конденсацию и восстанавливают алюмогидридом лития;

№ 7-79 пиролизом кальциевой соли пимелиновой кислоты получают циклогексанон и хлорируют в α-место;

№ 7-80 окислением получают уксусный альдегид, продукт кротоновой конденсации которого восстанавливают алюмогидридом лития;

№ 7-81 бромированием бензальдегида (AlCl<sub>3</sub>) получают м-бромбензальдегид, кротоновой конденсацией которого с уксусным альдегидом синтезируют м-бромкоричный альдегид; последний окисляют и обрабатывают бромной водой;

№ 7-82 пиролизом Са-соли пропионовой кислоты получают диэтилкетон, бромированием эквимолярным количеством брома замещают водород CH<sub>2</sub>-группы на бром; его, в свою очередь, замещают на тиольную группу реакцией с бисульфидом натрия;

№ 7-83 окислением по Вагнеру получают бутандиол-2,3, который окисляют;

№ 7-84 из ацетилен получают диметилацетилен, восстанавливают в бутен-2 и далее см. № 7-83;

№ 7-85 проводят диеновую конденсацию гексадиена-2,4 с α-метилакролеином, затем кротоновую конденсацию с ацетоном; дикетон обрабатывают NH<sub>2</sub>OH(1:2);

№ 7-86 синтезируют кротоновую кислоту — продукт окисления кротоновой конденсации ацетальдегида; двойную связь меняют на тройную стандартным методом: бромированием с последующим дегидробромированием (водно-спирт. р-р KOH);

№ 7-87 последовательной обработкой PCl<sub>5</sub> и дегидрохлорированием синтезируют фенилацетилен, затем проводят гидратацию по Кучерову;

№ 7-88 из адипиновой кислоты пиролизом кальциевой соли получают циклопентанон; из этилена окислением по Вагнеру — этиленгликоль. Конечный продукт — кеталь получают в результате реакции этих двух веществ;

№ 7-89 проводят пиролиз Са-соли до диизобутилкетона, затем действуют PCl<sub>5</sub>;

№ 7-90 последовательно проводят кротоновую конденсацию, окисление и гидрирование. Полученную гидрокоричную кислоту этерифицируют бензиловым спиртом — продуктом восстановления бензальдегида;

№ 7-91 осуществляют алкилирование о-крезола 2,3-диметилбутеном-2, каталитическое гидрирование 2-метил-4-(1,1,1-триметилпропил) фенола, окисление 2-метил-4-(1,1,2-триметилпропил) циклогексанола-1;

№ 7-92 последовательно осуществляют гидратацию, окисление, кротоновую конденсацию;

№ 7-93 проводят гидратацию по Кучерову, окисление, нейтра-

лизацию  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , затем пиролиз соли приводит к ацетону, который подвергают кротоновой конденсации;

№ 7-94 дипнон — результат кротоновой конденсации ацетофенона, получаемого ацилированием бензола хлористым ацетилом. Последний готовят в две стадии из этанола: окислением до  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и обработкой  $\text{PCl}_5$ ;

№ 7-95 проводят гидратацию, затем окисление;

№ 7-97 вещество восстанавливают до циклопентанола, готовят его алкоголят и вводят в синтез Вильямсона с бромистым метилом, полученным из метанола и  $\text{PBr}_5$ ;

№ 7-98 пиролиз Ва-соли адипиновой кислоты дает циклопентанон, его восстанавливают до спирта, дегидратируют, добавляют бромную воду;

№ 7-99 гидрируют продукт кротоновой конденсации ванилина с ацетоном, который готовят из Са-соли уксусной кислоты;

№ 7-100 кротоновой конденсацией ацетона получают окись мезитила, ее гидрируют по двойной связи, затем проводят галоформную реакцию;

№ 7-101 см. № 7-100;

№ 7-102 см. № 7-95;

№ 7-103 проводят р. Кучерова, затем дважды присоединение  $\text{CH}_3\text{CHO}$  по схеме кротоновой конденсации;

№ 7-104 готовят оксим циклогексанона и подвергают его перегруппировке Бекмана в прис.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или кислот Льюиса;

№ 7-105 проводят пиролиз Са-соли до циклопентанона, затем восстановлением и дегидратацией получают циклопентен, озонлиз которого приводит к пентандиалу, последний при реакции с гидроксилмином дает диоксим;

№ 7-106 вещество окисляют до  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , нейтрализуют  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , пиролизом соли получают ацетон и подвергают его кротоновой конденсации;

№ 7-107 проводят гидратацию по Кучерову, кротоновую конденсацию;

№ 7-108 вещество получают при взаимодействии ацетилен с 2 моль ацетона;

№ 7-109 реакцией Кучерова получают ацетальдегид, далее необходимы кротоновая конденсация и восстановление (насыщение двойной связи и трансформация —  $\text{CHO}$  в  $-\text{CH}_2\text{OH}$ );

№ 7-110 действуют  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{H}^+)$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , затем проводят пиролиз соли;

№ 7-111 ведут окисление до ацетальдегида, кротоновую конденсацию, гидрирование по двойной связи бутен-2-аля (при ацетальной защите —  $\text{CHO}$ ), проводят снятие защиты кислым гидролизом;

№ 7-112 см. № 7-110;

№ 7-114 восстанавливают продукт альдольной конденсации;

№ 7-115 вещество получают восстановлением продукта кротоновой конденсации бутаналя, приготовленного окислением бутанола-1;

№ 7-116 применяют кротоновую конденсацию 3,4-диоксибензальдегида и уксусного альдегида (из ацетилен);

№ 7-117 вещество получают гидрохлорированием продукта кротоновой конденсации ацетальдегида;

№ 7-118 проводят альдольную конденсацию бензальдегида и нитроуксусного альдегида с последующим восстановлением альдегидной и нитрогрупп;

№ 7-119 ведут гидролиз, затем окисление;

№ 7-120 получают кротоновый альдегид из уксусного, затем его обрабатывают  $\text{PCl}_5$  и бромной водой;

№ 7-121 алюмогидридом лития восстанавливают продукт кротоновой конденсации бензальдегида с ацетоном;

№ 7-122 последовательно проводят гидратацию, окисление, кетольную конденсацию (или дегидрирование, р. Кучерова, кетольную конденсацию);

№ 7-123 бутанол-1 окисляют до масляной кислоты, получают ее Са-соль и подвергают пиролизу;

№ 7-124 проводят циклотримеризацию ацетилен до бензола, бромирование до бромбензола, далее магнийорганический синтез;

№ 7-125 хлорированием получают хлоруксусную кислоту, переводят в Са-соль, ее пиролизом получают 1,3-дихлорацетон;

№ 7-126 гидратация по Кучерову дает ацетальдегид, кротоновой конденсацией получают бутен-2-аль; далее последовательно проводят восстановление алюмогидридом лития и окисление двойной связи по Вагнеру;

№ 7-127 см. предыдущий ответ;

№ 7-128 бромированием ( $\text{AlCl}_3$ ) бензальдегида получают м-бромбензальдегид, затем проводят кротоновую конденсацию с уксусным альдегидом (приготовлен окислением этанола);

№ 7-129 из исходных спиртов окислением готовят соответствующие альдегиды, продукт их кротоновой конденсации гидрируют по двойной связи (лучше защищая альдегидную группу переводом в ацеталь);

№ 7-130 межмолекулярной дегидратацией пропионовой кислоты синтезируют ее ангидрид, которым ацилируют анизол, полученный п-метоксипропиофенон восстанавливают до вторичного спирта и дегидратируют;

№ 7-131 кетон с ароматом малины получают гидрированием продукта кротоновой конденсации п-оксибензальдегида и ацетона (лучше используя защиту карбонильной группы);

№ 7-132 последовательно проводят алкилирование п-крезола 2,3-диметилбутеном-2, каталитическое гидрирование 4-метил-2-(1,1,2-триметилпропил)фенола, окисление 4-метил-2-(1,1,2-триметилпропил)циклогексанола-1;

№ 7-133 гидрохинон окисляют в бензохинон, который в качестве диенофила вступает в диеновую конденсацию с 2 моль бутадиена;

№ 7-134 применяют диеновую конденсацию  $\alpha$ -метилакролеина с диметилбутadiеном; альдольную конденсацию 1,3,4-триметилциклогексен-3-карбальдегида-1 с ацетоном;

№ 7-135 вещество получают гидрированием продукта кротоновой конденсации бензальдегида и ацетона;

№ 7-136 окислением метанола получают формальдегид, из ацетата кальция — ацетон, целевой продукт — результат кротоновой конденсации формальдегида и ацетона;

№ 7-137 из ацетиленов получают формальдегид озонлизом, а также ацетон по схеме: гидратация по Кучерову, окисление, обработка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и пиролиз полученной соли. Метилвинилкетон — продукт кротоновой конденсации формальдегида и ацетона;

№ 7-138 исходный продукт окисляют до циклопентанона, далее необходимы: кротоновая конденсация, полное восстановление полученного продукта и его дегидратация;

№ 7-139 бензол переводят в глиоксаль озонлизом и окисляют избытком кислорода;

№ 7-140 окислением получают фенилацетальдегид, затем проводят кротоновую конденсацию и продукт восстанавливают;

№ 7-141 пропилен гидробромируют в прис.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , гидролизуют до спирта и окисляют;

№ 7-142 дегидратацией получают пентен-2, окисляют до гликоля по Вагнеру и далее хромовой смесью до диона;

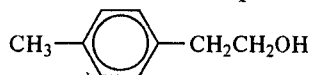
№ 7-143 см. предыдущую задачу;

№ 7-144 этиловый спирт окисляют до уксусного альдегида и обрабатывают последний этанолом в прис.  $\text{HCl}$ ;

№ 7-145 используют конденсацию ацетофенона по кротоновому типу, полученное вещество восстанавливают алюмогидридом лития;

№ 7-146 из ацетиленов и  $\text{CH}_3\text{I}$  получают пропин, его гидратацией по Кучерову — ацетон; 2,6-диметилгептадиен-2,5-он-4 (форон) — продукт кротоновой конденсации ацетона;

№ 7-147 бромированием толуола диоксидбромидом синтезируют п-бромтолуол, затем получают соответствующий реактив Гриньяра, реакция с окисью этилена приводит к образованию



Это вещество окисляют до альдегида и вводят в реакцию кротоновой конденсации;

№ 7-148 последовательно выполняют следующие операции: бромруют (1 : 1,  $h\nu$ ), дегидробромируют, проводят озонлиз, обрабатывают  $\text{PCl}_5$ ;

№ 7-149 кротоновой конденсацией ацетона получают окись мезитила, которой алкилируют бензол (в прис.  $\text{AlCl}_3$ ), затем проводят каталитическое гидрирование 2-метил-2-фенилпен-

танона-4 и каталитическое окисление 2-метил-2-циклогексилпентанола-4;

№ 7-150 реакциями окисления исходных продуктов получают п-нитробензальдегид и хлорацетальдегид; далее необходима кротоновая конденсация этих веществ;

№ 7-151 этанол окисляют в ацетальдегид, который в результате кротоновой конденсации с бензальдегидом дает коричневый альдегид; последний участвует в сложноэфирной конденсации по Тищенко;

№ 7-152 проводят кротоновую конденсацию ванилина с ацетальдегидом, затем восстановление алюмогидридом лития;

№ 7-153 из адипиновой кислоты получают циклопентанон и обрабатывают  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{Na}$ ;

№ 7-154 при окислении первичной спиртовой группы применяют ацетальную защиту для  $-\text{CHO}$ ;

№ 7-155 нитруют пентаэритрит — продукт конденсации формальдегида с ацетальдегидом (3 : 1 :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ );

№ 7-156 обрабатывают  $\text{CH}_3\text{MgI}$  с защитой карбонильной группы цикла этиленгликолем;

№ 7-157 пропанол-2 окисляют до ацетона, далее — кротоновая конденсация до окиси мезитила и восстановление в ней двойной связи и карбонильной группы;

№ 7-158 основа схемы — кротоновая конденсация пропанола;

№ 7-159 ацетилен превращают в ацетальдегид по р. Кучерова, затем проводят кротоновую конденсацию с бензальдегидом и восстановление алюмогидридом лития;

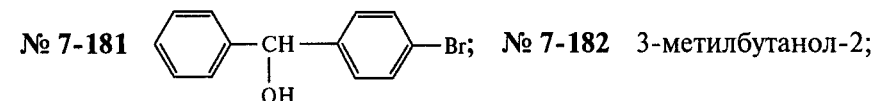
№ 7-160 вещество получают конденсацией ацетофенона с хлоруксусной кислотой, затем окислением двойной связи по Прилежаву;

№ 7-161 циклогексанон получают из циклогексена гидратацией и окислением, а затем конденсируют с нитроэтаном, полученным обработкой этана разб.  $\text{HNO}_3$  (в газовой фазе);

№ 7-162 ацетон восстанавливают в пропанол-2, в полученном спирте замещают гидроксил на атом галогена и готовят реактив Гриньяра, который используют в реакции с окисью мезитила. Окись мезитила (4-метилпентен-3-он-2) — продукт кротоновой конденсации ацетона.

№ 7-172 — 7-184. Строение соединений:

№ 7-172 3-метилбутаналь; № 7-173 о-цианокоричный спирт; № 7-174 м-этилбензальдегид; № 7-175 коричневый альдегид; № 7-176 метилфенилкетон; № 7-177 п-толуиловый альдегид; № 7-178 циклопентанон; № 7-179 пентанон-3; № 7-180 циклогексанон;



№ 7-183 триметилэтилен; № 7-184 диэтилкетон.

## КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

№ 8-1 — 8-11. В группе —COOH электронная плотность связи O—H понижена за счет перемещения электронов на соседнюю связь C—O под влиянием частично положительного заряда карбо-

нильного атома углерода:  $R-\overset{\delta^+}{C}=\overset{\delta^-}{O}-\overset{\delta^+}{O}-H$ . Связь O—H поэтому ослаблена, что облегчает ее разрыв или диссоциацию:

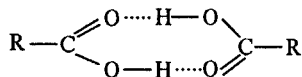
$R-\overset{\delta^+}{C}=\overset{\delta^-}{O}-\overset{\delta^+}{O}-H \rightleftharpoons R-\overset{\delta^+}{C}=\overset{\delta^-}{O}-\overset{\delta^-}{O}^- + H^+$ . В образующемся карбоксилат-анионе происходит делокализация заряда, приводящая к его равномерному распределению между двумя кислородными атомами и выравниванию длин связей между атомами C и O:

$R-\overset{\delta^+}{C}=\overset{\delta^-}{O}-\overset{\delta^-}{O}^- \longleftrightarrow R-\overset{\delta^+}{C}=\overset{\delta^-}{O}^-$  или  $R-\overset{\delta^+}{C}=\overset{\delta^-}{O}^{1/2}-\overset{\delta^-}{O}^{1/2}$ . Делокализация заряда

всегда снижает энергию, поэтому образование карбоксилат-аниона энергетически выгодно и является второй причиной, облегчающей диссоциацию. Количественно кислотность соединений выражается через константу диссоциации  $K_a$  (или через  $pK_a = -\lg K_a$ ):

$$K_a = \frac{[RCOO^-][H^+]}{[RCOOH]}$$

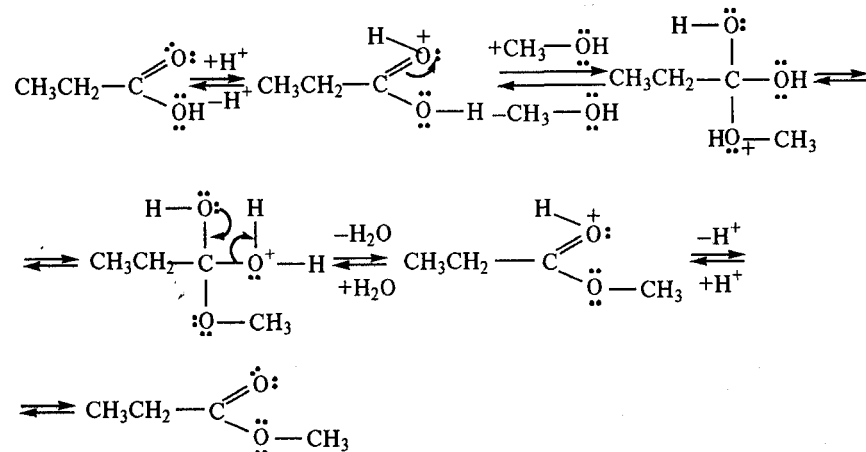
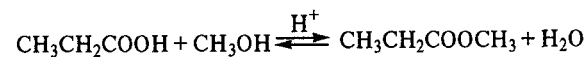
Сила кислоты зависит от суммарного электронного влияния радикала на карбоксил. При введении электронодонорных заместителей в радикал повышается электронная плотность на O—H, что приводит к ослаблению кислотных свойств; напротив, введение электроноакцепторных заместителей способствует дополнительной поляризации связи O—H, вызывая тем самым усиление степени диссоциации кислоты. С удалением заместителя от —COOH его влияние резко падает.



На физические свойства карбоновых кислот в значительной степени оказывает влияние ассоциация вследствие образования водородных связей; так как связи O—H в кислотах сильно поляризованы, то водородные связи у кислот более прочные, чем, например, у спиртов. Установлено, что в твердом и жидком состоянии карбоновые кислоты существуют в основном в виде циклических димеров. Образованием более прочных ассоциатов у кислот, чем у

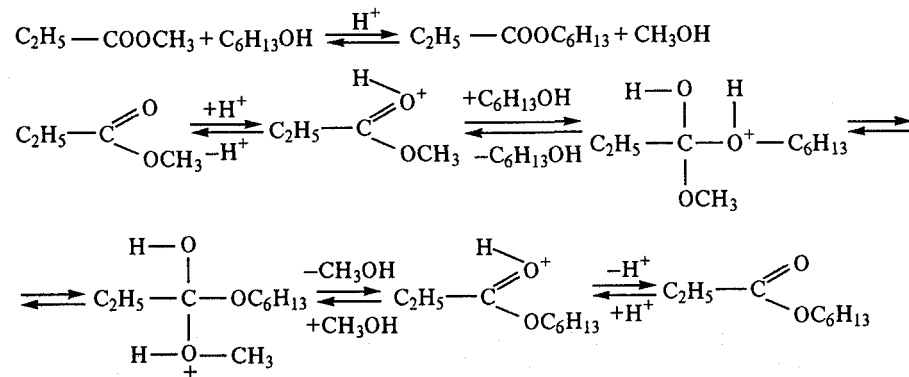
спиртов, и объясняется более высокой температурой кипения  $CH_3COOH$  (118 °C), чем  $C_2H_5OH$  (79 °C).

№ 8-12. Механизм этерификации пропионовой кислоты метанолом в прис.  $H_2SO_4$ :



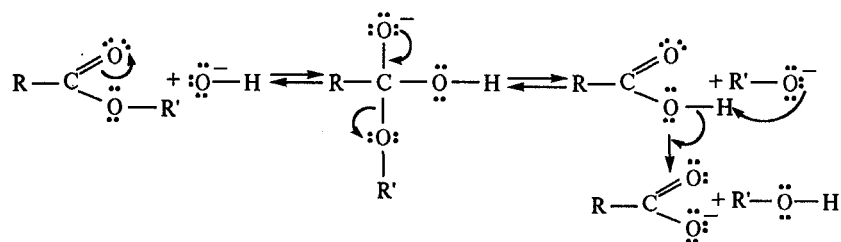
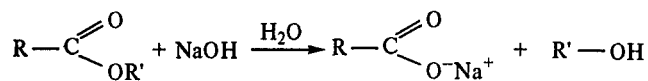
Чтобы повысить выход сложного эфира, необходимо сдвинуть равновесие вправо. Это достигается удалением из реакционной смеси образующейся воды либо добавлением веществ, связывающих ее, либо путем азеотропной отгонки с бензолом или толуолом.

Механизм переэтерификации аналогичен механизму этерификации:



№ 8-13. Механизм гидролиза сложных эфиров в кислой среде

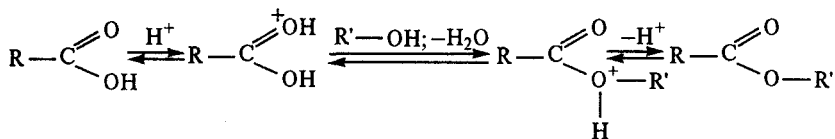
протекает по схеме, обратной приведенной выше (см. № 8-12) для этерификации карбоновой кислоты спиртом в прис.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Щелочной гидролиз сложных эфиров (в отличие от кислотного) необратим, так как карбоксилат-анион не способен взаимодействовать с нуклеофильной молекулой спирта:



№ 8-14. Меченый изотоп  $^{18}\text{O}$  должен оказаться в карбоксильной группе кислоты (см. № 8-12).

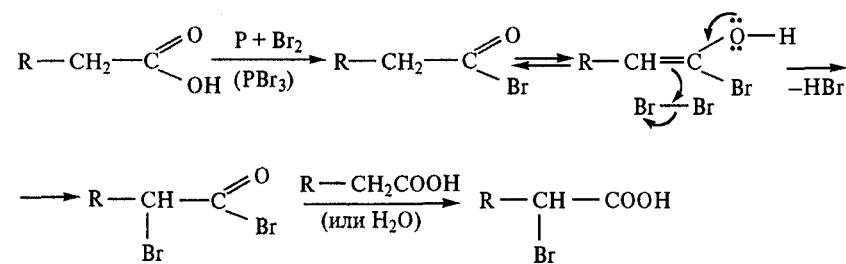
№ 8-15. Меченый изотоп  $^{18}\text{O}$  окажется в молекуле спирта (см. № 8-12).

№ 8-16: а) метиловый, пропиловый, вторбутиловый, третпентиловый спирты; б) бензойная, о-толуиловая, 2,6-диметилбензойная кислоты; в) муравьиная, уксусная, пропионовая, изомасляная, триметилуксусная кислоты. Указанный порядок уменьшения скорости этерификации свидетельствует о сильном влиянии пространственных препятствий при наличии заместителей у  $\alpha$ -углеродного атома. Это согласуется со схемой механизма этерификации, которая включает нуклеофильную атаку молекулы спирта по электронодефицитному центру карбоксильной группы:



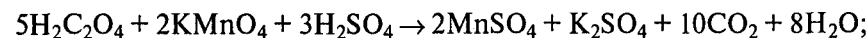
№ 8-18. Ацилирование — реакция замещения атома Н на ацильный радикал  $\text{R}-\text{C}(\text{O})\cdot$ . При ацилировании одного и того же вещества (или разных веществ, обладающих приблизительно одинаковыми нуклеофильными свойствами) скорость реакции будет тем выше, чем больше положительный заряд на карбонильном атоме углерода ацилирующего реагента, т. е. возрастает в ряду кислота, ангидрид, бромангидрид, хлорангидрид.

№ 8-19. Галогенирование идет исключительно по  $\alpha$ -углеродному атому (если взять избыток галогена, то можно заместить все атомы водорода при  $\alpha$ -углеродном атоме). Механизм реакции:



№ 8-20. Муравьиная кислота в отличие от других карбоновых кислот может проявлять свойства альдегидов: окисляться (реакция серебряного зеркала, с жидкостью Фелинга), реагировать с  $\text{HCN}$  и давать другие реакции  $\text{A}_\text{N}$  по карбонильной группе, вступать в р. Канницзаро, Лейкарта—Валлаха, разлагаться при нагревании с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Для обнаружения муравьиной кислоты среди других карбоновых кислот обычно используют реакцию серебряного зеркала.

№ 8-21: а, б) щавелевая кислота в отличие от уксусной и янтарной окисляется перманганатом калия в кислой среде. При этом выделяется  $\text{CO}_2$  и наблюдается обесцвечивание фиолетового раствора:

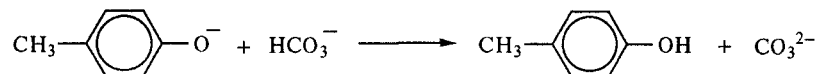


в) малеиновая кислота при нагревании теряет воду, образуя циклический ангидрид; фумаровая кислота такой реакции не дает. Воду обнаруживают по посинению безводного  $\text{CuSO}_4$ , а малеиновый ангидрид — по способности образовывать кристаллические продукты с сопряженными диенами;

г) непредельная олеиновая кислота обнаруживается в присутствии предельной лауриновой кислоты по способности обесцвечивать бромную воду и раствор перманганата калия.

№ 8-22. Масляную кислоту нейтрализуют водн. р-ром  $\text{NaOH}$ ; водорастворимую соль отделяют от нерастворимых в воде  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  и  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  и подкисляют.

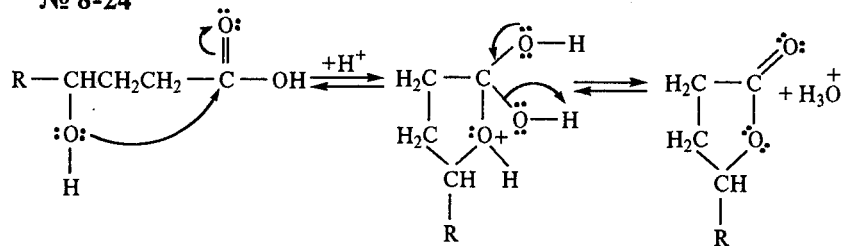
№ 8-23. При поглощении  $\text{CO}_2$ , обладающего кислотными свойствами, водным раствором сильного основания  $\text{NaOH}$  образуется раствор более слабого основания  $\text{NaHCO}_3$ :  $\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NaHCO}_3$ . В полученном растворе более сильное основание — п-крезолат-анион захватывает протон и превращается в п-крезол, выделяющийся в виде масла:



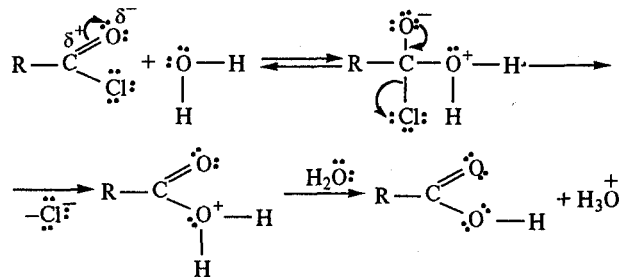
Более слабое основание — бензоат-анион остается в растворе.

Все вещества растворяют в эфире, экстрагируют водн. р-ром NaOH и отделяют органический слой, который содержит 1-метилциклогексанол-1. Водная фаза содержит п-крезолят натрия и бензоат натрия. Пропуская CO<sub>2</sub>, осаждают в виде масла п-крезол. Оставшийся в водном растворе бензоат натрия подкисляют и отфильтровывают осадок образующейся бензойной кислоты.

№ 8-24

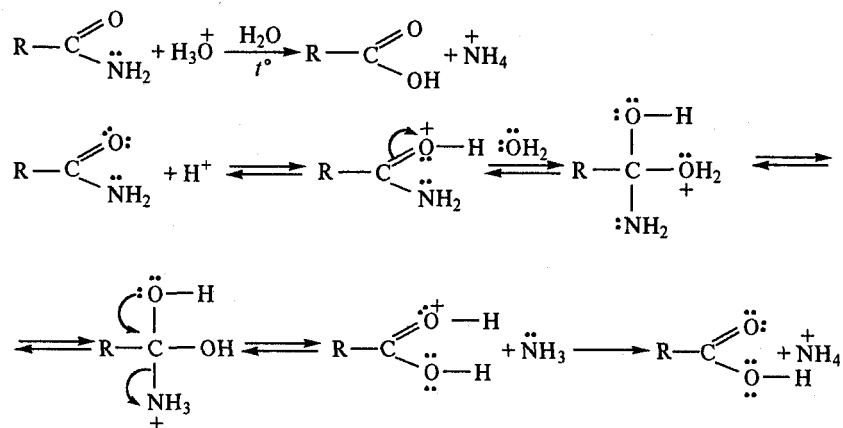


№ 8-25

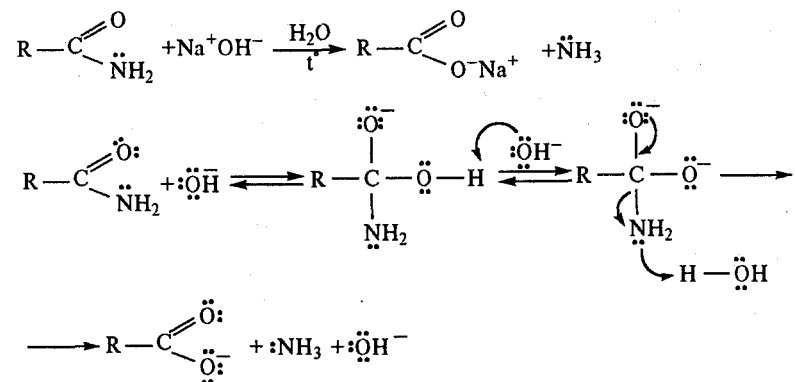


№ 8-26

Гидролиз амидов в кислой среде:

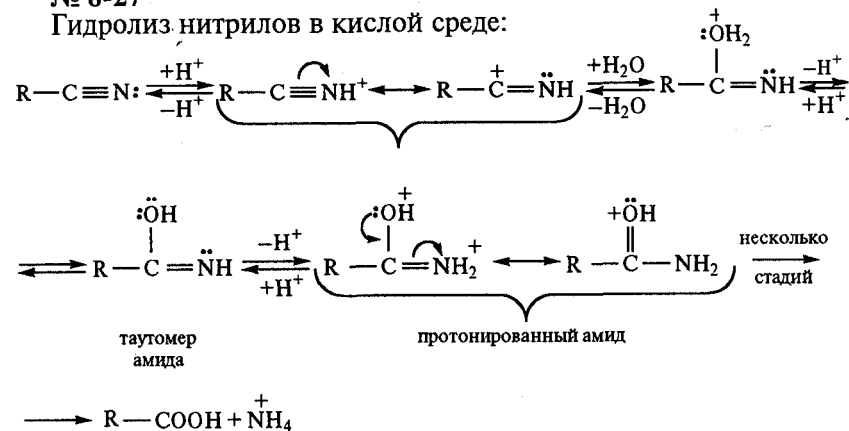


Гидролиз амидов в щелочной среде:

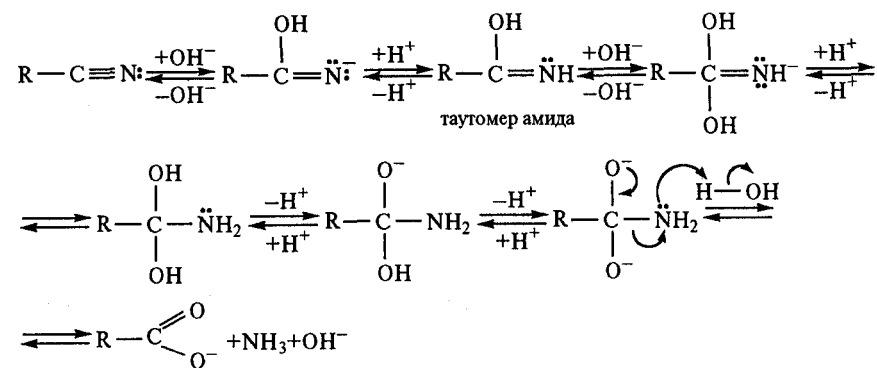


№ 8-27

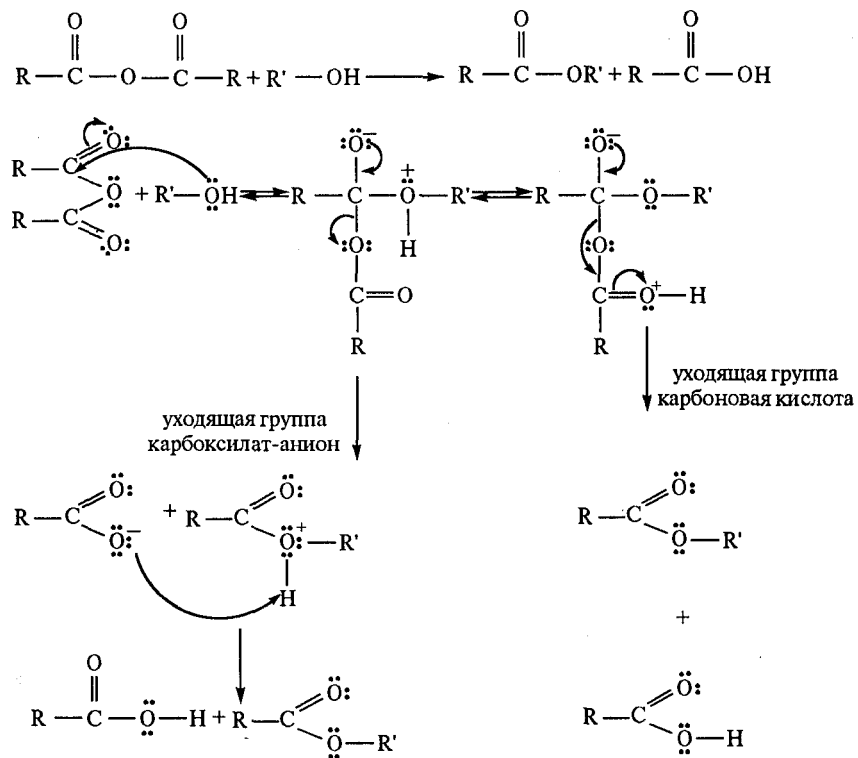
Гидролиз нитрилов в кислой среде:



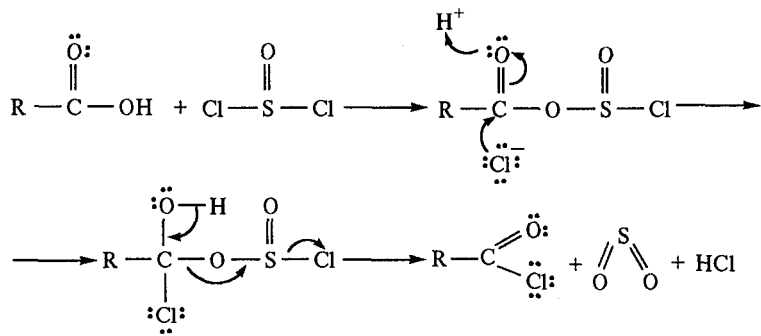
Гидролиз нитрилов в щелочной среде:



№ 8-28. Ацилирование спирта ангидридом карбоновой кислоты протекает по уравнению



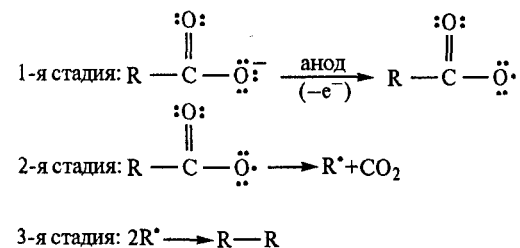
№ 8-29



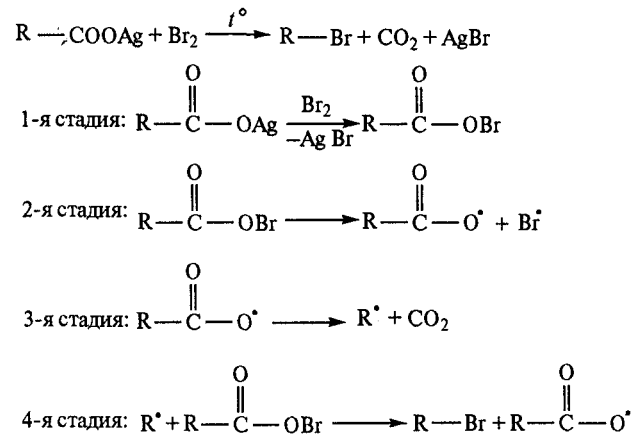
222

№ 8-30. Реакции Кольбе и Хундиккера—Бородина представляют собой радикальные процессы, протекающие с декарбоксилированием карбоксильного радикала:

а) при электролизе водного раствора соли карбоновой кислоты образуется симметричный алкан (р. Кольбе):



б) реакция Хундиккера:



№ 8-31. Пропионат бария разлагается на  $BaCO_3$  и пентанон-3, этилмалоновая кислота — на масляную кислоту и  $CO_2$ , ацетат аммония — на  $CO_2$ ,  $NH_3$  и  $H_2O$ , глутаровая кислота — на глутаровый ангидрид и воду, адипинат кальция — на циклопентанон и  $CaCO_3$ .

№ 8-32: а) пропан; б) ацетон; в) нитрометан; г) 2,3-диметилбутан; д) 2-метилпентановая кислота; е) 1-бромбутан; ж) циклогексанон.

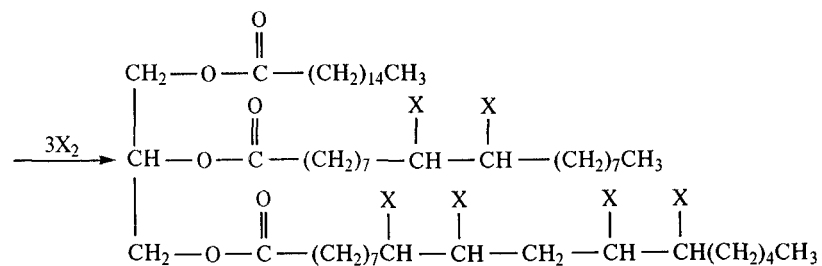
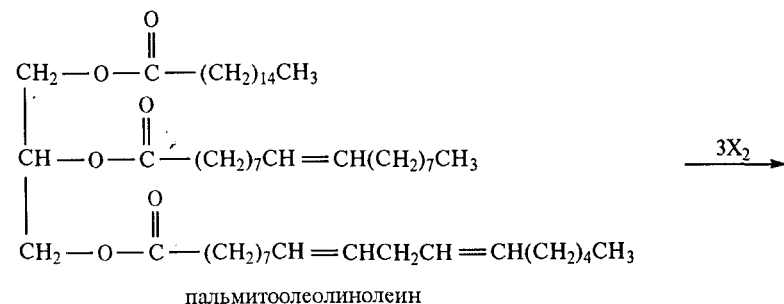
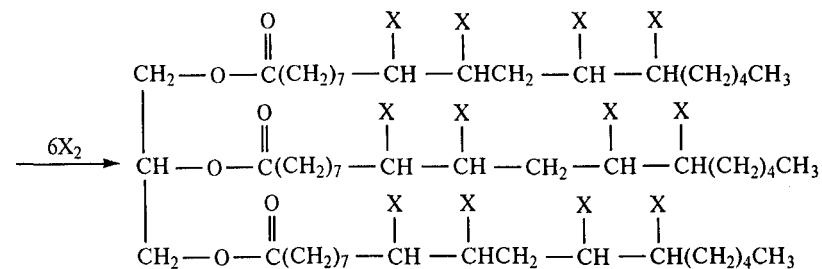
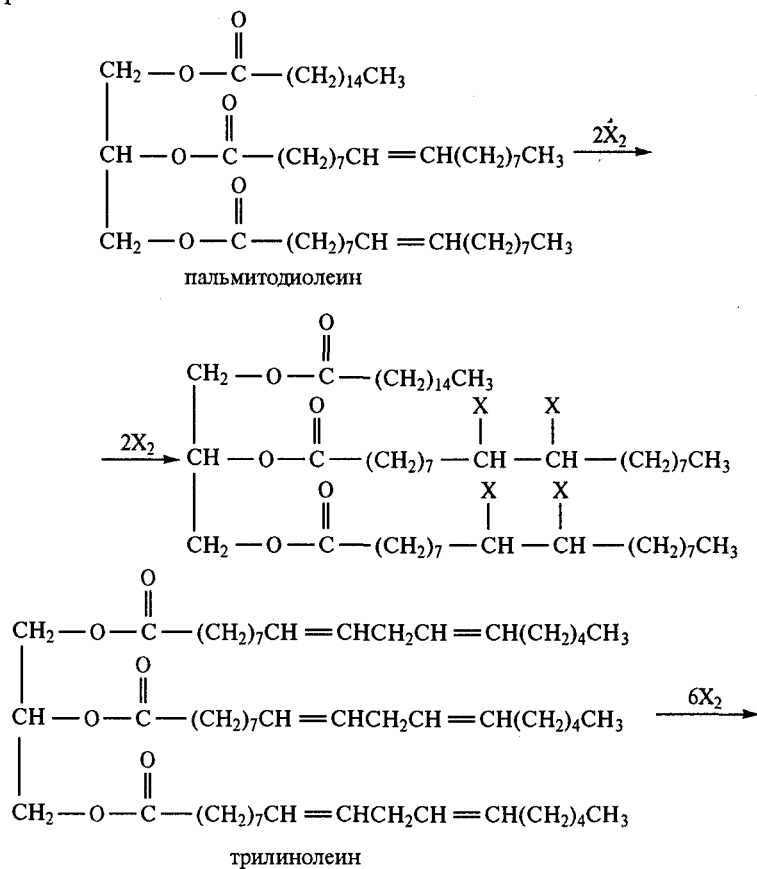
№ 8-33. Взаимное притяжение макромолекул полиэтилена —  $(CH_2-CH_2)_n$  — обусловлено главным образом действием сил Ван-дер-Ваальса (взаимодействие ядер одних молекул с электронными облаками других молекул). Такие же силы действуют и между макромолекулами нейлона —  $[NH(CH_2)_xNHCO(CH_2)_yCO]_m$ . Однако макромолекулы нейлона содержат полярные группировки  $-CO-NH-$ , между которыми образуются значительно бо-

223

лее сильные водородные связи:  $-\text{CO}-\overset{|}{\text{N}}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}-\overset{|}{\text{N}}-\text{H}$ . Следовательно, межмолекулярные взаимодействия в найлоне сильнее, чем в полиэтилене, что приводит к возрастанию температуры плавления.

**№ 8-34.** Растительные масла, являясь сложными эфирами глицерина и высших карбоновых кислот и имея сравнительно высокую степень ненасыщенности (благодаря наличию остатков олеиновой, линолевой и других непредельных кислот), могут гидролизываться и присоединять галогены по двойным связям. Смазочные и другие масла, получаемые из нефти, являются смесями предельных углеводородов различного строения и этими свойствами не обладают.

**№ 8-35.** Гидрирование ( $\text{X} = \text{H}$ ) и галогидирование ( $\text{X} = \text{Hal}$ ) главных триглицеридов хлопкового масла протекают согласно уравнениям



Иодное число — масса иода (в г), присоединяющаяся к 100 г органического вещества, характеризует степень его ненасыщенности. Для определения иодного числа к раствору анализируемого вещества в  $\text{CHCl}_3$  или  $\text{CCl}_4$  приливают бромную воду; после завершения реакции прибавляют избыток  $\text{KI}$  и титруют раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  иод, выделившийся при взаимодействии  $\text{KI}$  с непрореагировавшим бромом. Иодное число рассчитывают по формуле

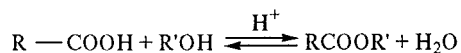
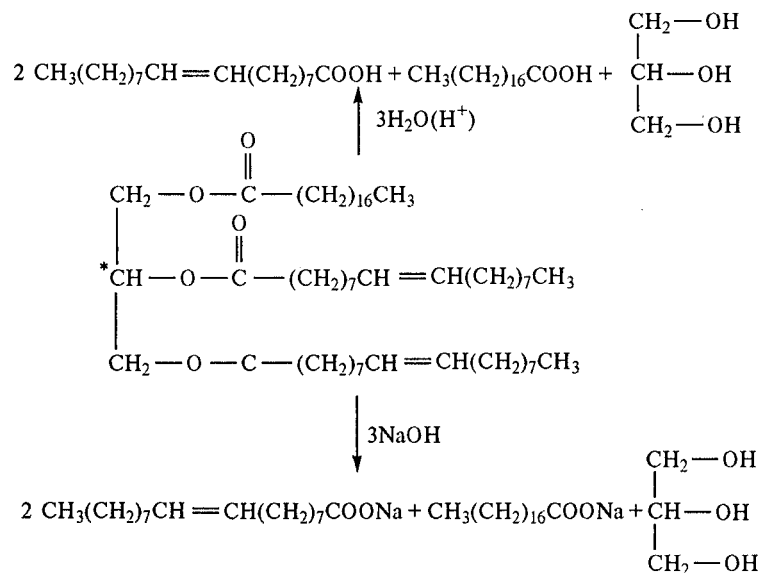
$$\text{И.ч.} = \frac{1,26(V_2 - V_1)}{a}$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объемы 0,1 М раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , пошедшие на титрование соответственно в холостом опыте и опыте с использованием брома, мл;  $a$  — масса навески вещества, г.

Иодное число составляет: для растительных масел 100—200, для жиров 150—200, для твердых жиров 35—85, для ненасыщенных кислот 100—400.

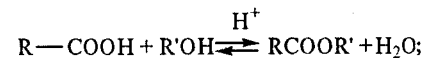
№ 8-36. В процессе хранения под влиянием света и кислорода воздуха, а также под воздействием влаги жиры прогоркают, приобретая неприятные вкус и запах, вследствие окисления и гидролиза. Непредельные кислоты, входящие в состав жиров, окисляются с разрывом двойной связи, в результате чего образуются альдегиды и кислоты с короткими цепями. Прогорканию способствуют микроорганизмы. Часто в результате их жизнедеятельности из жирных кислот образуются другие продукты, например кетоны. Окисление жиров также может происходить и по реакционноспособному аллильному положению в непредельном радикале. Таким образом, чем меньше жир содержит двойных связей, тем медленнее он портится.

Жиры, как и все сложные эфиры, можно прогидролизовать в кислой или щелочной среде. Ниже приведены схемы гидролиза оптически активного стеародиолеина (асимметрический атом углерода помечен звездочкой).



В случае расположения одинаковых кислотных остатков при  $\text{C}^1$  и  $\text{C}^3$  основы глицерина молекула жира не обладает оптической активностью.

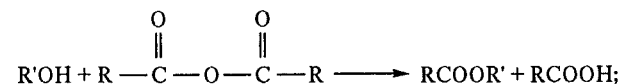
№ 8-37: 1) этерификация. Метод дает хорошие выходы только для первичных спиртов. В качестве кислых катализаторов используют  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BF}_3$ :



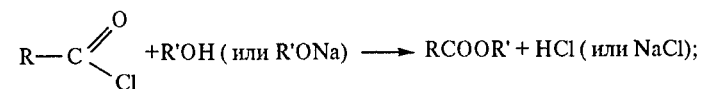
2) переэтерификация. Реакция катализируется кислотами и основаниями, применима, как правило, для первичных спиртов. Для смещения равновесия в желаемом направлении применяют большой избыток исходного спирта или отгоняют образующийся низкомолекулярный спирт:



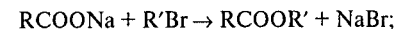
3) ацилирование спиртов ангидридами кислот:



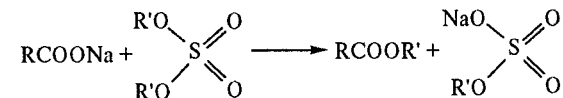
4) ацилирование спиртов хлорангидридами кислот или взаимодействие хлорангидридов кислот с алкоголятами:



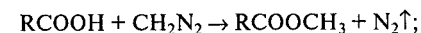
5) взаимодействие солей кислот с галоидными алкилами:



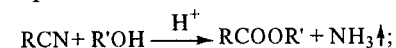
6) алкилирование солей карбоновых кислот с диалкилсульфатами:



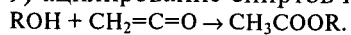
7) алкилирование карбоновых кислот диазометаном:



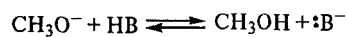
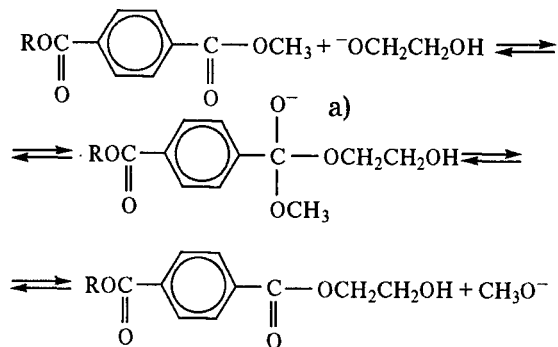
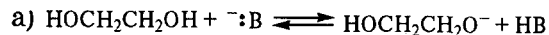
8) алкоголиз нитрилов:



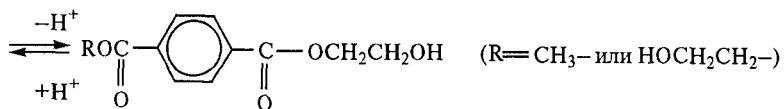
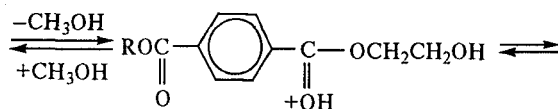
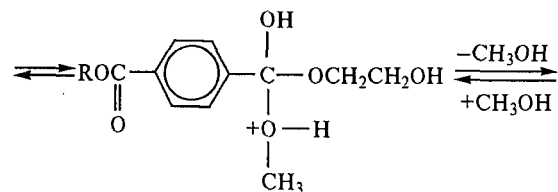
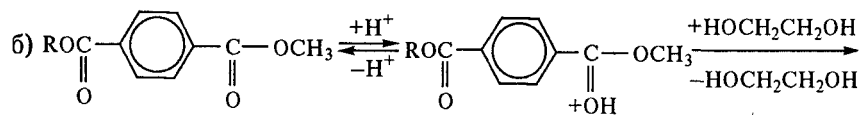
9) ацилирование спиртов кетенами:



№ 8-38




(R = CH<sub>3</sub>- или HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)

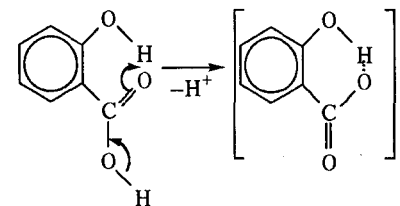


Реакции могут быть продолжены аналогичным образом до образования высокомолекулярных продуктов — полиэфигов.

№ 8-39. Кодал получают реакцией перезтерификации-поликонденсации диметилтерефталата с продуктом его гидрирования

под высоким давлением HOCH<sub>2</sub>--CH<sub>2</sub>OH (см. № 8-38).

№ 8-40. Салициловая кислота сильнее других оксибензойных кислот за счет дополнительной стабилизации ее аниона внутримолекулярной водородной связью.



№ 8-56—8-201. Схемы синтеза соединений:

№ 8-56 гидроксил спирта замещают на галоген X действием реагентов типа PX<sub>3</sub>, PX<sub>5</sub>, SOCl<sub>2</sub> или HX. В молекуле галогеналкана трансформацию атома галогена в —COOH осуществляют двумя способами: а) получают нитрил реакцией с KCN, затем проводят гидролиз в кислой среде; б) готовят реактив Гриньяра, обрабатывают его CO<sub>2</sub> и выливают в подкисленную воду;

№ 8-57 дегидратацией пропанола-1 получают пропилен, присоединяют HX, далее см. № 8-56;

№ 8-58. Пропанол-2 получают восстановлением ацетона, действуют PCl<sub>5</sub>, далее см. № 8-57;

№ 8-59 обработка эквимольным количеством хлора на свету приводит к хлористому бензилу, далее получают фенилуксусную кислоту (см. № 8-56) и хлорируют ее в присутствии красного фосфора;

№ 8-60 окислением получают бензойную кислоту, на которую действуют аммиаком;

№ 8-61 бромированием этилена получают 1,2-дибромэтан, далее см. № 8-56, а;

№ 8-62 обработкой PBr<sub>5</sub>, взятым в избытке, синтезируют 1,2-дибромэтан, далее см. № 8-56, а;

№ 8-63 гидролиз дает бензальдегид, который вводят в сложнэфирную конденсацию по Тищенко;

№ 8-64 действием диоксандибромиды получают п-бромтолуол, далее см. № 8-59;

№ 8-65 получают хлористый бензил, затем соответствующий реактив Гриньяра, далее фенилуксусную кислоту, которую этерифицируют этанолом;

№ 8-67 хлористый бензил обрабатывают KCN;

№ 8-68 нитрованием толуола получают п-нитротолуол, его хлорируют (1 : 1, hv), обрабатывают KCN и гидролизуют;

№ 8-69 циклотримеризацией метилацетилена получают 1,3,5-триметилбензол, который последовательно обрабатывают бромом, магнием, CO<sub>2</sub> и водой;

№ 8-70 окислением (O<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 450 °C) получают малеиновый ангидрид, который восстанавливают по двойной связи и гидролизуют;

№ 8-71 бромруют (1 : 1, hv) до α-бромэтилбензола, далее трансформируют бром на —COOH стандартными методами (см. № 8-56);

№ 8-72 тетраметилэтилен гидробромируют, далее см. № 8-56;

№ 8-73 действием водно-спирт. р-ра KOH получают циклогексен, его бромуют; полученный транс-1,2-дибромциклогексан превращают в целевой продукт согласно описанным схемам (см. № 8-56);

№ 8-74 получают цис-циклогександиол-1,2 по Вагнеру, далее см. № 8-56;

№ 8-75 гидрогалогенирование акрилонитрила идет против правила Марковникова и образует нитрил β-галогенкарбоновой кислоты. Атом галогена замещают на группу CN реакцией с KCN, полученный динитрил гидролизуют;

№ 8-76 окисление дает фталевую кислоту, которую этерифицируют метанолом (надежнее обрабатывать CH<sub>3</sub>OH дихлорангидрид фталевой кислоты);

№ 8-77 окислением нафталина (O<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 450 °C) получают фталевый ангидрид, который гидролизуют в кислоту и переводят в хлорангидрид с PCl<sub>5</sub>. Полученное соединение реагирует с октанол-1;

№ 8-78 проводят последовательно реакции с PBr<sub>5</sub>, KCN, гидролиз и бромирование получившейся пропионовой кислоты по Гелю—Фольгарду—Зелинскому;

№ 8-79 действием PCl<sub>5</sub> получают 1,2-дихлорэтан, обработкой водно-спирт. р-ром KOH — ацетилен. Присоединяя HCN, готовят акрилонитрил, который гидролизуют;

№ 8-80 окислением этанола получают уксусную кислоту, затем проводят этерификацию;

№ 8-81 вещество бромуют по Гелю—Фольгарду—Зелинскому, затем дегидробромируют действием водно-спирт. р-ра KOH и гидробромируют (реакция идет против правила Марковникова);

№ 8-82 см. предыдущую задачу; последняя стадия — бромирование;

№ 8-83 окислением по Вагнеру получают этиленгликоль, конечный продукт окисления которого — щавелевая кислота;

№ 8-84 окисление циклогексана азотной кислотой приводит к

адипиновой кислоте, которую восстанавливают алюмогидридом лития;

№ 8-85 кротоновой конденсацией ацетальдегида с последующим окислением получают кротоновую кислоту. Двойную связь заменяют на тройную следующим образом: сначала проводят реакцию бромирования, а затем дегидробромирования;

№ 8-86 окислением получают уксусную кислоту, ее превращают в хлоруксусную, последнюю обрабатывают Na<sub>2</sub>S и этерифицируют;

№ 8-87 в отличие от предыдущей задачи надо превратить метанол в уксусную кислоту. Нарастить один углеродный атом можно по схеме CH<sub>3</sub>OH → CH<sub>3</sub>Cl → CH<sub>3</sub>CN → CH<sub>3</sub>COOH (или используя магниорганической синтез кислот);

№ 8-88 нитрованием фенола получают п-нитрофенол, который ацилируют хлористым ацетилом;

№ 8-89 окислением продукта кротоновой конденсации бензальдегида и ацетальдегида получают коричную кислоту. Двойную связь превращают в тройную бромированием с последующим дегидробромированием;

№ 8-90 получают пропионовую кислоту (см. № 8-78), затем проводят бромирование по Гелю—Фольгарду—Зелинскому и нуклеофильное замещение брома на этоксигруппу действием этилата натрия (синтез простых эфиров по Вильямсону);

№ 8-91 хлоруксусную кислоту этерифицируют этанолом и обрабатывают KCN;

№ 8-92 гидратацией ацетилена по Кучерову получают ацетальдегид. Окисление продукта кротоновой конденсации ацетальдегида дает кротоновую кислоту, которую этерифицируют, бромуют и дегидробромируют;

№ 8-93 из изопропилового спирта получают изомаляную кислоту (см. № 8-56), которую этерифицируют изопропиловым спиртом;

№ 8-94 ведут бромирование по Гелю—Фольгарду—Зелинскому, затем обработку водно-спирт. р-ром KOH;

№ 8-95 дегидратацией глицерина получают акролеин: его гидрируют до пропанола-1, далее см. 8-57;

№ 8-96 нагревание формиата натрия при температуре 400 °C дает оксалат натрия;

№ 8-97 пропилен бромуют по аллильному положению с помощью NBS. Бромистый аллил превращают в бутен-3-овую кислоту (см. № 8-56), которую окисляют по Вагнеру;

№ 8-98 пропанол-2 дегидратируют в пропилен, далее см. № 8-97, но вместо последней стадии — хлорирование по двойной связи;

№ 8-99 этанол превращают в этилен, затем в ацетилен, к которому присоединяют HCN и гидролизуют;

№ 8-100 из глицерина синтезируют пропанол-1 (см. № 8-57); его последовательно обрабатывают PCl<sub>5</sub>, KCN и гидролизуют (H<sub>2</sub>O/H<sup>+</sup>);

№ 8-101 хлористый метилен обрабатывают двукратным избытком KCN, полученный динитрил гидролизуют;

№ 8-102 замещают хлор в хлоруксусной кислоте на CN-группу действием KCN, затем проводят гидролиз и этерификацию;

№ 8-103 соединение сначала бромруют, потом проводят реакцию с  $PCl_5$ ;

№ 8-104 синтезируют акриловую кислоту (№ 8-56) и бромруют ее по двойной связи;

№ 8-105 вещество восстанавливают до изопропилового спирта, превращают его в изомасляную кислоту (см. № 8-56), бромруют по Гелю—Фольгарду—Зелинскому и обрабатывают водно-спирт. р-ром KOH;

№ 8-106 осуществляют реакцию фенола с хлорангидридом уксусной кислоты;

№ 8-108 бромирование циклопропана дает 1,3-дибромпропан, стандартным методом (№ 8-56) получают пентандиовую (глутаровую) кислоту, которая при нагревании теряет воду, превращаясь в циклический ангидрид;

№ 8-109 гидробромирование ( $H_2O_2$ ) приводит к 1-бромбутану, его превращают в валериановую кислоту в результате последовательных стандартных операций (см. № 8-56);

№ 8-110 проводят бромирование по Гелю—Фольгарду—Зелинскому, осуществляют нуклеофильное замещение галогена на циангруппу и гидролизуют;

№ 8-111 из пропилена синтезируют изомасляную кислоту (см. № 8-57), нейтрализуют  $Ca(OH)_2$  и подвергают пиролизу кальциевую соль;

№ 8-112 парофазное окисление пропилена ( $O_2$  на  $Vi^-$ , Co- и Mo-катализаторах) дает акриловую кислоту, затем проводят р. Вагнера;

№ 8-113 получают хлоруксусную кислоту, затем ее обрабатывают KCN, проводят гидролиз и восстановление с  $LiAlH_4$ ;

№ 8-114 из пропилена, последовательно действуя NBS и водой, получают аллиловый спирт, окислением октанола-1 получают каприловую кислоту и проводят этерификацию;

№ 8-115 гексанол-1 окисляют до альдегида, который вступает в сложноэфирную конденсацию по Тищенко;

№ 8-116 окислением п-крезола синтезируют п-оксибензойную кислоту, пропилен гидробромируют ( $HBr + H_2O_2$ ), затем гидролизуют до пропанола-1, последняя стадия — этерификация;

№ 8-117  $C_{12}H_{25}Br$  получают восстановлением  $C_{11}H_{23}COOH$  и обработкой полученного спирта  $HBr$ ;  $C_{11}H_{23}Br$  синтезируют через серебряную соль по р. Хунсдиккера—Бородина:  $C_{11}H_{23}COOAg + Br_2 \rightarrow C_{11}H_{23}Br + CO_2 + AgBr$ .

№ 8-118 используют реакцию п-хлорфенолята натрия с этиловым эфиром  $\alpha$ -бромизомасляной кислоты;

№ 8-119 хлористый бензоил получают из толуола в две стадии:

окисление до бензойной кислоты и действие  $PCl_5$ . N-Этиламид бензойной кислоты синтезируют из хлористого бензоила и этиламина;

№ 8-120 удлинить молекулу карбоновой кислоты на один углеродный атом можно по схеме  $R-COOH \rightarrow R-CH_2OH \rightarrow RCH_2Cl \rightarrow R-CH_2CN \rightarrow R-CH_2COOH$ ;

№ 8-121 окислением бензола ( $O_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $450^\circ C$ ) получают малеиновый ангидрид, гидролизуют в кислоту и бромруют по двойной связи;

№ 8-122 пиролизуют фенолацетат кальция;

№ 8-123 при кипячении ТГФ с избытком  $HBr$  получается 1,4-дибромбутан, далее обрабатывают двукратным избытком KCN и проводят гидролиз;

№ 8-124 окислением толуола получают бензойную кислоту, которая при нитровании превращается в м-нитробензойную кислоту, а при восстановлении — в бензиловый спирт. Хлорангидрид м-нитробензойной кислоты реагирует с бензиловым спиртом;

№ 8-125 проводят хлорирование (1:1,  $h\nu$ ), обработку KCN, гидролиз;

№ 8-126 вещество синтезируют ацилированием п-метоксибензилового спирта (получают восстановлением анисового альдегида) хлористым ацетилом (получают окислением этанола до  $CH_3COOH$ , затем  $SOCl_2$ );

№ 8-127 последовательно проводят диеновую конденсацию гексадиена-2,4 с  $\alpha$ -метилакролеином; каталитическое гидрирование 1,2,5-триметилциклогексен-3-карбальдегида-1; ацетилирование 1-оксиметил-1,2,5-триметилциклогексана уксусным ангидридом или хлористым ацетилом;

№ 8-128 пропионовую кислоту восстанавливают в пропанол-1, превращают в 1-бромпропан, далее см. № 8-56;

№ 8-129 бромруют по Гелю—Фольгарду—Зелинскому, обрабатывают метилатом натрия и на заключительной стадии аммиаком;

№ 8-130 этанол окисляют в  $CH_3COOH$ , хлорируют до хлоруксусной кислоты и обрабатывают фенолятом натрия;

№ 8-131 проводят окисление и обработку аммиаком;

№ 8-132 с помощью магнийорганических соединений получают бензойную кислоту, а также продукт ее восстановления — бензиловый спирт. На последней стадии проводят ацилирование бензилового спирта хлористым бензоилом;

№ 8-133 о-толуидин окисляют до антралиловой кислоты и этерифицируют метанолом;

№ 8-134 бромруют до  $\alpha$ -бромнафталина, далее проводят магнийорганический синтез  $\alpha$ -нафтойной кислоты и ее этерификацию этанолом;

№ 8-135  $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{ClCH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{Cl}-\text{CH}_2\text{COCl}$ ; полученное соединение обрабатывают двукратным количеством метилата натрия;

№ 8-136 толуол окисляют в бензойную кислоту, которую переводят в хлорангидрид и присоединяют к п-нитрофенолу;

№ 8-137 толуол нитруют, хлорируют (1 : 1,  $h\nu$ ), обрабатывают KCN и гидролизуют. Полученную п-нитрофенилуксусную кислоту переводят в хлорангидрид действием хлористого тионила, затем ацилируют бензиловый спирт. Последний можно получить из толуола в две стадии: хлорирование (1 : 1,  $h\nu$ ) и гидролиз;

№ 8-138 этилбензол бромруют (1 : 1,  $h\nu$ ), далее см. № 8-56, затем проводят этерификацию;

№ 8-139 получают м-толуиловую кислоту по схеме магнийорганического синтеза и присоединяют диэтиламин;

№ 8-140 из ацетиленов получают уксусную кислоту и действуют диметиламином;

№ 8-141 окислением циклогексана конц.  $\text{HNO}_3$  получают адипиновую кислоту, пиролиз Ca-соли дает циклопентанон;

№ 8-142 нафтол-2 гидрируют до декалинола-2 и ацилируют хлористым ацетилом;

№ 8-143 готовят комплекс Йодича, его обрабатывают  $\text{CO}_2$  и гидролизуют; полученную кислоту этерифицируют метанолом;

№ 8-144 окислением получают изовалериановый альдегид и проводят сложноэфирную конденсацию по Тищенко;

№ 8-145 гидролизом получают фталевую кислоту, переводят ее в диамид и дегидратируют нагреванием с  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;

№ 8-146 проводят гидрохлорирование, далее см. № 8-56;

№ 8-147 окислением получают бензойную кислоту и переводят ее в хлорангидрид, которым ацилируют бензиловый спирт (см. № 8-124);

№ 8-148 синтезируют хлорангидрид винилуксусной кислоты и ацилируют им цетиловый спирт, полученный сложный эфир окисляют по Вагнеру;

№ 8-149 проводят гидробромирование, получают кислоту (см. № 8-56) и обрабатывают ее аммиаком;

№ 8-150 проводят аллильное галогенирование, далее см. № 8-56;

№ 8-151 пропанол-1 окисляют в пропаналь, затем конденсация Тищенко;

№ 8-152 проводят гидробромирование, далее см. № 8-56;

№ 8-153 проводят бромирование NBS, присоединение  $\text{HO}-\text{Cl}$ , окисление; полное цианирование и гидролиз, дегидратацию;

№ 8-154 вещество восстанавливают до спирта и подвергают внутримолекулярной дегидратации;

№ 8-155 получают 2,4-дихлорфенол хлорированием ( $\text{AlCl}_3$ ), переводят в фенолят обработкой  $\text{NaOH}$  и проводят реакцию нуклеофильного замещения с хлоруксусной кислотой (по типу синтеза простых эфиров по Вильямсону);

№ 8-156 бромруют по Гелю—Фольгарду—Зелинскому, далее обрабатывают п-крезолятом натрия;

№ 8-157 ацилированием бензола хлористым ацетилом ( $\text{AlCl}_3$ ) получают ацетофенон и его хлорируют;

№ 8-158 из толуола получают хлорангидрид фенилуксусной кислоты ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CN} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCl}$ ) и ацилируют по Фриделю—Крафтсу бензол;

№ 8-159 пиролизом Ca-соли получают циклопентанон, проводят кротоновую конденсацию, гидрируют;

№ 8-160 бромруют, далее двухосновную кислоту получают стандартными методами (см. № 8-56) и дегидратируют в циклический ангидрид;

№ 8-161 из  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получают амид и хлорангидрид; взаимодействуя друг с другом, они дают конечный продукт;

№ 8-162 галоформной реакцией получают бензойную кислоту (в виде соли), переводят в хлорангидрид и действуют аммиаком;

№ 8-163 метанол обрабатывают  $\text{PCl}_5$ , а затем  $\text{K}^{14}\text{CN}$ . Нитрил гидролизуют и действуют аммиаком;

№ 8-164 проводят гидролиз ( $\text{H}^+$ ), затем бромирование;

№ 8-165 проводят бромирование, окисление, дегидробромирование;

№ 8-166 окислением ( $\text{O}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $450^\circ\text{C}$ ) получают малеиновый ангидрид, переводят его в малеиновую кислоту, бромуют и дегидробромируют;

№ 8-167 проводят бромирование по Гелю—Фольгарду—Зелинскому, обработку KCN, гидролиз;

№ 8-168 из толуола получают фенилуксусную кислоту (см. № 8-65), бромуют по Гелю—Фольгарду—Зелинскому, обрабатывают KCN и гидролизуют;

№ 8-169 циклотримеризация ацетиленов приводит к бензолу, окислением которого можно получить малеиновый ангидрид (см. № 8-166); кипячение последнего с гидразином  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$  приводит к циклическому гидразиду;

№ 8-171 получают диамид и его дегидратируют;

№ 8-172 из этилена получают янтарную кислоту (см. № 8-61) и переводят ее в хлорангидрид; из этилена гипобромированием получают  $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br}$ . Далее проводят реакцию ацилирования с этими веществами;

№ 8-173 из этанола окислением получают уксусную кислоту, а из нее хлорангидрид; пропанол-1 окисляют в пропионовую кислоту, переводят в Ca-соль и подвергают пиролизу; образующийся диэтилкетон восстанавливают в диэтилкарбинол; этот спирт ацилируют хлористым ацетилом;

№ 8-174 уксусную кислоту получают окислением бутена-2, образующегося при дегидратации бутанола-2; на последней стадии проводят этерификацию  $\text{CH}_3\text{COOH}$  бутанолом-2;

№ 8-175 дегидратацией этанола получают этилен, который, по Вагнеру, превращают в этиленгликоль; последний ацилируют хлористым ацетилдом (этанол окисляют в уксусную кислоту, далее действуют  $\text{PCl}_5$ );

№ 8-176  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ; последняя стадия — взаимодействие акриловой кислоты (или ее хлорангидрида) с нониловым спиртом;

№ 8-177 из этилена получают янтарную кислоту (см. № 8-61), бромруют по Гелю—Фольгарду—Зелинскому и обрабатывают  $\text{NaHS}$ ;

№ 8-178 восстановление  $\text{LiAlH}_4$  дает пропанол-1, который окисляют до пропаналя, затем обрабатывают этанолом в прис.  $\text{HCl}$ ;

№ 8-179 дегидрированием пропилена с последующей циклотримеризацией образующегося пропина получают 1,3,5-триметилбензол; его ацилируют по Фриделю—Крафтсу хлористым ацетилдом;

№ 8-181 из ацетиленов получают акриловую кислоту через акрилонитрил, гидрохлорируют (реакция идет против правила Марковникова) и образовавшуюся  $\beta$ -хлорпропионовую кислоту переводят в хлорангидрид. Полученное соединение обрабатывают бензиламином, синтезированным аминированием хлористого бензила (лучше по методу Габриэля);

№ 8-182 оба исходных вещества хлорируют в ароматическое кольцо, кислоту переводят в хлорангидрид и вводят в реакцию ацилирования;

№ 8-183 малеиновый ангидрид получают окислением бензола, гидролизуют до кислоты и этерифицируют этанолом;

№ 8-184 получают серебряную соль, вводят ее в р. Хундиккера, образовавшийся бромциклогексан вступает в р. Вюрца;

№ 8-185 хлоруксусную кислоту превращают в хлорангидрид, затем в анид. Конечный продукт получают после обработки  $\text{NaHS}$ ;

№ 8-186 фенол алкилируют изобутиленом, гидрируют и ацилируют хлористым ацетилдом;

№ 8-187 см. предыдущее задание;

№ 8-188 последовательно действуют диоксандибромидом, магнием,  $\text{CO}_2$  и гидролизуют, получают п-толуиловую кислоту, которую затем переводят в хлорангидрид и ацилируют бензиловый спирт. Бензиловый спирт из толуола получают хлорированием на свете (1 : 1) с последующим гидролизом;

№ 8-189 п-толуиловый альдегид вводят в р. Тищенко с изопропилатом алюминия;

№ 8-191 получают аддукт бутадиена с кротоновой кислотой, переводят его в соответствующий хлорангидрид и ацилируют бутанол-2; последнее вещество получают гидратацией бутадиена;

№ 8-192 синтезируют фенилуксусную кислоту (см. № 8-65) и этерифицируют бутанолом;

№ 8-193 хлористый винил обработкой  $\text{KOH}$  в спирте превращают в ацетилен, а гидрированием — в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , от которого легко перейти к пропионовой кислоте (см. № 8-56). Реакция ацетиленов с пропионовой кислотой в прис.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  дает винилпропионат;

№ 8-194 бутанол-1 окисляют до масляной кислоты, превращают ее в хлорангидрид и ацилируют глицерин;

№ 8-195 дифенилкарбинол превращают в дифенилуксусную кислоту последовательными реакциями с  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}^+$ ); хлорангидрид кислоты обрабатывают диметиламином;

№ 8-196 магниорганическим синтезом получают акриловую кислоту, гидрохлорируют (реакция идет против правила Марковникова) и вводят в реакцию с  $\text{NaHS}$ ;

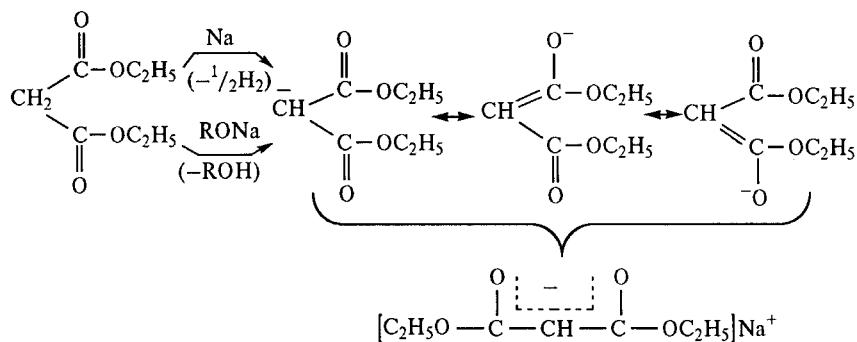
№ 8-197 проводят реакцию ацетилхлорида с бензиловым спиртом;

№ 8-199  $\alpha$ -бромизомасляную кислоту (№ 8-129) дегидробромируют, затем гидробромируют;

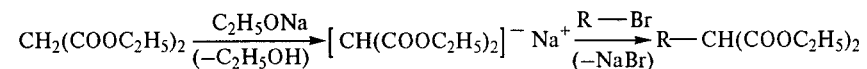
№ 8-200 толуол нитруют, окисляют, обрабатывают  $\text{PCl}_5$ ; полученным соединением ацилируют толуол;

№ 8-201 4-аллилпирокатехин гидробромируют, в полученном бромиде защищают гидроксильные группы и проводят р. Вюрца.

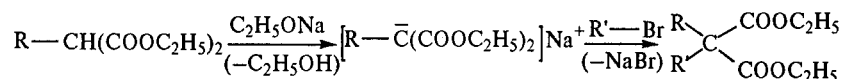
№ 8-202—8-230. Диэтиловый эфир малоновой кислоты способен легко отщеплять в виде протона атомы водорода метиленовой группы под действием щелочных реагентов. Образующийся при этом анион стабилизирован за счет делокализации заряда:



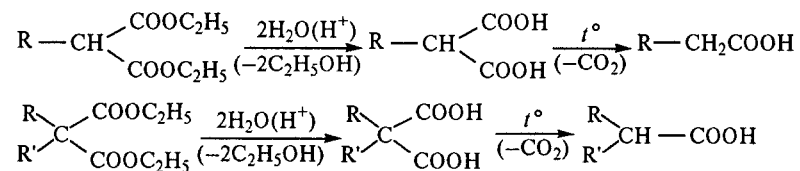
Натриймалоновый эфир вступает в реакцию С-алкилирования при действии галогеналканом:



Алкилмалоновый эфир также способен металлизироваться и алкилироваться:



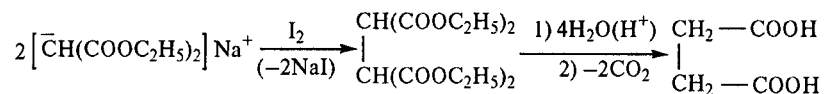
При омылении моно- или диалкилмалонового эфира образуются свободные кислоты, которые легко декарбоксилируются при нагревании:



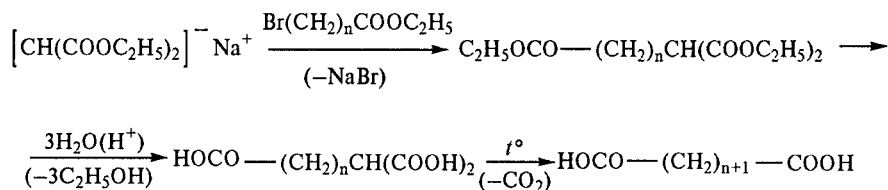
Таким образом, используя малоновый эфир, можно синтезировать моно- и диалкилуксусные кислоты. Планируя синтез кислоты, необходимо выделить в ней основу, остающуюся от малонового эфира  $>CH-COOH$ , и представить, сколько раз (1 или 2) необходимо алкилировать малоновый эфир и какими галогенопроизводными.

На основе малонового эфира можно получать двухосновные кислоты:

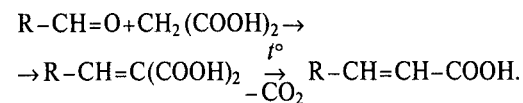
а) янтарную кислоту — обработкой натриймалонового эфира иодом:



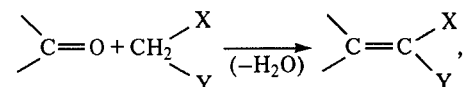
б) кислоту любого строения — используя для алкилирования эфиры галогензамещенных кислот:



Для получения  $\alpha, \beta$ -непредельных карбоновых кислот удобно использовать конденсацию альдегидов с малоновой кислотой или ее эфиром в условиях щелочного катализа:



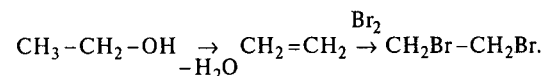
В общем виде эта реакция известна как конденсация Кневенагеля:



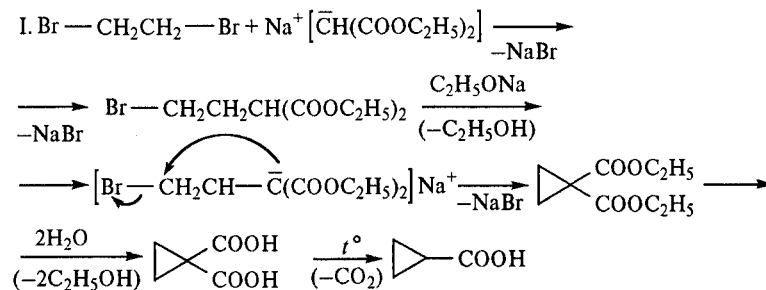
где X и Y — электроноакцепторные заместители типа  $-COR$ ,  $-COOH$ ,  $-COOR$ ,  $-CN$ ,  $-NO_2$ .

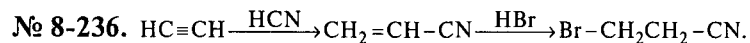
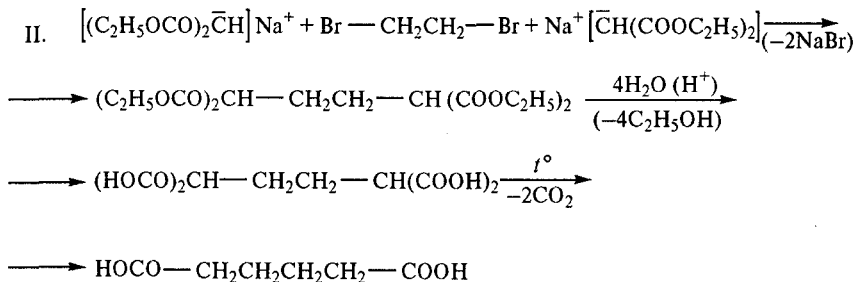
№ 8-233 Пропандиол-1,3 окисляют до малоновой кислоты, ее переводят в эфир, далее см. с. 186.

№ 8-234, 8-235. Циклогексадиен-1,4 озонлизом превращают в пропандиаль-1,3 и далее в малоновую кислоту. Последующие превращения см. выше. Для синтеза циклопропанкарбоновой кислоты готовят 1,2-дибромэтан из этанола:



Следует отметить, что взаимодействие натриймалонового эфира с 1,2-дибромэтаном возможно по двум направлениям:



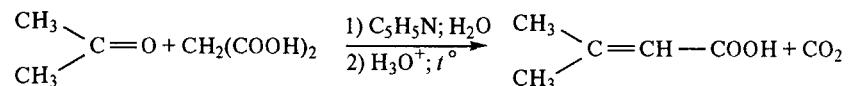


Полученное вещество обрабатывают натриймалоновым эфиром.

№ 8-237. Первое алкилирование проводят  $\text{CH}_3\text{I}$ , второе — бром-ацетоном.

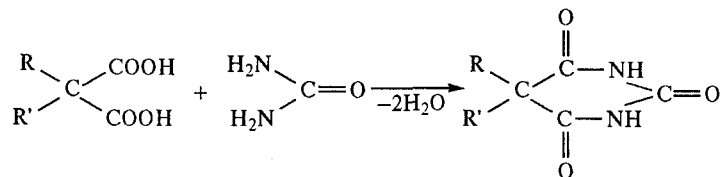
№ 8-238, 8-239. 3-Оксокислоты получают реакцией хлорангидридов кислот с натриймалоновым эфиром с последующим гидролизом и декарбоксилированием ацилмалоновой кислоты.

№ 8-240. Пиролизом Ca-соли уксусной кислоты получают ацетон:



№ 8-241. Известным методом получают диэтилмалоновый эфир и восстанавливают его алюмогидридом лития.

№ 8-242—8-254. Производные барбитуровой кислоты, используемые в медицинской практике как снотворные средства, синтезируют из замещенных малоновых кислот и мочевины по схеме:



№ 8-255. Влияют две карбэтоксильные группы: одна из них соседняя, а действие второй передается через винильную группу.

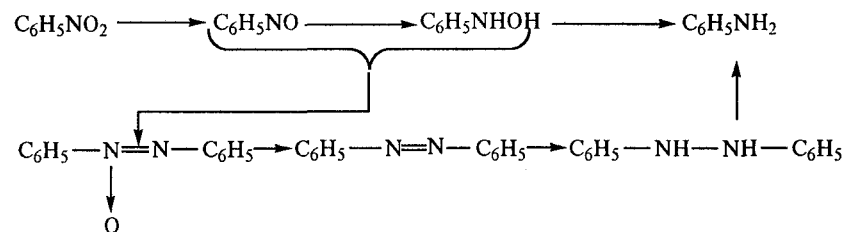
№ 8-256—8-274. Строение соединений:

№ 8-256 малоновая кислота; № 8-257 пропионовая кислота; № 8-258 этиловый эфир уксусной кислоты; № 8-259 метакриловая кислота (2-метилпропен-2-овая кислота); № 8-260 N, N-диме-

тиламид изомаляной кислоты; № 8-261 2, 3-диметилбутен-2-диовая кислота; № 8-262 коричная кислота  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ; № 8-263 2, 2, 3, 3-тетраметилбутановая кислота; № 8-264 олеиновая кислота; № 8-265 диметиловый эфир малоновой кислоты; № 8-266 триметилуксусная кислота; № 8-267 этилмалоновая кислота; № 8-268 метилэтилуксусная кислота; № 8-269 янтарная кислота; № 8-270 гексен-3-овая кислота; № 8-271 3-метилбутен-2-овая кислота; № 8-272 хлорангидрид п-хлорбензойной кислоты; № 8-273 кротоновая кислота; № 8-274 диметилмалоновая кислота.

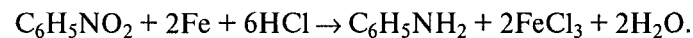
## АМИНЫ

№ 9-1. Из ароматических нитросоединений в зависимости от pH среды и химической природы применяемого реагента помимо ароматических аминов можно получить продукты неполного восстановления нитрогруппы. Восстановление нитробензола до анилина в кислой среде протекает через стадии образования нитрозобензола и фенолгидроксиламина. В щелочной среде наблюдается конденсация этих двух соединений, приводящая к азоксибензолу, а затем и к продуктам более глубокого восстановления — азобензолу и гидразобензолу:



При полном восстановлении нитробензола в кислой среде получают анилин. Впервые он был синтезирован Н. Н. Зининым при восстановлении сероводородом:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ .

В настоящее время анилин из нитробензола получают, используя в качестве восстановителей железо, цинк или олово в  $\text{HCl}$ , гидросульфид аммония, а также водород (или гидразин) на скелетном никелевом катализаторе, например:

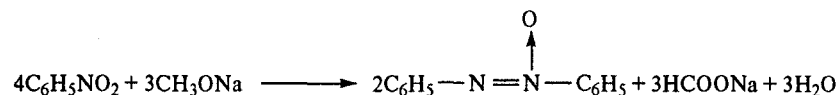


Если проводить восстановление нитробензола в очень мягких условиях [цинковой пылью в водном растворе или пентакарбонилем железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ], то можно остановить процесс на стадии образования нитрозобензола. N-Фенилгидроксиламин удается вы-

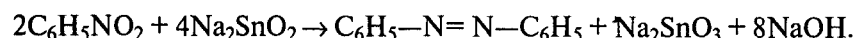
делить в случае восстановления нитробензола в слабокислой, близкой к нейтральной среде, используя цинк в растворе хлорида аммония:



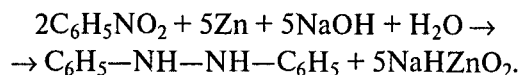
а также амальгаму алюминия или сульфид аммония. В более кислых растворах фенолгидроксиламин претерпевает перегруппировку с образованием п-аминофенола (см. № 9-2). Азоксибензол, азобензол и гидразобензол получают при восстановлении нитробензола в щелочной среде. Так, восстановление нитробензола метилатом натрия позволяет выделить азоксибензол:



Действием алюмогидридом или станнитом натрия получают азобензол:

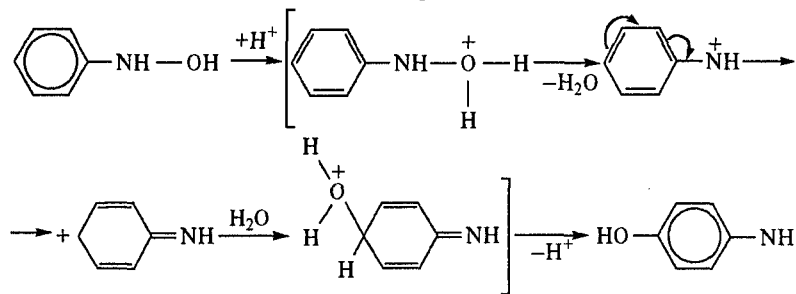


Более глубокое восстановление — до гидразобензола — наблюдается при использовании цинковой пыли в щелочном растворе:

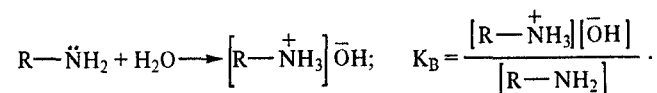


Аналогично при восстановлении п-нитротолуола в кислой среде могут быть выделены п-нитрозотолуол и п-толилгидроксиламин, а в щелочной среде — 4,4'-диметилазоксибензол, 4,4'-диметилазобензол и 4,4'-диметилгидразобензол. Конечным продуктом восстановления п-нитротолуола в кислой и щелочной средах является п-толуидин.

№ 9-2. При действии кислот (например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) фенолгидроксиламин превращается в п-аминофенол:



№ 9-3—9-12. Основность аминов обусловлена способностью атомов азота присоединять протон к неподеленной паре электронов с образованием катионов аммонийного типа. Основность аминов измеряется константой равновесия реакции гидратации:

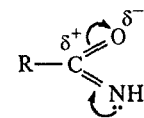


Основность амина тем выше, чем больше электронная плотность сосредоточена на атоме азота. Благодаря +I-эффекту алкильной группы алифатические амины (особенно третичные) имеют большую электронную плотность на атоме N, чем аммиак, и следовательно, большую основность. Ароматические амины вследствие сопряжения неподеленной пары электронов азота с π-электронным облаком бензольного ядра являются более слабыми основаниями, причем этот эффект усиливается при введении в ароматическое кольцо электроноакцепторных группировок.

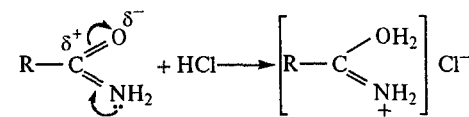
С увеличением объемов заместителей, окружающих реакционный центр вещества, возрастают пространственные препятствия для его атаки молекулой реагента. Это также относится и к протонированию аминов. В связи с этим амины, содержащие большие радикалы, проявляют более слабые основные свойства по сравнению с ожидаемыми при рассмотрении только электронных эффектов радикалов, окружающих атом азота.

№ 9-13. п-Аминобензойная кислота не образует внутреннюю соль, так как основность аминогруппы сильно понижена за счет сопряжения с бензольным кольцом.

№ 9-14. Амиды кислот в отличие от аммиака почти лишены основных свойств. Это объясняется сопряжением неподеленной пары электронов атома азота с электронами карбонильной группы; электронная пара азота смещена в сторону группы  $\text{C}=\text{O}$ , и поэтому уменьшается его способность присоединять протон:



В безводной среде амиды кислот могут образовывать соли с сильными кислотами:



Протон в этих солях присоединен к кислороду, так как здесь электронная плотность максимальна. Соли амидов легко разлагаются водой с выделением исходного амида.

**№ 9-16.** Основность ароматических аминов (например, N, N-диметиланилина) понижена из-за сопряжения свободной пары электронов атома азота с ароматическим кольцом. Находящиеся в орто-положениях этильные группы заставляют диметиламиногруппу повернуться так, что это сопряжение нарушается. Подобное явление называется пространственным препятствием сопряжению.

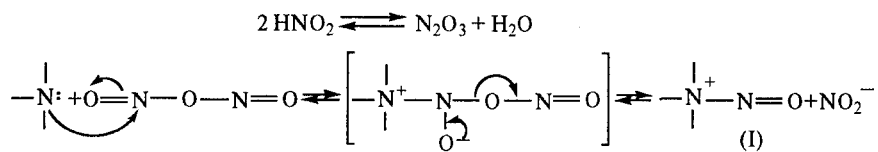
**№ 9-17.** На смесь анилина, бутилбензола и валериановой кислоты действуют разб. HCl; в кислый водный раствор переходит амин в виде аммониевой соли. Водный слой отделяют на делительной воронке от органического слоя, содержащего остальные компоненты смеси, подщелачивают и образовавшийся анилин отделяют от воды. Смесь бутилбензола и валериановой кислоты обрабатывают р-ром NaOH, причем в водную фазу переходит водорастворимая соль кислоты, а непрореагировавший углеводород образует верхний слой, который отделяют с помощью делительной воронки. При подкислении щелочного раствора валериановокислого натрия на поверхность водной фазы всплывает свободная валериановая кислота. Ее отделяют аналогично.

**№ 9-18.** Задача напоминает предыдущую. Индивидуальные компоненты смеси выделяют фильтрованием кристаллических осадков.

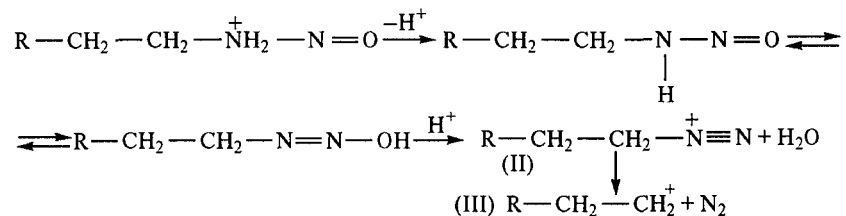
**№ 9-19.** Реакции алкилирования и ацилирования идут тем легче, чем больше нуклеофильность амина, а она понижена у ароматических аминов, свободная пара при атоме азота которых вовлечена во взаимодействие с π-электронной системой ароматического ядра.

**№ 9-20.** В зависимости от типа амина обработка азотистой кислотой приводит к различным продуктам реакции. Первичные алифатические амины выделяют азот, превращаясь в спирты или алкены; вторичные амины дают N-нитрозоамины; первичные ароматические амины образуют соли диазония; третичные алифатические амины не реагируют, а третичные жирно-ароматические амины (диалкилфениламины) нитрозируются в пара-положение бензольного кольца.

Механизм реакций следующий:

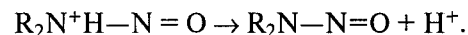


В случае *первичных аминов* возникающий катион (I) теряет протон и превращается в диазогидрат, который в кислой среде переходит в соль диазония (II), разлагающуюся с образованием карбкатиона (III) и выделением азота:

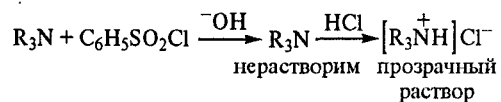
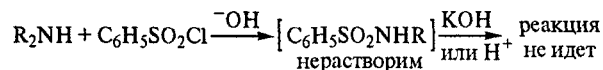
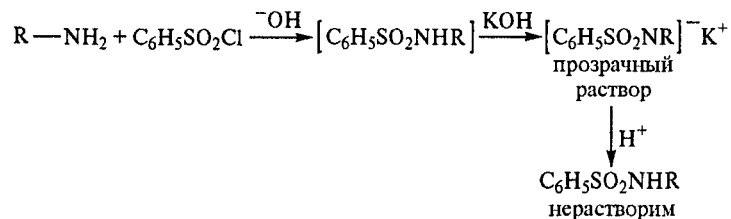


Конечными продуктами являются спирты или алкены в зависимости от природы образующегося карбкатиона (III) (третичные карбкатионы легче образуют алкены). Соединения (II), у которых диазониевая группа находится при ароматическом кольце, устойчивы на холоду и могут быть получены взаимодействием первичных ариламинов со смесью нитрита натрия с минеральной кислотой при 0–10 °С.

В случае *вторичных аминов* катион (I) отщепляет протон с образованием N-нитрозоамина:



**№ 9-21.** Вопрос о том, является ли амин первичным, вторичным или третичным, лучше всего разрешается с помощью пробы Хинсберга. Амин встряхивают с бензолсульфохлоридом (или п-толуолсульфохлоридом) в прис. водн. р-ра KOH. В случае первичных и вторичных аминов образуются замещенные сульфамиды, а третичные амины не реагируют. Монозамещенные сульфамиды, получаемые из первичных аминов, имеют кислый водород, связанный с азотом. При взаимодействии с KOH амид превращается в растворимую соль. Подкислением этого раствора регенерируют нерастворимый амид. Дизамещенные сульфамиды, получаемые из вторичных аминов, не содержат кислого водорода и поэтому не растворяются в щелочной реакционной смеси. Таким образом, при обработке бензолсульфохлоридом и избытком KOH первичный амин образует прозрачный раствор, из которого при подкислении отделится нерастворимое вещество; вторичный амин дает нерастворимое соединение, не изменяющееся под действием кислот; третичный амин, представляющий собой также нерастворимое вещество, при подкислении смеси растворяется.



Рассмотренный метод разделения смеси первичных, вторичных и третичных аминов не является единственным. Иногда для этих целей используют реакции с диэтилоксалатом (диэтиловым эфиром щавелевой кислоты): первичные амины дают полный амид

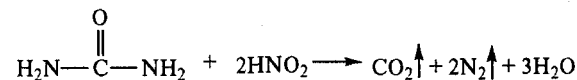
$\text{RNH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{NHR}$ , растворимый в горячей воде; вторичные ами-

ны — полуамид  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}_2$ , нерастворимый в горячей воде; третичные амины не реагируют. Операции проводят в такой последовательности: разделяемую смесь приливают к эфиру щавелевой кислоты и нагревают, потом отгоняют эфир, а затем  $\text{R}_3\text{N}$ . Остаток экстрагируют горячей водой (первичный амин уходит в воду в виде полного амида). Регенерация исходных аминов достигается гидролизом амидов в кислой среде.

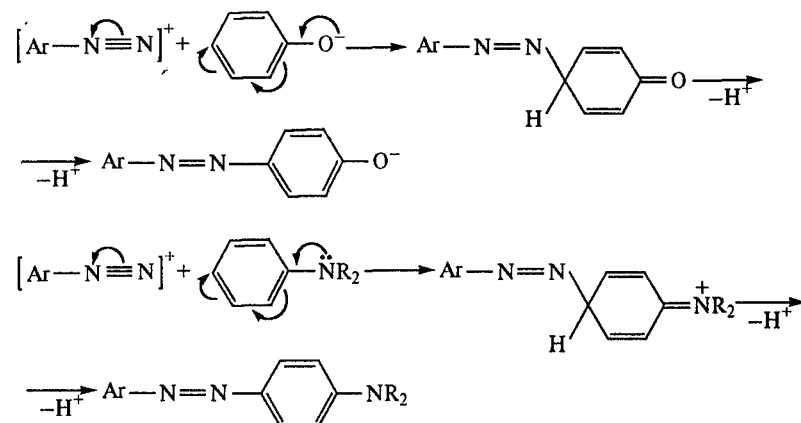
**№ 9-22.** Аминогруппа анилина, являясь активным ориентантом I рода, сильно увеличивает за счет +M-эффекта электронную плотность в ароматическом ядре, особенно в положениях 2, 4, 6. Это способствует образованию 2, 4, 6-триброманилина в результате реакции электрофильного замещения. При нитровании анилина нитрующая смесь протонирует аминогруппу, а образующаяся при этом группа  $-\text{N}^+\text{R}_3$  дезактивирует кольцо и является ориентантом II рода. Поэтому нитрование идет сравнительно трудно и приводит к м-нитроанилину.

**№ 9-23.** Соли диазония готовят при температуре 0—5 °С непосредственно перед использованием. Повышение температуры способствует их распаду с выделением азота и сильно сказывается на чистоте и выходе продуктов дальнейших превращений. Конец диазотирования устанавливают по посинению иодокрахмальной бумаги (бумаги, пропитанной растворами KI и крахмала). Азотистая

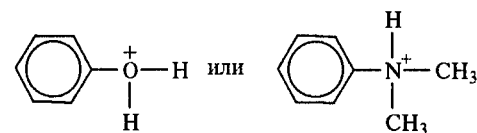
кислота, оказавшись в избытке, окисляет  $\text{I}^-$  до свободного иода, появление которого и вызывает характерную окраску крахмала. Избыток азотистой кислоты при проведении реакций с солями диазония нежелателен, так как она может нитрозировать азосоставляющую и эта реакция будет конкурировать с азосочетанием. Избыток  $\text{HNO}_2$  удаляют из реакционной массы после диазотирования добавлением сухой мочевины до прекращения выделения газов, образующихся в результате реакции



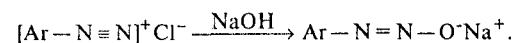
**№ 9-24.** Реакция азосочетания — пример электрофильного замещения в ароматическом ряду:



В сильноокислой среде ( $\text{pH} < 5$ ) возможно протонирование тех групп азосоединения ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NR}_2$ ), которые обуславливают ее повышенную реакционную способность:

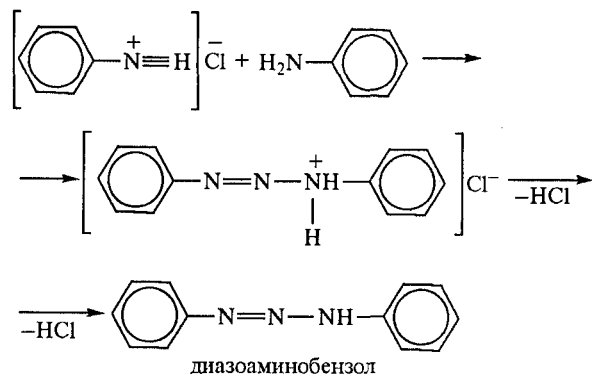


В этом случае азосоединения утрачивают свою способность к азосочетанию. Если  $\text{pH} > 10$  (сильнощелочная среда), из диазосоединения образуется диазотат-анион, полностью лишенный электрофильных свойств:



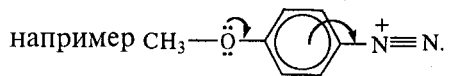
№ 9-25. Фенолы наиболее активны в роли азокомпоненты в реакциях азосочетания в форме фенолят-аниона, а амины — в непротонированной форме (см. также № 9-24).

№ 9-26. При азосочетании возможны побочные реакции: разложение диазосоединения с выделением азота (скорость процесса возрастает с повышением температуры и pH среды); переход диазосоединения в неактивный диазотат-анион  $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{O}^-$  (обычно в сильнощелочной среде); образование диазоаминсоединения при использовании в качестве азосоставляющей амина. Последняя реакция может стать основной при диазотировании недостатком азотистой кислоты в нейтральной и щелочной средах:



№ 9-27. Прямой метод диазотирования заключается в предварительном растворении диазотируемого амина в трехкратном избытке минеральной кислоты с последующим постепенным введением в него при охлаждении до  $0^\circ\text{C}$  раствора эквивалентного количества нитрита натрия. Обратный метод, который используется при диазотировании аминов, плохо растворимых в водных растворах минеральных кислот, заключается в постепенном введении во взятый в избытке и охлажденный до  $0^\circ\text{C}$  раствор минеральной кислоты смеси щелочного раствора диазотируемого амина и нитрита натрия. Обычно он применяется при диазотировании аминокислот и аминосульфокислот, т. е. аминов с сильно пониженной основностью.

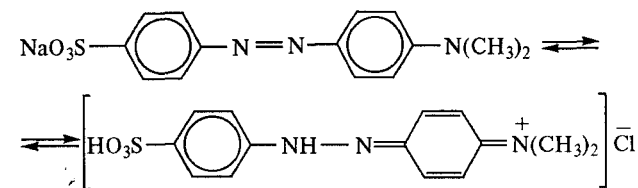
№ 9-28. Электронодонорные заместители, увеличивающие электронную плотность в ароматическом ядре, должны стабилизировать арилдиазоний-катион. Наиболее сильное стабилизирующее действие оказывают электронодонорные заместители, находящиеся в прямом полярном сопряжении с диазониевой группой,



Термодинамическая стабильность арилдиазоний-катиона возрастает в ряду  $\text{B} < \text{B} < \text{A} < \text{Г}$ .

№ 9-29. Азосочетание протекает по механизму  $\text{S}_{\text{E}}$ . Электрофильность арилдиазоний-катиона сильно зависит от характера заместителя: возрастает под влиянием электроноакцепторных группировок и уменьшается под влиянием электронодонорных.

№ 9-30. Индикаторные свойства метилоранжа обусловлены таутомерией между его бензоидной и хиноидной формами. В нейтральной и щелочной средах он имеет желтый цвет (бензоидная форма), а в кислой — красный (хиноидная форма):



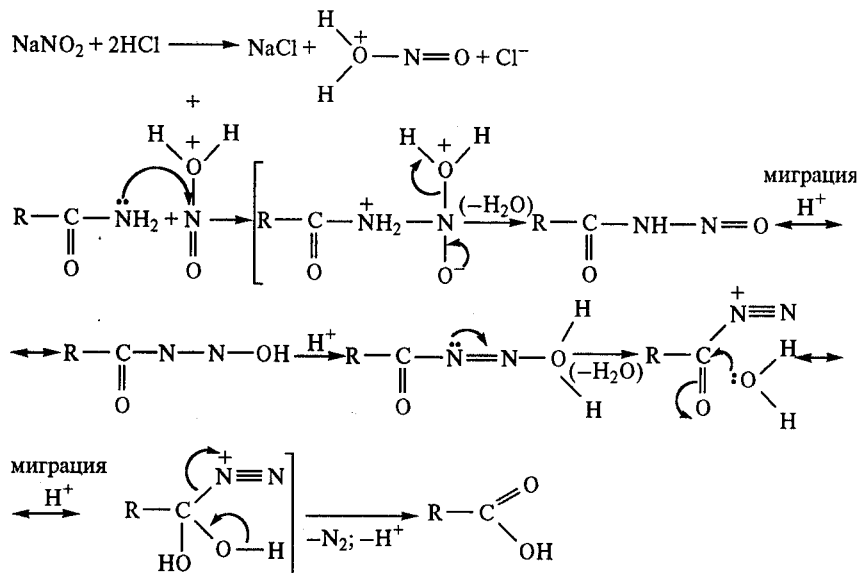
Интервал перехода окраски — pH 3,1—4,4.

№ 9-31. То, что реакция азосочетания является реакцией электрофильного замещения, подтверждается тем, что наличие электроноакцепторных групп увеличивает реакционную способность диазосоставляющей; электронодонорные группы, напротив, сильно снижают реакционную способность азосоставляющей. С другой стороны, электрофильный характер азосочетания подтверждается также и тем, что с увеличением электронодонорности (а также и числа) заместителей в ароматическом ядре азокомпоненты скорость реакции возрастает. Ароматические соединения, не содержащие в ядре сильных электронодонорных заместителей, как правило, не могут быть азокомпонентами.

№ 9-32. Диметиламиногруппа — сильный донор электронов, поэтому N, N-диметиламинилон легко вступает в реакцию азосочетания в качестве азокомпоненты. Однако электронное влияние этой группы на бензольное кольцо проявляется в полной мере, только когда p-орбитали диметиламиногруппы параллельны  $\pi$ -орбиталям ароматического ядра. В N, N, 2, 6-тетраметиланилине диметиламиногруппа из-за пространственных препятствий выведена из плоскости, в которой она может влиять на бензольное кольцо, и последнее теряет свою активность в реакции азосочетания.

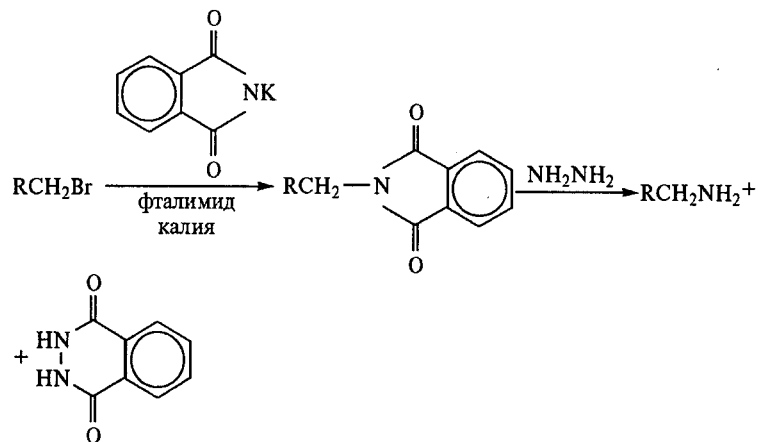
№ 9-33. Активность диазокомпоненты повышается при наличии в ароматическом ядре электроноакцепторных заместителей, способствующих повышению положительного заряда катиона диазония ( $\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{Br} > \text{H} > \text{CH}_3 > (\text{CH}_3)_2\text{N}$ ).

№ 9-34. Реакция амидов с азотистой кислотой, как и гидролиз их в кислой среде, приводит к образованию карбоновых кислот:



№ 9-50—9-256. Схемы синтеза соединений:

№ 9-50—9-56 схема синтеза первичных аминов по Габриэлю:



№ 9-57 этилен бромруют, 1, 2-дибромэтан аминируют;

№ 9-58 пиролизом ацетата кальция получают ацетон, переводят в оксим и восстанавливают;

№ 9-59 гидролизом исходного вещества получают пропанол-1, окисляют его в пропионовую кислоту, далее превращают в амид и подвергают перегруппировке Гофмана;

№ 9-60 изомасляную кислоту превращают в 2-бромпропан с помощью р. Хундиккера, дегидробромированием получают пропилен, из него — масляную кислоту (см. № 8-56), которую переводят в амид и восстанавливают;

№ 9-61 амид валериановой кислоты подвергают перегруппировке Гофмана;

№ 9-62 восстанавливают амид валериановой кислоты;

№ 9-63 обработкой NBS пропилен превращают в аллилбромид, из которого в несколько стадий ( $\text{KCN}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ ;  $\text{NH}_3$ ) готовят амид винилуксусной кислоты; последний восстанавливают  $\text{LiAlH}_4$ ;

№ 9-64 пропанол-1  $\rightarrow$  пропилен  $\rightarrow$  2-бромпропан  $\rightarrow$  изомасляная кислота  $\rightarrow$  амид  $\rightarrow$  изобутиламин;

№ 9-65 этилен бромруют, обрабатывают  $\text{KCN}$ , гидролизуют и полученную янтарную кислоту переводят в полный амид, который восстанавливают;

№ 9-66 восстанавливают оксим циклогексана;

№ 9-67 с аммиаком получают триэаноламин, который обрабатывают  $\text{PCl}_5$ ;

№ 9-68 вещество окисляют до масляной кислоты, получают амид и подвергают перегруппировке Гофмана;

№ 9-69 магниорганическим синтезом получают валериановую кислоту из хлористого бутила, превращают в амид и восстанавливают;

№ 9-70 гидрохлорированием этилена синтезируют хлористый этил, реакцией с аммиаком получают триэтиламин, последний обрабатывают  $\text{HCl}$ ;

№ 9-71 хлорированием пропана (1 : 1,  $h\nu$ ) синтезируют 2-хлорпропан, аминируют по Габриэлю до изопропиламина, который обрабатывают  $\text{CHCl}_3 + \text{KOH}$  и восстанавливают;

№ 9-72  $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2$ ;

№ 9-73 вещество получают восстановлением оксима метилизобутилкетона;

№ 9-74 искомое вещество получают восстановлением амида триметилуксусной кислоты;

№ 9-75  $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{ClCH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{ClCH}_2\text{COOCH}_3 \rightarrow \text{NC}-\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$  и гидролиз;

№ 9-76 используют восстановление амида пропионовой кислоты;

№ 9-77 получают изомасляную кислоту, подвергают перегруппировке Гофмана ее амид;

№ 9-78 пиролиз Ва-соли адипиновой кислоты дает циклопентанон, его обрабатывают гидросиламином, а образующийся оксим восстанавливают;

№ 9-79 восстанавливают диамид адипиновой кислоты;

№ 9-80 применяют перегруппировку Гофмана;

№ 9-81 проводят восстановление, затем обработку  $\text{CHCl}_3 + \text{KOH}$ ;

№ 9-82 проводят две последовательные реакции  $S_N$ : OH на Cl, затем Cl на  $NO_2$ ;

№ 9-83 циклогексан окисляют в адипиновую кислоту, переводят в диамид, делают перегруппировку Гофмана;

№ 9-84 оксим циклогексанона превращают в  $\epsilon$ -капролактамы (перегруппировка Бекмана), затем проводят поликонденсацию в кислой среде;

№ 9-85 кипячением с избытком HBr тетрагидрофуран превращают в 1, 4-дибромбутан, стандартными схемами (см. № 8-56) дигалогенид переводят в адипиновую кислоту, пиролиз ее Ba-соли дает циклопентанон, который превращают в оксим и восстанавливают;

№ 9-86 используя магнийорганический синтез, получают масляную кислоту и обрабатывают ее аммиаком;

№ 9-87 масляную кислоту (см. № 8-56) переводят в амид и подвергают перегруппировке Гофмана; продукт этого превращения обрабатывают хлорангидридом масляной кислоты;

№ 9-88 гидробромированием пропилена в прис.  $H_2O_2$  получают пропилбромид, избыток которого с аммиаком дает трипропиламин;

№ 9-89 бензамид подвергают перегруппировке Гофмана;

№ 9-90 используют разложение гидроксида триметилвторпентиламмония по Гофману;

№ 9-91, 9-92 используют разложение ЧАО по Гофману;

№ 9-93 из толуола получают хлористый бензил, из него — трибензиламин; хлористый аллил готовят хлорированием пропилена при температуре  $450^\circ C$ . Трибензиламин и аллилхлорид образуют ЧАС;

№ 9-94 см. № 9-93;

№ 9-95 применяют нитрование до п-нитротолуола, окисление  $KMnO_4$  и восстановление по Зинину;

№ 9-96 нитрованием фенола получают п-нитрофенол, его восстанавливают по Зинину до п-аминофенола, далее ацилируют уксусным ангидридом до п-ацетаминофенола; последним этерифицируется салициловая кислота;

№ 9-97 фталевый ангидрид получают окислением нафталина ( $O_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $450^\circ C$ ), аминируют во фталимид и последовательно обрабатывают основанием и бромистым этилом (из этилена);

№ 9-98 сначала нитруют, затем восстанавливают по Зинину;

№ 9-99 из фенилуксусной кислоты синтезируют хлорангидрид и амид; последний превращают в бензиламин перегруппировкой по Гофману; ацилирование бензиламина хлорангидридом фенилуксусной кислоты дает целевой продукт;

№ 9-100 п-толуидин превращают в п-аминобензойную кислоту (см. № 9-95); конечный продукт получают ацилированием п-аминобензойной кислоты ее хлорангидридом;

№ 9-101 п-аминофенол (см. № 9-96) обрабатывают эквимолярным количеством  $CH_3I$ , затем KOH;

№ 9-102 нитрованием получают п-нитрофенилэтиловый эфир, восстанавливают по Зинину и обрабатывают хлористым ацетилом;

№ 9-103 из м-бромбензойной кислоты готовят амид и подвергают его перегруппировке Гофмана;

№ 9-104 используя свойства солей диазония, убирают аминогруппу толуидина, толуол окисляют до бензойной кислоты, превращают ее в амид и восстанавливают;

№ 9-105 ацилированием бензола хлористым ацетилом по Фриделю—Крафтсу получают ацетофенон, последний превращают в оксим и восстанавливают;

№ 9-106 получают фенилуксусную кислоту, переводят ее в амид и восстанавливают;

№ 9-107 нитрованием получают м-нитробензальдегид, превращают его в ацеталь и восстанавливают по Зинину;

№ 9-108 п-нитротолуол хлорируют на свету (1 : 1), восстанавливают по Зинину, диаотируют, вводят в р. Зандмейера с  $Cu_2(CN)_2$ , аминируют до нитрила п-аминометилбензойной кислоты, затем гидролизуют;

№ 9-109 сульфированием анилина получают п-аминобензолсульфокислоту и переводят ее в амид — белый стрептоцид;

№ 9-110 п-нитрофенол восстанавливают до п-аминофенола и ацилируют его хлорангидридом салициловой кислоты по аминокруппе (гидроксильная группа должна быть защищена);

№ 9-111 толуол последовательно превращают в п-нитротолуол и п-нитробензилхлорид, последний аминируют по Габриэлю и восстанавливают по Зинину;

№ 9-112 восстановлением нитробензола получают анилин; если анилин бромировать эквимолярным количеством брома в диоксане, можно выделить п-броманилин; при обработке бромом п-аминобензолсульфокислоты (1 : 1) с последующим десульфированием синтезируют о-броманилин. В результате бромирования в прис.  $AlCl_3$  нитробензола с последующим восстановлением по Зинину образуется м-броманилин;

№ 9-113 нитрил вератровой кислоты омыляют, полученную кислоту переводят в амид и подвергают перегруппировке Гофмана;

№ 9-114 алкилированием п-нитроанилина двукратным количеством  $C_2H_5Cl$  и обработкой щелочью получают п-нитро-N,N-диэтиланилин; последний восстанавливают;

№ 9-116 нафталин окисляют во фталевый ангидрид ( $O_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $450^\circ C$ ) и аминируют. Образовавшийся фталимид превращают в о-аминобензойную кислоту в результате перегруппировки Гофмана;

№ 9-117 под действием разб.  $H_2SO_4$  анилин превращают в сернокислую соль; она содержит группу  $N^+H_3$  (ориентант II рода), поэтому после последовательной обработки нитрующей смесью и раствором щелочи выделяют м-нитроанилин. м-Нитроанилин

удобно также получать из нитробензола нитрованием с последующим восстановлением. о- и п-Нитроанилины синтезируют реакцией N-ациланилина (из-за легкости окисления анилина) с нитрующей смесью;

№ 9-118 этилбензол нитруют по Коновалову и восстанавливают;

№ 9-119 нитрозируют N,N-диметиланилин;

№ 9-120 п-нитротолуол восстанавливают, аминогруппу п-толуидина защищают ацилированием и окисляют  $\text{KMnO}_4$ ; после снятия защиты гидролизом п-аминобензойную кислоту этерифицируют этанолом;

№ 9-121 анилин диазотируют, обрабатывают  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{LiAlH}_4$ ;

№ 9-122 анилин обрабатывают ацетилхлоридом, затем нитрующей смесью;

№ 9-123 см. № 9-122;

№ 9-124 нафталин нитруют, восстанавливают по Зинину и сульфатируют;

№ 9-125 бензидин диазотируют по обеим аминогруппам, обрабатывают двукратным избытком  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  и динитрил гидролизуют;

№ 9-126 см. № 9-116;

№ 9-127 анилин сульфатируют, п-аминобензолсульфо кислоту обрабатывают  $\text{PCl}_5$  и анилином;

№ 9-128 бензойную кислоту нитруют до 3,5-динитробензойной кислоты и восстанавливают;

№ 9-129 п-нитротолуол бромруют ( $\text{AlCl}_3$ ) и восстанавливают;

№ 9-130 бутанол-1 окисляют в масляную кислоту, превращают ее в хлорангидрид и им ацилируют бензол, пропиленфенилкетон переводят в оксим и восстанавливают;

№ 9-131 из анилина и ацетилхлорида готовят ацетанилид, его нитруют и восстанавливают по Зинину;

№ 9-132 амид о-аминобензойной кислоты обрабатывают  $\text{NaClO}$  (перегруппировка Гофмана);

№ 9-133 продукт кротоновой конденсации пропаналь превращают в оксим и гидрируют;

№ 9-134 о-хлортолуол окисляют в о-хлорбензойную кислоту, ее амид перегруппировывают по Гофману;

№ 9-135 1,3-дибромпропан обрабатывают 2 KCN и гидрируют;

№ 9-136 пиролиз Ca-соли масляной кислоты дает дипропилкетон, его обрабатывают гидросиламином и оксим восстанавливают;

№ 9-137 озонолизом циклопентена получают пентандиаль, который переводят в диоксим и восстанавливают;

№ 9-138 тетрагидрофуран при кипячении с избытком  $\text{HBr}$  расщепляют до 1,4-дибромбутана, из которого по схеме через нитрил синтезируют адипиновую кислоту; 1,4-диаминобутан получают

как продукт перегруппировки Гофмана для диамида адипиновой кислоты. Конечный продукт можно также получить синтезом Габриэля из 1,4-дибромбутана;

№ 9-139 N,N-диэтиланилин формилируют и обрабатывают анилином;

№ 9-140 додеканол-1 обрабатывают  $\text{PCl}_5$  и аммиаком;

№ 9-141 циклопентан нитруют, нитроциклопентан восстанавливают;

№ 9-142 метанол окисляют в формальдегид, который с аммиаком дает гексаметилентетраамин (р. Делепина);

№ 9-143 бензилацетилен (синтезируют из ацетиленида натрия и бензилхлорида) подвергают гидратации по Кучерову; кетон превращают в оксим и восстанавливают;

№ 9-145 янтарный ангидрид превращают в амид, который в результате действия  $\text{NaClO}$  (перегруппировка Гофмана) дает  $\beta$ -аминопропионовую кислоту;

№ 9-146 применяют перегруппировку Гофмана для амида стеариновой кислоты;

№ 9-147 ведут восстановление амида стеариновой кислоты;

№ 9-148 каталитическим окислением этилена получают окись этилена, ее гидрохлорируют и полученный этиленхлоргидрин обрабатывают триметиламином;

№ 9-149 диамид адипиновой кислоты (см. № 9-92) восстанавливают алюмогидридом лития;

№ 9-150 фенол нитруют и восстанавливают, п-аминофенол ацилируют уксусным ангидридом;

№ 9-151 нитробензол восстанавливают в щелочной среде до гидразобензола, гидразобензол в кислой среде перегруппировывается в бензидин (бензидиновая перегруппировка);

№ 9-152 циклопентан бромруют, обрабатывают KCN и гидрируют;

№ 9-153 1-нитропропан восстанавливают до 1-аминопропана, затем обрабатывают азотистой кислотой и полученный спирт окисляют до пропаналь. Пропаналь с 1-аминопропаном образуют основание Шиффа  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ;

№ 9-154 п-аминофенол превращают в фенолят и вводят в реакцию с этилбромидом;

№ 9-156 триметилгалловую кислоту последовательно обрабатывают аммиаком, алюмогидридом лития, азотистой кислотой,  $\text{PCl}_5$ , KCN, алюмогидридом лития;

№ 9-157 окислением толуола получают бензойную кислоту, на которую действуют  $\text{Br}_2/\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{NaClO}$ ;

№ 9-158 моноэтаноланилин получают из анилина и окиси этилена;

№ 9-159 толуол окисляют в бензойную кислоту, ее превращают в хлорангидрид и обрабатывают анилином;

№ 9-160  $\text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCl}$ ;

$C_6H_5-CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2Cl \rightarrow C_6H_5CH_2NH_2$ ; конечный продукт получается при взаимодействии ацетилхлорида с бензиламином;

№ 9-161 из ацетилена, амида натрия и иодистого метила синтезируют бутин-2; его гидратация по Кучерову приводит к метилэтилкетону, из которого делают оксим и восстанавливают;

№ 9-162 реакцией ацетилена с HCN получают акрилонитрил, его гидролизуют бромистоводородной кислотой до  $\beta$ -бромпропионовой кислоты. Замещение на цианогруппу атома галогена проводят обработкой KCN; образовавшуюся  $\beta$ -цианопропионовую кислоту гидролизуют;

№ 9-163 толуол бромруют диоксандибромидом и на свету (1:1); полученный п-бромбензилбромид содержит в боковой цепи подвижный бром, который аминируется;

№ 9-164 нитробензол восстанавливают в анилин, diaзотируют и проводят р. Шимана;

№ 9-165 п-толуидин diaзотируют, обрабатывают  $Cu_2Br_2$  (р. Зандмейера) и окисляют  $KMnO_4$ ;

№ 9-166 п-толилдиазонийхлорид (см. № 9-165) обрабатывают метанолом;

№ 9-167 п-аминофенол diaзотируют, обрабатывают водой и полученный гидрохинон окисляют;

№ 9-168 бензидин diaзотируют по обеим аминогруппам, затем проводят реакцию с двукратным избытком KI;

№ 9-169 4,4'-диметоксибифенил получают аналогично (см. № 9-168), но на последней стадии действуют метанолом;

№ 9-170 резорцин нитруют до 4-нитрорезорцина, восстанавливают по Зинину; ароматический амин diaзотируют, обрабатывают KCN и гидролизуют;

№ 9-171 фенилдиазонийхлорид вводят в р. Зандмейера с  $Cu_2(CN)_2$ , бензонитрил гидролизуют и кислоту этерифицируют этанолом;

№ 9-172 мезитилен нитруют ( $S_E$ ), восстанавливают по Зинину; полученный амин diaзотируют и проводят гидролиз диазосоли;

№ 9-173 п-толуидин diaзотируют и обрабатывают водой;

№ 9-174 1-нитронафталин восстанавливают в 1-нафтиламин, который diaзотируют, обрабатывают  $Cu_2(CN)_2$  и водой;

№ 9-175 восстановлением по Зинину получают п-толуидин, далее см. № 9-166; полученный п-метокситолуол окисляют  $KMnO_4$  до п-метоксибензойной кислоты;

№ 9-176 нитробензол восстанавливают в анилин, который diaзотируют и диазосоль гидролизуют;

№ 9-177 анилин защищают по аминогруппе ацилированием и проводят алкилирование иодистым метилом по Фриделю—Крафтсу; защиту снимают гидролизом и полученный п-толуидин diaзотируют, обрабатывают  $Cu_2(CN)_2$  и гидролизуют;

№ 9-178 п-нитротолуол хлорируют в прис.  $AlCl_3$  до 2-хлор-4-

нитротолуола, восстанавливают до ароматического амина и аминогруппу удаляют (диазотирование,  $H_3PO_2$ , при нагревании);

№ 9-179 бромированием получают м-нитробромбензол, который восстанавливают, diaзотируют и вводят в р. Зандмейера с одноклористой медью;

№ 9-180 п-нитроанилин diaзотируют и действуют KI;

№ 9-181 о-нитроанилин diaзотируют, обрабатывают  $Cu_2(CN)_2$  и гидролизуют;

№ 9-182 анилин бромируют диоксандибромидом, полученный п-броманилин diaзотируют и вводят в реакцию с KI;

№ 9-183 анизол синтезируют из фенилдиазонийхлорида и метанола;

№ 9-184 о-нитрофенол восстанавливают в о-аминофенол, его diaзотируют и диазосоль гидролизуют;

№ 9-185 м-нитробромбензол синтезируют из бензола нитрованием, затем бромированием, восстанавливают в м-броманилин, diaзотируют и обрабатывают  $Cu_2Br_2$ ;

№ 9-186 получают м-динитробензол, восстанавливают в м-фенилендиамин, diaзотируют и гидролизуют;

№ 9-187 см. № 9-185; последняя стадия — действие  $Cu_2Cl_2$ ;

№ 9-188 проводят нитрование, восстановление, diaзотирование, обработку KI;

№ 9-189 о-аминобензойную кислоту diaзотируют; полученную соль диазония обрабатывают  $Cu_2Cl_2$ ;

№ 9-190 проводят diaзотирование по обеим аминогруппам с последующей обработкой водой;

№ 9-191 о-нитрохлорбензол хлорируют в прис.  $AlCl_3$  до 2-нитро-1,4-дихлорбензола. Последнее соединение восстанавливают, ароматический амин diaзотируют и удаляют диазогруппу нагреванием в прис.  $H_3PO_2$ ;

№ 9-192 о-аминобензойную кислоту diaзотируют, затем подвергают гидролизу;

№ 9-193 нитрованием получают 1-нитронафталин, восстанавливают по Зинину, а полученный 1-нафтиламин diaзотируют и обрабатывают этанолом;

№ 9-194 о-толуидин diaзотируют, обрабатывают  $Cu_2(CN)_2$ ,  $H_2O/H^+$  и окисляют  $KMnO_4$ ;

№ 9-195 синтезируют о-аминобензойную кислоту из о-толуидина, а из нее — салициловую кислоту (см. № 9-192), которая после ацилирования уксусным ангидридом превращается в аспирин;

№ 9-196 восстановлением п-нитроанилина получают п-фенилендиамин, его diaзотируют по обеим аминогруппам и соль диазония гидролизуют;

№ 9-197 синтезируют бензойную кислоту из анилина, переводят ее в хлорангидрид и им ацилируют анилин;

№ 9-198 готовят п-нитрофенилдиазонийхлорид и вводят в ре-

акцию с метанолом. Полученный п-нитроанизол восстанавливают по Зинину, диазотируют и обрабатывают KI;

№ 9-199 из нитробензола получают м-динитробензол, который легко можно восстановить до м-нитроанилина. В последнем аминогруппу можно превратить в атом фтора, используя реакцию Шимана для солей диазония. На последней стадии проводят восстановление нитрогруппы;

№ 9-200 анизол нитруют в п-нитроанизол, восстанавливают по Зинину, диазотируют, обрабатывают  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ , полученный нитрил гидролизуют;

№ 9-201 сначала аминогруппу м-нитроанилина замещают на  $\text{COOH}$  [диазотирование,  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ ], затем нитрогруппу восстанавливают в аминогруппу, которую превращают в иод (диазотирование KI);

№ 9-202 п-нитротолуол окисляют в п-нитробензойную кислоту, ее восстанавливают по Зинину до п-аминобензойной кислоты. Замену аминогруппы на гидроксильную в молекуле кислоты осуществляют, используя реакцию диазониевой группы (получается при диазотировании) с водой;

№ 9-203 в молекуле м-нитроанилина аминогруппу превращают во фтор, используя диазореакции. Затем восстанавливают нитрогруппу в аминогруппу, с последней проводят аналогичный цикл превращений в иод;

№ 9-204 бромированием нитробензола получают м-нитробромбензол, который восстанавливают, диазотируют и гидролизуют;

№ 9-206 м-динитробензол восстанавливают в м-фенилендиамин, его полностью диазотируют и обрабатывают этанолом;

№ 9-207 мезитилен нитруют до 2-нитро-1,3,5-триметилбензола в условиях  $\text{S}_E$ , превращают в соответствующий ароматический амин, диазотируют и обрабатывают водой;

№ 9-208 бромированием анилина получают 2,4,6-триброманилин, его диазотируют и обрабатывают водой при нагревании;

№ 9-209 п-нитрофенол нитруют до 2,4-динитрофенола и восстанавливают;

№ 9-210 конденсацией п-нитробензальдегида с уксусным альдегидом получают п-нитрокоричный альдегид. Реакциями окисления и восстановления его превращают в п-аминокоричную кислоту, в которой замену аминогруппы на оксигруппу осуществляют путем диазотирования с последующим гидролизом;

№ 9-213 нитрованием фенола получают 2,4-динитрофенол; его обрабатывают диметилсульфатом (метилирование гидроксильной группы) и восстанавливают по Зинину;

№ 9-214 п-нитротолуол окисляют в п-нитробензойную кислоту, готовят ее амид и обрабатывают  $\text{NaClO}$ ; п-нитроанилин восстанавливают;

№ 9-215 анилин нитруют до 2,4,6-тринитроанилина, диазотируют и удаляют диазогруппу нагреванием в прис.  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ;

№ 9-216 толуол нитруют; 4-нитротолуол бромируют; 2-бром-4-нитротолуол восстанавливают по Зинину, диазотируют; полученную соль диазония обрабатывают KI;

№ 9-217 нитрованием п-хлоранилина получают 2-нитро-4-хлоранилин; его диазотируют и гидролизом образовавшейся соли диазония синтезируют 2-нитро-4-хлорфенол. На последней стадии проводят восстановление нитрогруппы до аминогруппы;

№ 9-218 толуол нитруют до п-нитротолуола; его бромируют до 4-нитро-2,6-дибромтолуола и затем восстанавливают. В полученном ароматическом амине группу  $\text{NH}_2$  удаляют диазотированием с последующим разложением диазосоли;

№ 9-219 1-нафтиламин (см. № 9-98) ацилируют по аминогруппе уксусным ангидридом, бромируют и гидролизуют; образовавшийся 4-бром-1-аминонафталин диазотируют и диазосоль вводят в реакцию Шимана с  $\text{HBF}_4$ ;

№ 9-220 анилин бромируют до 2,4,6-триброманилина, у которого через стадию диазотирования элиминируют аминогруппу;

№ 9-221 п-нитроанилин бромируют до 2,6-дибром-4-нитроанилина и нитрогруппу восстанавливают по Зинину. В полученном ароматическом diamине проводят полное диазотирование и обработку  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  (двукратным количеством);

№ 9-222 анизол нитруют до 2,4-динитроанизола и проводят неполное восстановление полученного соединения до 2-нитро-4-аминоанизола. Продукт диазотируют, проводят р. Зандмейера с  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  и восстанавливают нитрогруппу по Зинину;

№ 9-223 п-нитроанилин бромируют, в полученном 2,6-дибром-4-нитроанилине с помощью диазореакций заменяют аминогруппу на бром;

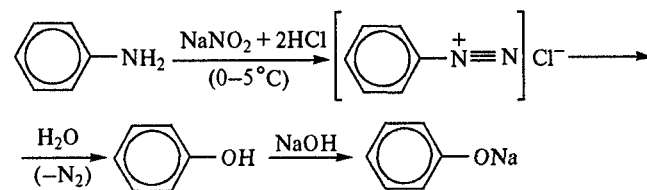
№ 9-224 получают п-нитроанилин, его диазотируют и обрабатывают этанолом;

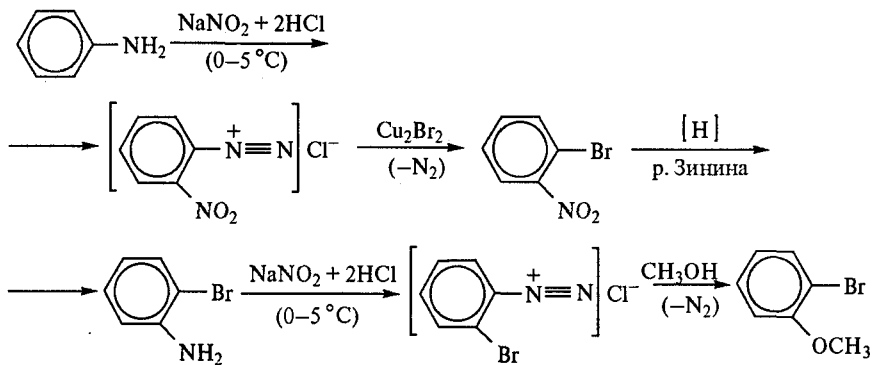
№ 9-225 нитробензол нитруют, м-динитробензол восстанавливают до м-нитроанилина и диазореакциями заменяют аминогруппу на метоксильную;

№ 9-226 п-нитрофенилэтиловый эфир (см. № 9-224) восстанавливают по Зинину и полученный п-этоксанилин ацилируют уксусным ангидридом;

№ 9-227 в молекуле 2,6-дибром-4-нитроанилина элиминируют аминогруппу;

№ 9-228



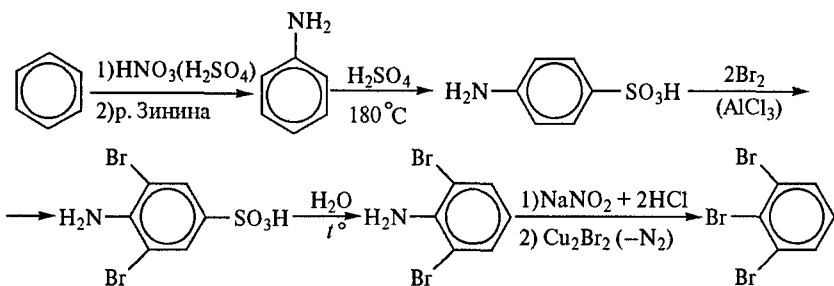


2-Метоксидифениловый эфир получают из фенолята и о-броманизола;

№ 9-229 из м-нитроанилина диазореакцией получают м-нитроанизол, затем восстанавливают его цинком и щелочью в 3,3'-диметоксигидразобензол, который при обработке серной кислотой в результате бензидиновой перегруппировки превращается в 2,2'-диметоксифенил. Элиминируя обе аминогруппы (см. № 9-215), получают 2,2'-диметоксифенил;

№ 9-230 бромирование м-нитроанилина приводит к 2,4,6-трибром-3-нитроанилину. Диазореакцией заменяют в последнем аминогруппу на бром, после чего восстанавливают нитрогруппу до аминной и снова заменяют ее на бром диазореакцией;

№ 9-231



№ 9-232 нитробензол восстанавливают цинком в растворе гидроксида натрия до гидразобензола, последний превращают под действием  $H_2SO_4$  в бензидин (бензидиновая перегруппировка), далее диазотируют и обрабатывают водой;

№ 9-233 из п-толуидина диазореакцией получают 4-йодтолуол, окисляют до п-йодбензойной кислоты и бромируют ее в прис.  $AlCl_3$ ;

№ 9-234 из п-толуидина диазореакцией получают п-крезол, который бромируют в прис.  $AlCl_3$ ;

№ 9-235 бромированием бензола с последующим нитрованием получают п-нитробромбензол, его восстанавливают по Зинину, диазотируют и гидролизуют;

№ 9-236 из этанола получают этилен, окись этилена и этиленхлоргидрин, который при взаимодействии с диэтиламином дает β-N, N-диэтилэтанол. Последний кипятят с  $HBr$ , а полученный бромид аминируют;

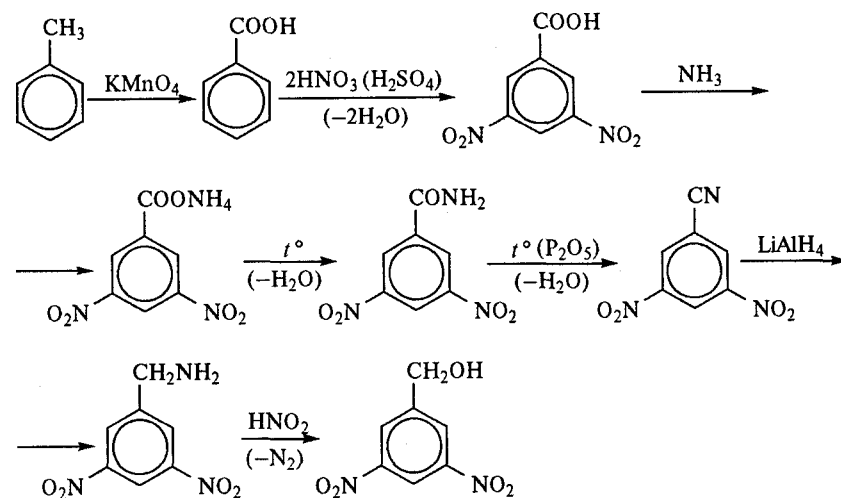
№ 9-237 оксим бензофенона подвергают перегруппировке Бекмана;

№ 9-238 о-анизидин диазотируют, диазониевую соль кипятят в водном растворе, полученный гваякол формилируют по Вильсмейеру ( $C_6H_5-N-CHO, POCl_3$ );



№ 9-239 п-нитроанилин диазотируют; соль диазония восстанавливают ( $SnCl_2 + HCl$ );

№ 9-240



№ 9-241 этанол окисляют в уксусную кислоту, которую хлорируют до монохлоруксусной кислоты, ее превращают в натриевую соль обработкой водным раствором соды. Дегидратацией этанола получают этилен, его бромируют и полученный 1,2-дибромэтан аминируют до 1,2-диаминоэтана. Реакцией этилендиамина с 4-кратным количеством натриевой соли хлоруксусной кислоты получают трилон Б;

№ 9-242 бензол нитруют, нитробензол восстанавливают цинковой пылью в водном растворе хлористого аммония; продукт восстановления (фенилгидроксиламин) перегруппировывают в п-аминофенол под действием  $H_2SO_4$ ;

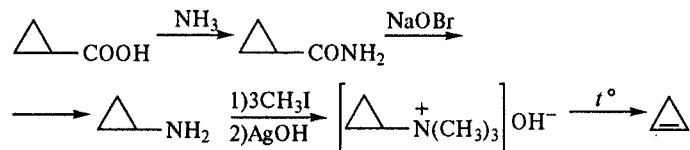
№ 9-243 из толуола кипячением с серной кислотой синтезируют п-толуолсульфокислоту. В результате ее нитрования получают 3,5-динитро-4-метилбензолсульфокислоту. Последнюю восстанавливают по Зинину, диазотируют и образовавшуюся соль диазотения гидролизуют. Продукт превращений — 3,5-диокси-4-метилбензолсульфокислоту — десульфируют перегретым водяным паром;

№ 9-244 м-фенилендиамин диазотируют по обоим аминогруппам, обрабатывают избытком метанола, а полученный 1,3-диметоксибензол формилируют по Вильсмейеру;

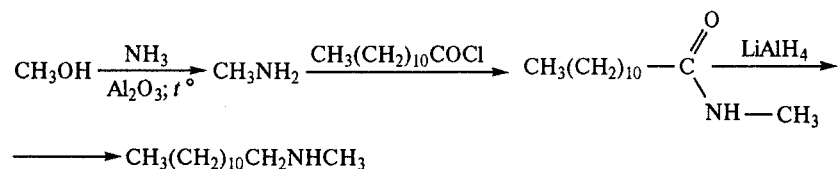
№ 9-245 нитрование дает м-динитробензол, который восстанавливают по Зинину в м-фенилендиамин. Этот амин полностью диазотируют и гидролизуют при нагревании, образовавшийся резорцин (1,3-диоксибензол) формилируют по Вильсмейеру;

№ 9-246 о-толуидин диазореакцией превращают в о-хлортолуол и окисляют перманганатом калия;

№ 9-247

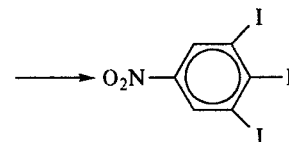
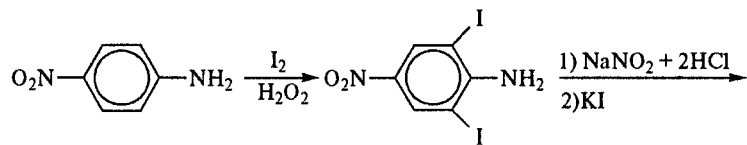


№ 9-248



№ 9-249 псевдобутиленом алкилируют N-ацетиламинин, снимают защиту с аминогруппы гидролизом и с помощью диазореакций вводят на ее место —SH;

№ 9-250



№ 9-251 алкилируют, нитруют, восстанавливают  $-NO_2$ , броммируют (2 моль брома), диазотируют и обрабатывают соль диазотения пропанолом-2;

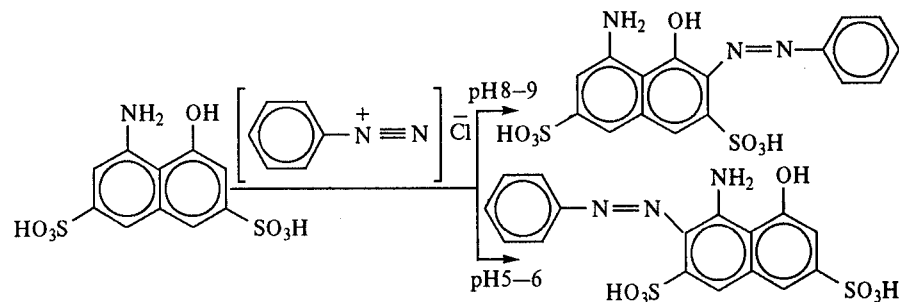
№ 9-252 акриловую (пропеную) кислоту гидробромируют, β-бромпропионовую кислоту превращают в ее хлорангидрид действием  $PCl_5$  и вводят в реакцию с этилендиамином (2 : 1);

№ 9-253 толуол нитруют, п-нитротолуол окисляют перманганатом калия в п-нитробензойную кислоту. Ее этерифицируют этиленхлоргидрином (из окиси этилена и HCl), обрабатывают диэтиламином и восстанавливают по Зинину;

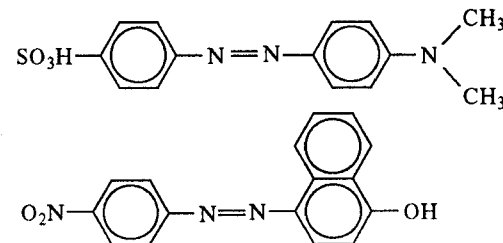
№ 9-255 действием  $K^{14}CN$  на фенилдиазонийхлорид получают меченый бензонитрил, который превращают в бензальдегид, конденсируют с нитрометаном и восстанавливают. Для второго вещества проводят реакцию хлористого бензила с  $K^{14}CN$  и восстанавливают или действуют  $K^{14}CN$  на бензальдегид с последующим восстановлением;

№ 9-256 нитрозируют диметиламин и восстанавливают.

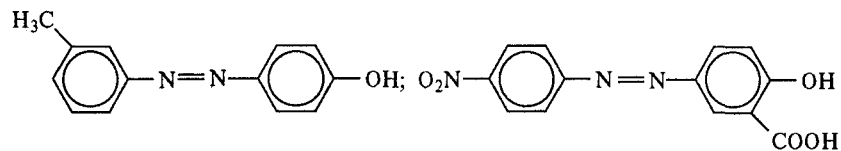
№ 9-257. 1-Амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота (H-кислота), у которой группы OH и  $NH_2$  находятся в разных циклах нафталинового ядра, вступает в азосочетание с солями диазотения как азосоставляющая, причем реакция идет по орто-положению к аминогруппе в кислой среде или к гидроксильной группе в щелочной:



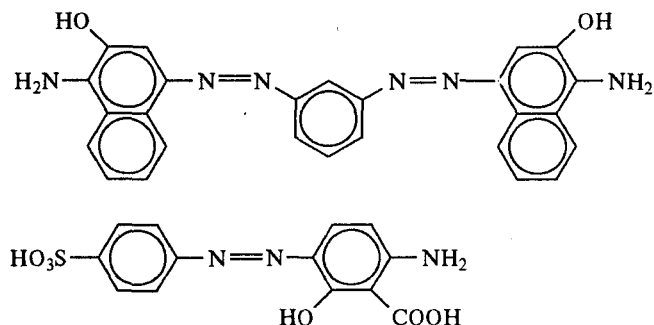
№ 9-258



№ 9-259

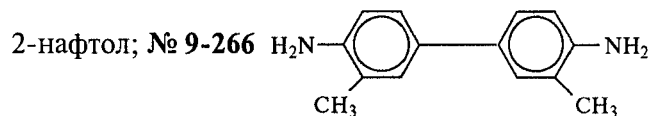
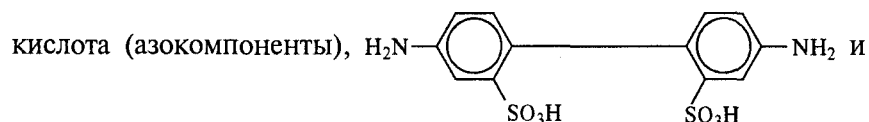


№ 9-260



№ 9-261—9-266. Исходные вещества для получения красителей:

№ 9-261 м-нитроанилин и салициловая кислота, антралиновая кислота и N,N-диметиланилин; № 9-262 м-аминобензолсульфо-кислота и дифениламин, сульфаниловая и салициловая кислоты; № 9-263 м-нитроанилин и салициловая кислота, анилин и п-окси-бензолсульфокислота; № 9-264 м-фенилендиамин и м-фениленди-амин, 2,4-динитроанилин и 2-нафтол; № 9-265 бензидин (диазо-компонента), 4-амино-1-нафталинсульфокислота и салициловая



(диазосоставляющая) и 4-амино-1-нафталинсульфокислота (азо-составляющая), 1-нафтол и 3-оксинафталин-2-сульфокислота.

№ 9-267. н-Кислоту сочетают с п-нитрофенилдиазонийхлори-дом в кислой среде, затем с фенилдиазонийхлоридом в слабоще-лочной.

№ 9-268. Направленность реакции азосочетания, протекающей по механизму S<sub>E</sub>, определяет заместитель, обладающий более сильными электронодонорными свойствами. Поэтому реакция п-аминофенола с фенилдиазонийхлоридом в кислой среде протекает по орто-положению к аминогруппе, а в щелочной — по орто-положению к гидроксилу.

№ 9-269—9-286. Схемы синтеза соединений:

№ 9-269 β-нафтолоранж получают диазотированием сульфани-ловой кислоты с последующим азосочетанием с β-нафтолом;

№ 9-270 нитрованием бромбензола получают п-нитробромбен-зол и восстанавливают его метилатом натрия;

№ 9-271 о-хлоранилин сульфатируют (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; t°), сульфокислоту сплавляют с NaOH; в образовавшемся 3-хлор-4-аминофеноле уда-ляют аминогруппу методом диазотирования и разложения полу-ченной диазосоли. Полученный таким путем м-хлорфенол вводят в реакцию азосочетания с о-хлорфенилдиазонийхлоридом;

№ 9-272 метилоранж получают диазотированием сульфанило-вой кислоты и азосочетанием полученной диазониевой соли с N,N-диметиланилином;

№ 9-273 N,N-диметиланилин нитрозируют азотистой кисло-той, п-нитрозо-N,N-диметиланилин восстанавливают по Зинину, диазотируют и сочетают с N,N-диметиланилином;

№ 9-274 вещество получают из β-нафтола и анилина путем ди-азотирования и азосочетания;

№ 9-275 нитробензол восстанавливают и диазотируют. Фенил-диазонийхлорид сочетают с м-фенилендиамином. Последний по-лучают восстановлением м-динитробензола — продукта нитрова-ния нитробензола;

№ 9-276 бензол превращают в нитробензол, восстановлением которого получают анилин и из него сульфаниловую кислоту. Последнюю через хлорангидрид превращают в амид, который ди-азотируют и сочетают с м-фенилендиамином, полученным из бен-зола через м-динитробензол;

№ 9-277 сульфированием нафталина при 160 °С получают β-на-фталинсульфокислоту и сплавлением с NaOH превращают ее в β-на-фтол. п-Нитроанилиновый краситель получают азосочетанием (п-нитрофенил)диазонийхлорида с β-нафтолом;

№ 9-278 диазотируют анилин и сочетают с салициловой кислотой;

№ 9-279 нафтионовую кислоту получают из α-нафтиламина (см. № 9-98) сульфированием при 180 °С. Конго красный полу-чают диазотированием бензидина двукратным избытком смеси нит-рита натрия и соляной кислоты и азосочетают с 2 моль нафтионо-вой кислоты;

№ 9-280 фенилдиазонийхлорид сочетают с анилином;

№ 9-281 м-фенилендиамин полностью диазотируют, получен-ную соль диазония вводят в реакцию азосочетания с 2 моль м-фе-нилендиамином;

№ 9-282 фенолдиазонийхлорид сочетают с 8-оксихинолином;  
 № 9-283 анилин нитруют в п-нитроанилин, последний диазотируют и сочетают с резорцином;

№ 9-284 п-нитроанилин диазотируют и сочетают с α-нафтолом;

№ 9-285 п-толуидин диазотируют, соль диазония гидролизуют и образующийся п-крезол сочетают с п-толилдиазонийхлоридом;

№ 9-286 п-толуолсульфокислоту нитруют до 3-нитро-4-метилбензолсульфокислоты, десульфорируют перегретым водяным паром и о-толуидин сочетают с о-толилдиазонийхлоридом.

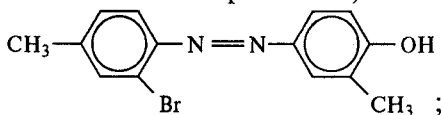
№ 9-287. Методы выделения веществ: а) триэтиламин очищают от примеси этиламина и диэтиламина, для этого его обрабатывают небольшим количеством уксусного ангидрида, эфирный раствор полученной смеси промывают разб. HCl до полного удаления триэтиламина; кислый раствор нейтрализуют щелочью, экстрагируют эфиром, отгоняют растворитель и триэтиламин очищают перегонкой; б) диэтиламин можно очистить от примеси этиламина и триэтиламина следующим образом: обрабатывают HCl и нитритом натрия; полученную смесь растворяют в эфире и удаляют триэтиламин экстракцией HCl; нагревают нейтральную фракцию с HCl, чтобы гидролизовать диэтилнитрозамин. Кислый раствор промывают эфиром и выделяют диэтиламин из кислого раствора нейтрализацией и экстракцией эфиром; в) этиламин отделить от диэтиламина и триэтиламина можно так: исходное вещество обрабатывают бензолсульфохлоридом, отделяют растворимый в щелочи  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  от нерастворимых в щелочи  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  и  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ , затем гидролизуют растворимое в щелочи производное.

№ 9-288—9-317. Строение соединений:

№ 9-288 амид пропионовой кислоты; № 9-289 о-нитротолуол;  
 № 9-290 п-нитрохлорбензол; № 9-291 п-толуидин; № 9-292 п-аминобензиламин; № 9-293 п-метилбензиламин; № 9-294 о-толуидин;  
 № 9-295 3,5-дибром-4-аминобензолсульфокислота; № 9-296 цик-

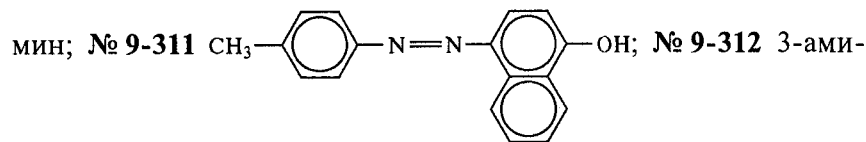
логексанон; № 9-297 гарденин  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ;

№ 9-298 третбутиламин; № 9-299 диметилэтиламин; № 9-300 н-бутиламин; № 9-301 динитрил янтарной кислоты  $\text{NC}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CN}$ ;  
 № 9-302 амид 2-метилбутановой кислоты; № 9-303 бензиламин;  
 № 9-304 α-нафтиламин; № 9-305 аллиламин; № 9-306



№ 9-307  $\text{CH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ ; № 9-308 3-ами-

но-3-метилпентан; № 9-309 н-бутиламин; № 9-310 метилдиэтила-



но-1-этилбензол; № 9-313 амид изовалериановой кислоты;  
 № 9-314 дифениламин; № 9-315 3-аминопентан; № 9-316 метилвторбутиламин; № 9-317 метилэтиламин.

## ОКСИ- И ОКСОКИСЛОТЫ

### ОКСИКИСЛОТЫ (№ 10-1—10-65)

α-Оксикислоты наиболее удобно получать гидролизом α-галогензамещенных карбоновых кислот и оксинитрильным методом из карбонильных соединений. К другим методам синтеза относятся: реакции α-аминокислот с азотистой кислотой, мягкое окисление гликолей  $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$  и восстановление соответствующих



кетокислот.

β-Оксикислоты обычно получают, используя реакции окисления альдолей, гидратации α, β-непредельных карбоновых кислот, или методом Реформатского.

В реакциях, характерных для карбоксильной и гидроксильной групп, могут затрагиваться как та, так и другая или обе одновременно (см. таблицу). В последнем случае для проведения реакции по одной из групп используют методы защиты другой.

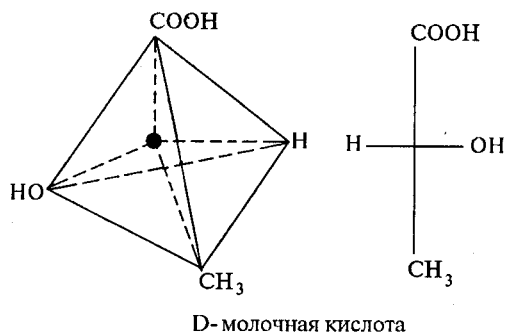
Функциональная группа	Реагенты						
	Na	NaOH Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	HBr	CH <sub>3</sub> OH (H <sup>+</sup> )	PCl <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\   \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
-COOH	+	+	+	-	+	+	-
-OH	+	-	-	+	-	+	+

Примечание. Фенолоскислоты реагируют с NaOH по обеим функциональным группам.

Специфической реакцией является дегидратация при нагревании: α-оксикислоты образуют продукты межмолекулярной реак-

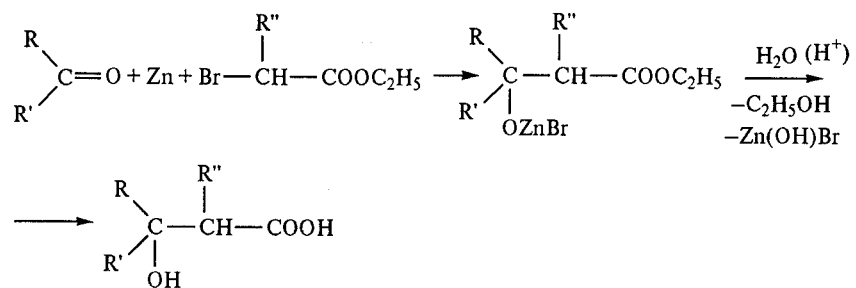
ции — лактиды, β-оксикислоты превращаются в α, β-непредельные кислоты, а γ- и δ-оксикислоты дают внутренние эфиры, называемые лактонами.

При построении проекционных формул Фишера для оптических изомеров оксикислот главная цепь молекулы располагается вертикально, первым атомом углерода кверху (карбоксильной группой). Тетраэдр асимметрического атома углерода (содержит четыре различных заместителя) поворачивают так, чтобы начало и продолжение цепи находились за плоскостью проекции, а боковые заместители были направлены к наблюдателю. Все атомы, кроме асимметрического, и группы атомов проектируются на плоскость, асимметрический атом углерода предполагается в точке пересечения линий его связей со всеми заместителями. Если при таком построении функциональная группа OH оказывается справа, то соединение относится к D-ряду, если слева, то к L-ряду.



№ 10-14—10-57. Схемы синтеза оксикислот:

№ 10-14—10-18. Взаимодействие карбонильных соединений с цинковой пылью и эфирами α-гологензамещенных карбоновых кислот (р. Реформатского) — один из наиболее удобных методов синтеза β-оксикислот:



№ 10-19—10-21 получают карбонильное соединение, обрабатывают HCN и полученный α-оксинитрил (циангидрин) гидролизуют до α-оксикислоты;

№ 10-22 этанол окисляют в уксусную кислоту, ее хлорируют до монохлоруксусной кислоты и подвергают щелочному гидролизу;

№ 10-23 пропилен гидробромируют в прис. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, гидролизуют и окисляют; пропаналь превращают в оксинитрил реакцией с HCN и гидролизуют;

№ 10-24 глиоксаль подвергают циангидридному синтезу (см. № 10-19);

№ 10-25 окислением о-крезола перманганатом калия получают салициловую кислоту, затем этерифицируют ее метанолом;

№ 10-26 пропилен дегидрируют в пропин, проводят гидратацию по Кучерову, ацетон обрабатывают HCN, а затем водой;

№ 10-27 этилен дегидрируют, ацетилен обрабатывают HCN; конечным продуктом взаимодействия образовавшегося акрилонитрила с водой будет β-оксипропионовая кислота;

№ 10-28 бензол ацилируют хлористым ацетилом, затем присоединяют HCN и гидролизуют;

№ 10-29 пропаналь превращают в α-оксибутановую кислоту (см. № 10-19) и окисляют до кетокислоты;

№ 10-30 окислением бензола получают малеиновый ангидрид, его переводят в малеиновую кислоту, гидробромируют и гидролизуют;

№ 10-31 салициловую кислоту получают из фенола реакцией Кольбе—Шмидта и ацилируют ее уксусным ангидридом;

№ 10-32 пропионовую кислоту бромруют по Гелю—Фольгарду—Зелинскому, гидролизуют и этерифицируют пропанолом-1, который можно получить из исходной кислоты восстановлением;

№ 10-33 α-оксипропионовую кислоту синтезируют через оксинитрил (см. № 10-19) и этерифицируют пропанолом-1. Спирт получают восстановлением пропанала алюмогидридом лития;

№ 10-35 с-крезол окисляют KMnO<sub>4</sub> до салициловой кислоты и обрабатывают уксусным ангидридом;

№ 10-36 о-нитрофенол восстанавливают по Зинину до о-аминофенола, диазотируют, вводят в р. Зандмейера с Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> и гидролизуют; полученную салициловую кислоту превращают в аспирин ацилированием уксусным ангидридом;

№ 10-37 п-нитротолуол сульфатируют до 5-нитро-2-метилбензолсульфокислоты; нитрогруппу восстанавливают по Зинину, диазотируют и элиминируют; образовавшуюся о-толуолсульфокислоту переводят в натриевую соль и сплавляют с гидроксидом натрия;

№ 10-38 гидролизом хлористого бензилидена получают бензальдегид, который через оксинитрил превращают в миндальную кислоту; последнюю этерифицируют этанолом;

№ 10-39 бензол окисляют до малеинового ангидрида, гидролизуют до малеиновой кислоты и окисляют по Вагнеру;

№ 10-40 синтезируют β-фенилэтиловый спирт, окисляют его до фенилуксусного альдегида и превращают в β-фенилмолочную кислоту, используя схему оксинитрильного синтеза;

№ 10-41 пиролизом пропионовокислого кальция получают диэтилкетон; его используют в оксинитрильном синтезе для получения 2-окси-2-этилбутановой кислоты;

№ 10-42 озонлизом циклогексадиена-1,4 получают пропандиаль, его обрабатывают HCN и гидролизуют; образовавшуюся кислоту этерифицируют метанолом;

№ 10-43 о-толуидин диазотируют, гидролизуют при нагревании, окисляют перманганатом калия до салициловой кислоты, последнюю этерифицируют;

№ 10-44 реакцией Кольбе—Шмидта превращают фенолят натрия в салициловую кислоту, которую этерифицируют фенолом;

№ 10-45 бромруют эквимольным количеством брома по р. Геля—Фольгарда—Зелинского, гидролизуют и этерифицируют метанолом;

№ 10-46 оксинитрил циклогексанона гидролизуют и дегидратируют;

№ 10-47 пиролизом бариевой соли адипиновой кислоты получают циклопентанон, обрабатывают HCN и гидролизуют;

№ 10-48 пиролизом кальциевой соли хлоруксусной кислоты получают 1,3-дихлорпропанон-2; затем последовательно обрабатывают 2KCN, HCN и большим избытком воды (в присутствии минеральной кислоты);

№ 10-49 дегидратацией получают акролеин, из него — хлористый аллил, затем 1,3-дихлорпропанол-2 (далее см. № 10-48);

№ 10-50 спирт окисляют до соответствующего кетона (далее см. 10-48), кислоту нейтрализуют избытком NaOH;

№ 10-51 лактат кальция выделяют в результате нейтрализации Ca(OH)<sub>2</sub> молочной кислоты, последнюю получают из ацетальдегида (№ 10-19);

№ 10-52 пропилен хлорируют (450 °С), обрабатывают KCN и гидролизуют; винилуксусную кислоту подвергают гидратации по двойной связи;

№ 10-53 этанол окисляют до ацетальдегида, проводят альдольную конденсацию и продукт реакции окисляют аммиаком серебра;

№ 10-54 пиролизом ацетата кальция получают ацетон; хлорированием уксусной кислоты синтезируют хлоруксусную кислоту и переводят ее в эфир; полученные реагенты используют в р. Реформатского (№ 10-14);

№ 10-55 бензофенон обрабатывают HCN и гидролизуют;

№ 10-56 методом Геля—Фольгарда—Зелинского синтезируют

2-бромпропановую кислоту; превращают ее в эфир и используют в р. Реформатского с циклогексаном;

№ 10-57 пропионовую кислоту бромруют по Гелю—Фольгарду—Зелинскому (см. № 10-56), дегидробромируют до акриловой кислоты и окисляют по Вагнеру.

№ 10-58—10-65. Строение оксикислот:

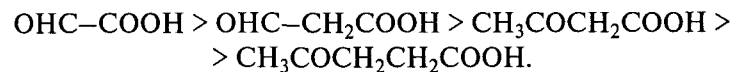
№ 10-58 миндальная кислота (α-оксифенилуксусная кислота);  
№ 10-59 3-окси-4-метилпентановая кислота; № 10-60  
 $C_6H_5 - CH - COOH$ ; № 10-61 2-оксибутановая кислота; № 10-62 3-ок-



сипентановая кислота; № 10-63 3-оксибутановая кислота; № 10-64 4-оксибутановая кислота; № 10-65 п-(оксиметил)бензойная кислота.

#### ОКСОКИСЛОТЫ (№ 10-66 — 10-199)

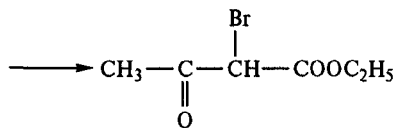
№ 10-66. Карбонильная и карбоксильная группы влияют друг на друга как —I- и —M-заместители. При удалении этих групп друг от друга взаимное влияние уменьшается. Кислотность приведенных соединений выше кислотности соответствующих карбоновых кислот и уменьшается в следующем порядке:



В этом же порядке уменьшается электрофильность карбонильных групп. Активная метиленовая группа содержится в формилуксусной и ацетоуксусной кислотах, где она находится между двумя электроноакцепторными группами; ее атомы водорода имеют кислый характер и могут отщепляться в виде протона под влиянием реагентов щелочного характера. Образующийся анион стабилизирован за счет делокализации отрицательного заряда.

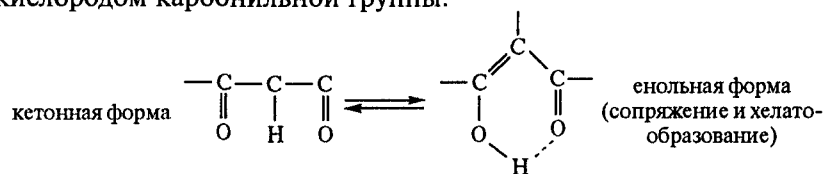
№ 10-67. СН-кислотность падает в ряду: ацетилацетон > ацетоуксусный эфир > диацетил > ацетонилацетон > ацетон. Группы —CHO, CH<sub>3</sub>CO— и —COOR стабилизируют мезомерный анион и увеличивают СН-кислотность. Этот порядок изменения СН-кислотности совпадает с изменением легкости енолизации.





В момент, когда вся енольная форма израсходована, исчезает ее окраска с  $\text{FeCl}_3$  и появляется избыток брома, который обнаруживают по бурой окраске. Поскольку между кетонной и енольной формами существует равновесие, некоторое количество кетонной формы превращается в енольную, она и обесцвечивает избыток брома (так как вступает в реакцию), а затем снова дает окраску с присутствующим  $\text{FeCl}_3$ . Так, добавляя бром небольшими порциями к равновесному ацетоуксусному эфиру, можно присоединить практически эквимольное его количество.

№ 10-77.  $\beta$ -Дикарбонильные соединения (ацетилацетон, ацетоуксусный эфир) способны образовывать енольные формы, стабилизированные сопряжением связей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$  и образованием устойчивой шестичленной циклической структуры за счет внутримолекулярной водородной связи между енольным гидроксилом и кислородом карбонильной группы:

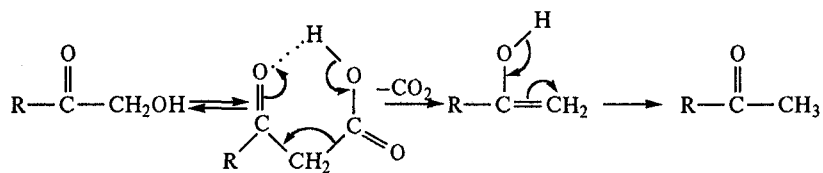


Для енолов ацетона и диметилацетоуксусного эфира условия стабилизации не реализуются, поэтому последние вещества существуют исключительно в кетонной форме. Благодаря наличию внутримолекулярной водородной связи енольная форма менее полярна, чем кетонная. Содержание енольной формы увеличивается в среде неполярных растворителей (гексан > эфир > этанол).

№ 10-78. Дибензоилметан, димедон (5,5-диметилциклогександион-1,3), 4-метилциклопентандион-1,3, ацетилацетон.

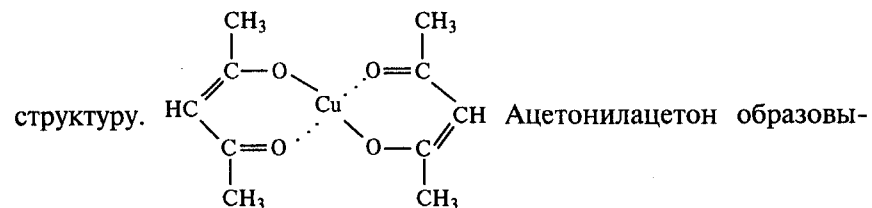
№ 10-79. Кетоны, получаемые из ацетоуксусного эфира, всегда имеют строение  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{R}$ ; в галоформную реакцию вступают только метилкетоны.

№ 10-80. Декарбоксилированию ацетоуксусной кислоты способствует образование внутримолекулярной водородной связи:



№ 10-81. Явление, когда два (или более) структурных изомера быстро превращаются друг в друга и между ними существует подвижное равновесие, называется таутомерией. Смеси изомеров (в отличие от смесей таутомеров) могут быть сравнительно просто разделены на индивидуальные изомеры (структурные, геометрические, оптические) на основании различия физико-химических свойств, так как между ними нет быстро устанавливающегося динамического равновесия. Индивидуальные изомеры такого типа переходят друг в друга только в определенных условиях, соответствующих реакции изомеризации (например, при повышенной температуре и катализе). Соединения, склонные к явлениям таутомерии, проявляют двойственную реакционную способность и могут давать производные, соответствующие всем таутомерным формам, находящимся в равновесии.

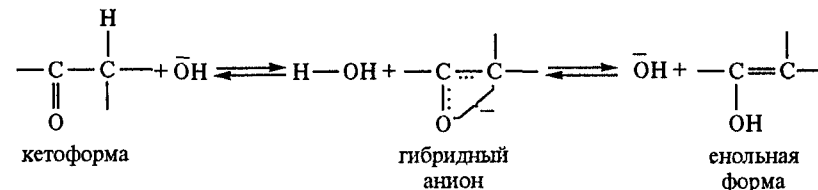
№ 10-82. Комплекс ацетилацетона с  $\text{Cu}^{2+}$  имеет хелатную



соединения такого типа не может (ничтожно малая степень енолизации, трудность образования семичленного цикла).

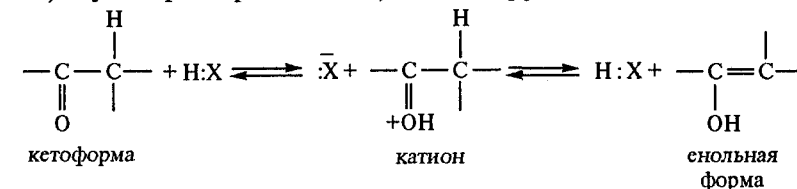
№ 10-84. Кислоты и основания сильно ускоряют взаимопревращение кетонной и енольной форм.

а) таутомерное равновесие, катализируемое основанием:



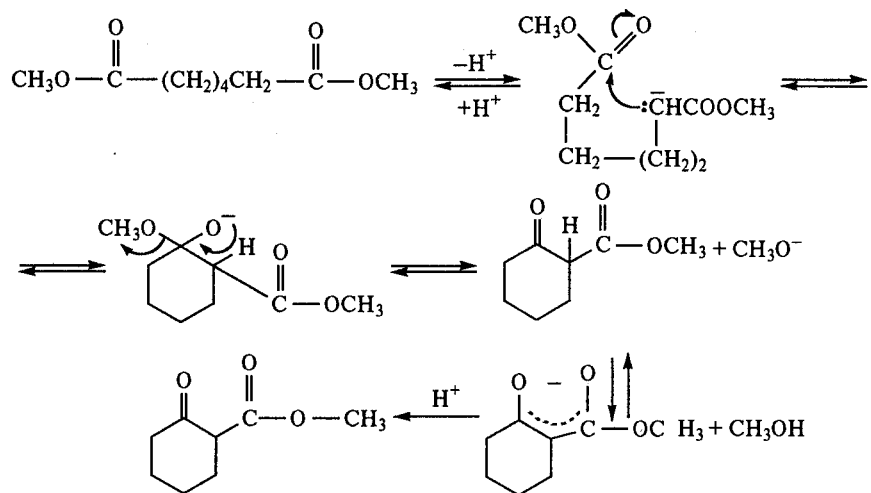
Основание отрывает протон либо от кетоформы, либо от енольной формы с образованием гибридного аниона. Он может далее присоединять  $\text{H}^+$  либо по углероду, либо по кислороду, превращаясь в кетоформу или енольную форму соответственно;

б) таутомерное равновесие, катализируемое кислотами:

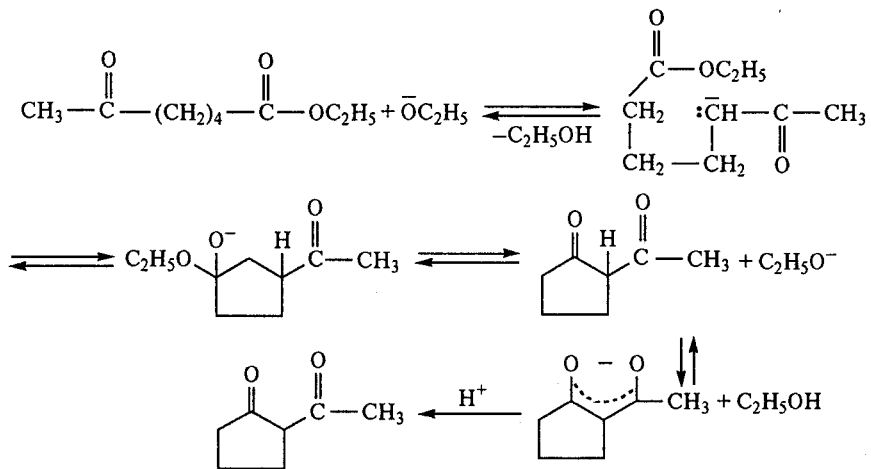


Кислота отдает протон связи углерод — кислород кетоформы или двойной связи углерод — углерод енольной формы с образованием катиона. Этот катион может далее отщеплять  $H^+$  либо от углерода, давая енольную форму, либо от кислорода, давая кетонную форму.

№ 10-85



№ 10-86

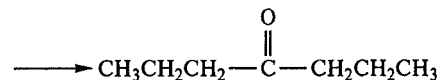
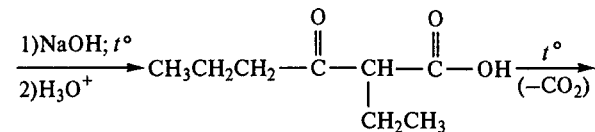
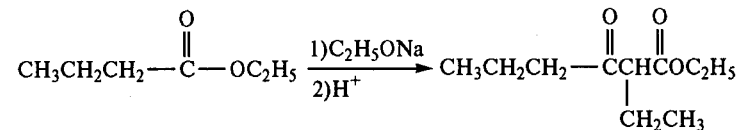


№ 10-87: а) формулуксусная кислота дает реакции серебряного зеркала и с жидкостью Фелинга, а пировиноградная — нет; б) аце-

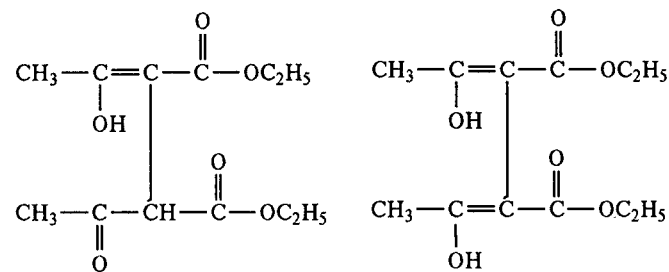
тоуксусный эфир вследствие кето-енольной таутомерии дает окрашивание с р-ром  $FeCl_3$ ; этилацетат не енолизируется, поэтому такой реакции не дает; в) натрийацетоуксусный эфир, являясь сильным основанием, при растворении в воде присоединяет протон, превращаясь в ацетоуксусный эфир, в котором можно обнаружить енольную форму ( $FeCl_3$  дает фиолетовый раствор). Раствор ацетата натрия с  $FeCl_3$  может образовать бурые осадки, соответствующие продуктам гидролиза ацетата железа, первоначально образующегося в результате реакции обмена.

№ 10-88. Натрийацетоуксусный эфир — сильное основание, поэтому с алкилированием конкурирует реакция дегидрогалогенирования, которая для первичных алкилгалогенидов протекает в незначительной степени, но является основной реакцией при использовании третичных алкилгалогенидов. Арилгалогениды неактивны в реакциях нуклеофильного замещения, поскольку атом галогена очень прочно связан с бензольным кольцом.

№ 10-89.

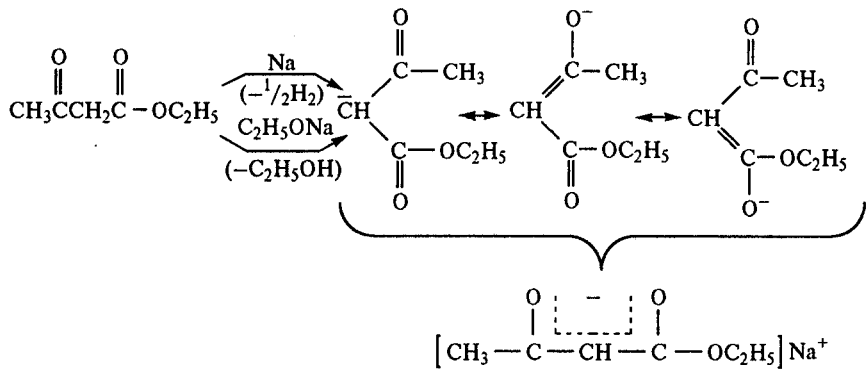


№ 10-90.

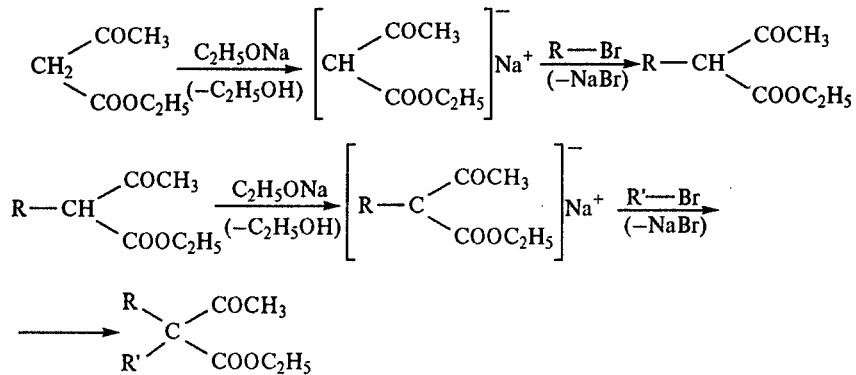


Кислотный распад дает янтарную кислоту, кетонный — гександион-2,5.

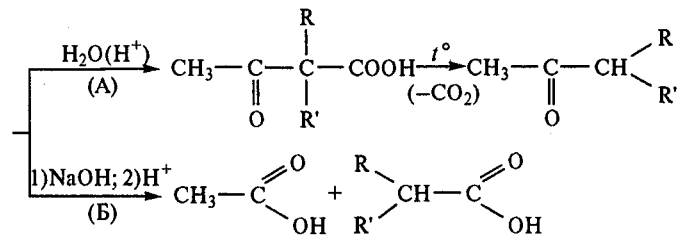
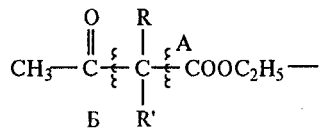
№ 10-91 — 10-151. Рассмотрим синтезы на основе ацетоуксусного эфира. Ацетоуксусный эфир содержит  $\text{CH}_2$ -группу в  $\alpha$ -положении по отношению к двум карбонильным группам, поэтому атомы водорода метиленовой группы подвижны и легко отщепляются в виде протона под действием щелочных реагентов. В образующемся анионе заряд делокализован.



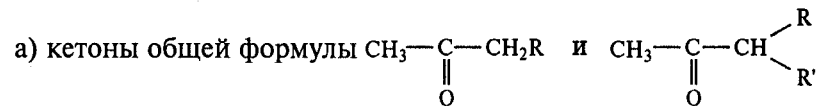
Полученный натрийацетоуксусный эфир при обработке галогеналканами вступает в реакцию С-алкилирования, причем алкилирование может быть проведено дважды:



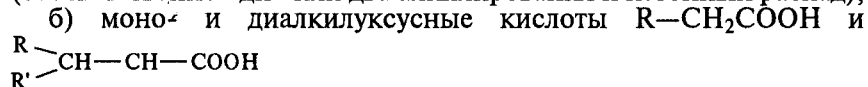
В ацетоуксусном эфире и его алкильных производных в зависимости от условий реакции могут осуществляться два типа разрывов С—С-связи, называемых по классу образующихся продуктов кетонным (А) или кислотным (Б) распадом:



Таким образом, на основе ацетоуксусного эфира могут быть синтезированы:

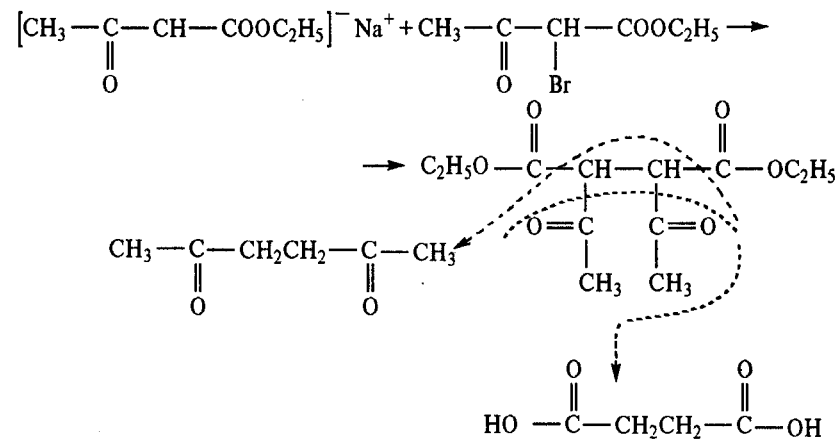


(соответственно одно или два алкилирования и кетонный распад);



(соответственно одно или два алкилирования и кислотный распад);

в) дикетоны и дикарбоновые кислоты, их можно получить при взаимодействии натрийацетоуксусного эфира с эфирами галогензамещенных кислот, например, с бромацетоуксусным эфиром образуются следующие соединения:



В данной схеме натрийацетоуксусный эфир может быть проалкилирован.

№ 10-152 — 10-173. Схемы синтеза оксокислот:

№ 10-152 из этилацетата получают ацетоуксусный эфир, натрийацетоуксусный эфир алкилируют бромистым метилом, который можно синтезировать из уксусной кислоты через серебряную соль по р. Хундиккера;

№ 10-153 циангидринным методом из анисового альдегида получают п-метоксиминдальную кислоту, которую окисляют;

№ 10-154 из этилацетата получают ацетоуксусный эфир, который обрабатывают хлористым ацетилом (реакция идет с енольной формой);

№ 10-155 сложноэфирной конденсацией Кляйзена получают из этилацетата ацетоуксусный эфир, присоединяют HCN и гидролизуют;

№ 10-156 гидратацией получают яблочную кислоту, которую окисляют;

№ 10-157 окислением циклогексана получают адипиновую кислоту, ее этерифицируют этанолом и вводят в р. Дикмана;

№ 10-158 из метилацетата сложноэфирной конденсацией по Кляйзену синтезируют метиловый эфир 3-оксобутановой кислоты, последний (в виде енольной формы) с хлористым бензоилом дает целевой продукт;

№ 10-159 обработкой эфира изомасляной кислоты сильным основанием [например, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CNa] получают α-карбанион, который присоединяется к хлористому бензоилу;

№ 10-160 из ацетилена получают ацетальдегид, из которого через оксинитрил синтезируют молочную кислоту; последнюю окисляют до пировиноградной кислоты, нейтрализуют NaOH и обрабатывают PCl<sub>5</sub>;

№ 10-161 из хлористого бензила через нитрил или магнийорганическим синтезом получают фенилуксусную кислоту, ее этерифицируют этанолом и вводят в сложноэфирную конденсацию по Кляйзену;

№ 10-162 ацетоуксусный эфир алкилируют этиловым эфиром бромуксусной кислоты и полученное производное подвергают кетонному распаду;

№ 10-163 проводят C-ацилирование натрийацетоуксусного эфира хлористым ацетилом, затем кетонный распад;

№ 10-164 о-крезол гидрируют, 2-метилциклогексанол-1 дегидратируют, образующийся 1-метилциклогексен окисляют перманганатом калия при нагревании;

№ 10-165 бензойную кислоту получают окислением толуола и переводят в хлорангидрид; им проводят C-ацилирование натрийацетоуксусного эфира и полученное соединение подвергают кетонному распаду;

№ 10-166 метанол с хлористым сульфурилом образует диметилсульфат, который с KCN дает ацетонитрил CH<sub>3</sub>CN, гидролизующийся в уксусную кислоту; последнюю хлорируют, а затем проводят ре-

акцию нуклеофильного замещения атома хлора в молекуле хлоруксусной кислоты на ацетоксигруппу действием ацетата натрия;

№ 10-167 из этилацетата сложноэфирной конденсацией по Кляйзену получают ацетоуксусный эфир, который обрабатывают мочевиной;

№ 10-168 ацетоуксусный эфир (см. № 10-167) обрабатывают фенилгидразином;

№ 10-169 ацетоуксусный эфир обрабатывают HCN, гидролизуют и полученную 2-окси-2-метилбутандиовую кислоту подвергают дегидратации по Зайцеву;

№ 10-170 сложноэфирной конденсацией метилпропионата синтезируют метиловый эфир 2-метил-3-оксопентановой кислоты и обрабатывают PCl<sub>5</sub>;

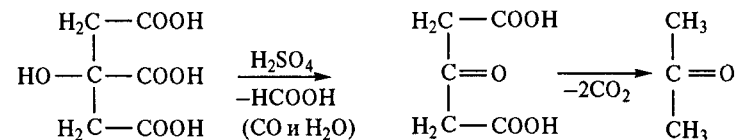
№ 10-171 см. № 10-170, продукт сложноэфирной конденсации метилпропионата ацетилируют (реакция идет для енольной формы);

№ 10-172 пропилен хлорируют при температуре 450 °С, затем обрабатывают бромоводородом в присутствии пероксида водорода, полученный 1-хлор-3-бромпропан в реакции с ацетиленидом натрия дает 5-хлорпентин-1, который последовательно обрабатывают KCN, H<sub>2</sub>O (H<sup>+</sup>) и H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>);

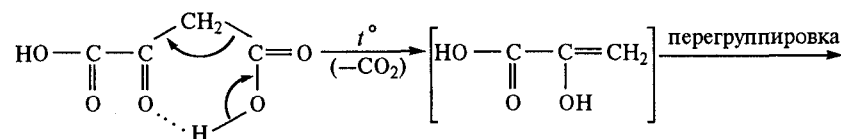
№ 10-173 требуется восстановить сложноэфирную группу, сохранив карбонильную; эфир левулиновой кислоты обрабатывают этиленгликолем (в присутствии п-толуолсульфокислоты), полученный этиленкеталь восстанавливают алюмогидридом лития по сложноэфирной группе до первичной спиртовой группы и гидролизуют в кислой среде с целью снятия защиты по карбонильной группе.

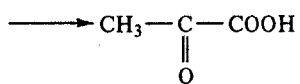
№ 10-174. Альдегидную группу защищают превращением в ацеталь. Затем действуют на вещество гипохлоритом натрия и снимают ацетальную защиту гидролизом в кислой среде.

№ 10-175

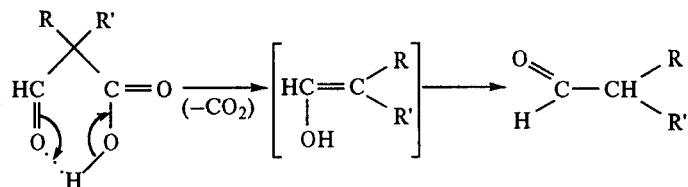


№ 10-176. Декарбосилирование оксалилуксусной кислоты протекает по той же схеме, что и малоновой кислоты:





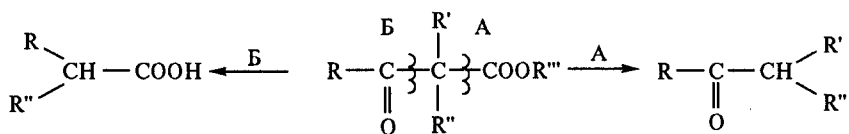
№ 10-177. Индивидуальные β-альдегидокислоты неустойчивы и при попытке их синтеза легко разлагаются с выделением CO<sub>2</sub> (декарбоксилируются):



№ 10-178. Этиловый эфир фенилуксусной кислоты под действием этилата натрия вступает в сложноэфирную конденсацию по Кляйзену с образованием этилового эфира 2,4-дифенил-3-кетомасляной кислоты.

№ 10-179 — 10-199. Строение оксокислот и их производных:

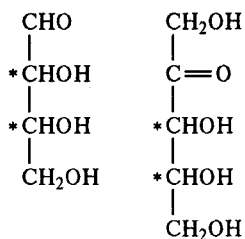
№ 10-179 — 10-196 кетонный (А) и кислотный (Б) распады β-кетозэфиров выражают схемой



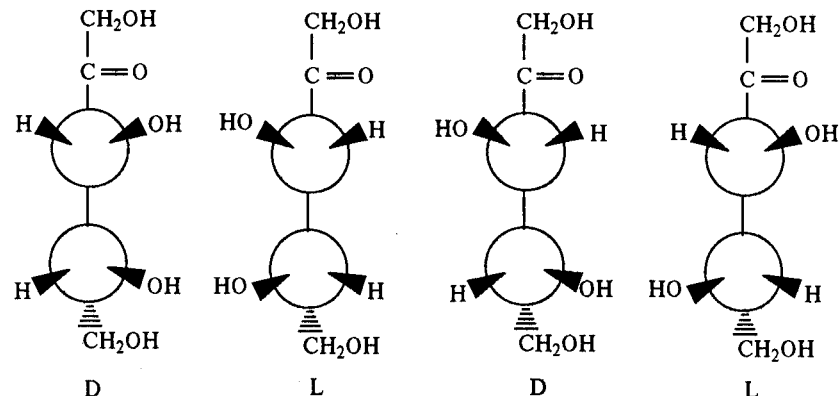
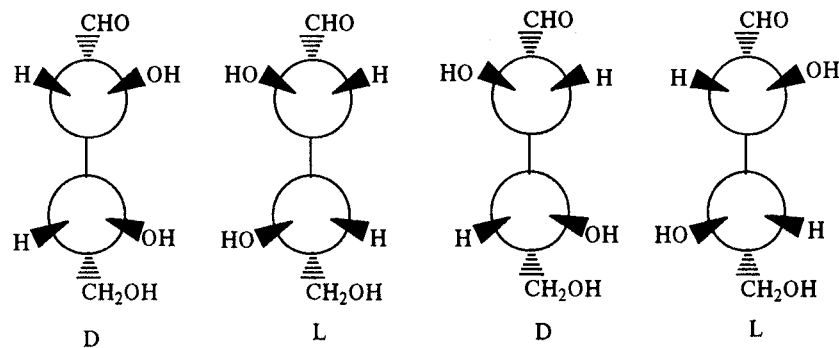
Не вошедшие в формулу кетона и кислоты углеродные атомы составляют R''', причем по условию задачи R''' имеют нормальное строение; № 10-197 3-оксопентандиовая кислота; № 10-198 4-оксопентановая кислота; № 10-199 метиловый эфир 3-оксо-2-этилбутановой кислоты.

## УГЛЕВОДЫ

№ 11-1. Альдотетрозы и кетопентозы содержат по два центра асимметрии:

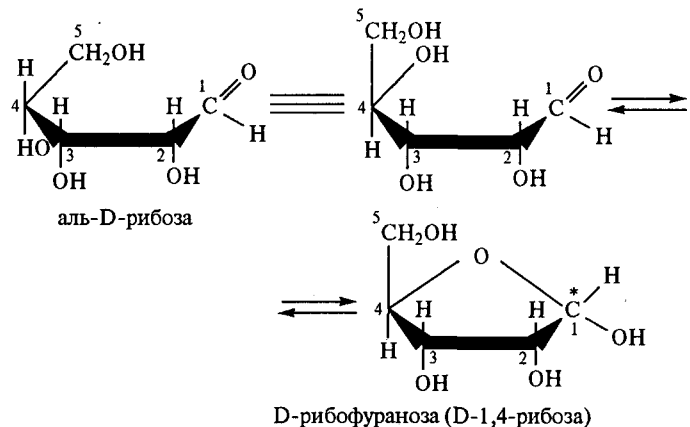
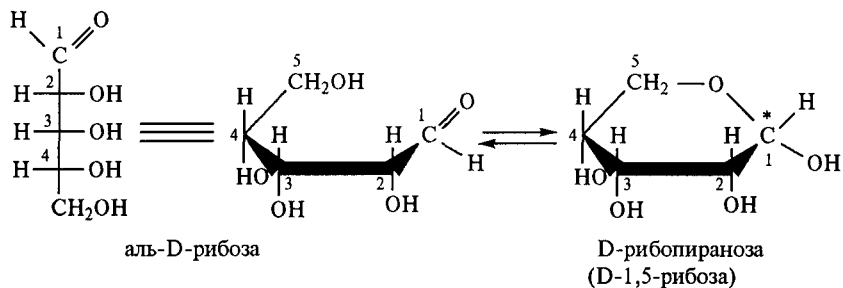


Для каждой структуры существует четыре стереоизомера, т. е. по два энантиомера (2<sup>n</sup>=4, где n — число асимметрических атомов С):

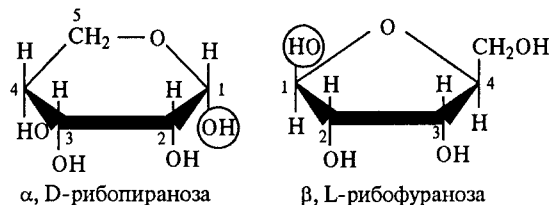


№ 11-2 — 11-20. Как все γ- и δ-оксиоксосоединения, пентозы и гексозы кроме структуры с открытой цепью могут образовывать циклические полуацетальные формы. Пятичленные циклические формы моноз называются фуранозами, шестичленные — пиранозами. В отличие от них оксоформы моноз получают соответствующие приставки «аль» или «кето»: аль-D-глюкоза, кето-D-фруктоза.

Построение циклических форм D-рибозы:

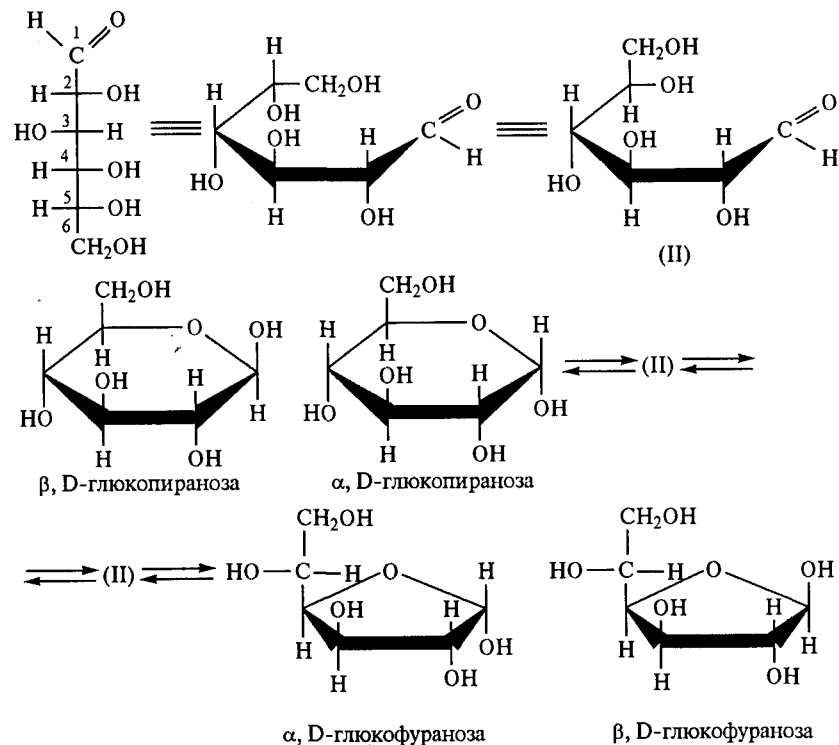


При этом гидроксильные группы, расположенные в проекционной формуле Фишера справа от асимметрического C-атома, оказываются под плоскостью кольца, а  $\text{CH}_2\text{OH}$  — сверху. При таком строении и сохранении нумерации аль-формы атомы углерода в цикле при взгляде на проекционную формулу сверху располагаются по часовой стрелке. При первом атоме углерода появляется полуацетальный (гликозидный) гидроксил, атом становится асимметрическим. Циклические диастереоизомеры, отличающиеся только положением гликозидного гидроксила, называются аномерами. При нумерации атомов по часовой стрелке для D-ряда или против для L-ряда принято аномеры с расположением гликозидного гидроксила под и над плоскостью цикла обозначать буквами « $\alpha$ » и « $\beta$ » соответственно, например:

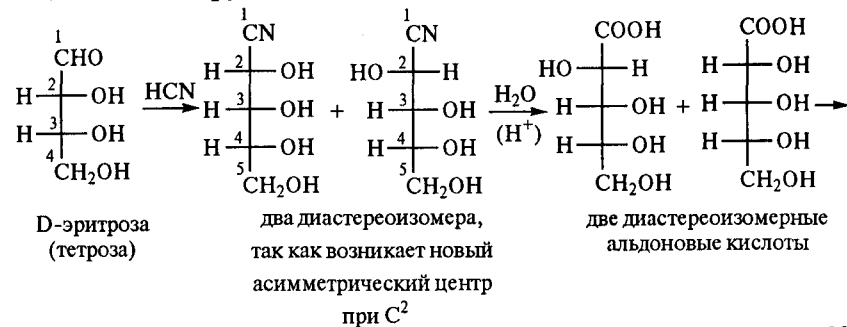


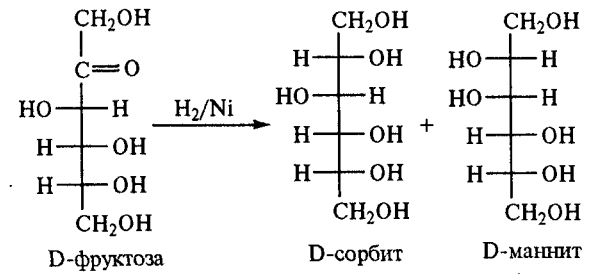
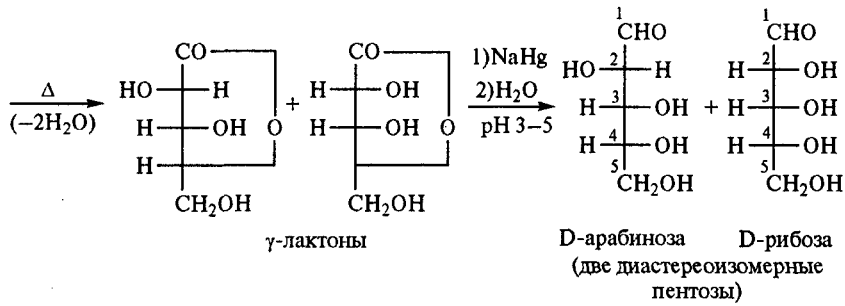
Всего для D-рибозы можно составить формулы 4 циклических таутомеров. В природных соединениях рибоза и фруктоза существуют преимущественно в виде фуранозных форм, остальные пентозы и гексозы имеют главным образом пиранозный (1,5) цикл.

Построение пиранозных и фуранозных форм D-глюкозы:

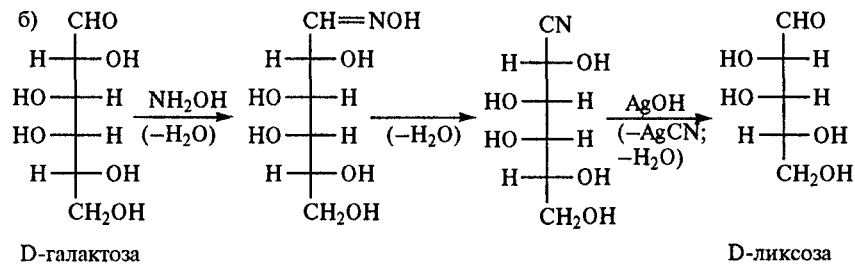
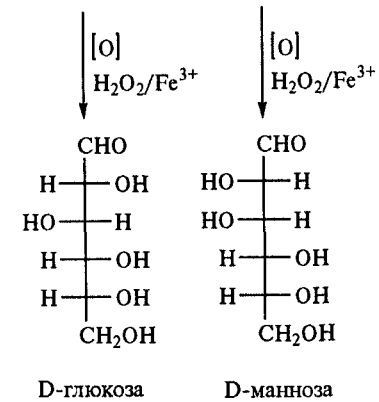
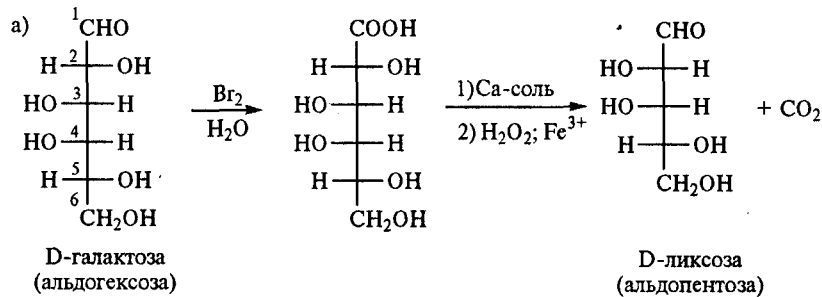


№ 11-21. Углеродная цепь моноз может быть надстроена на один углеродный атом при помощи схемы последовательных реакций по Фишеру—Киллиани:

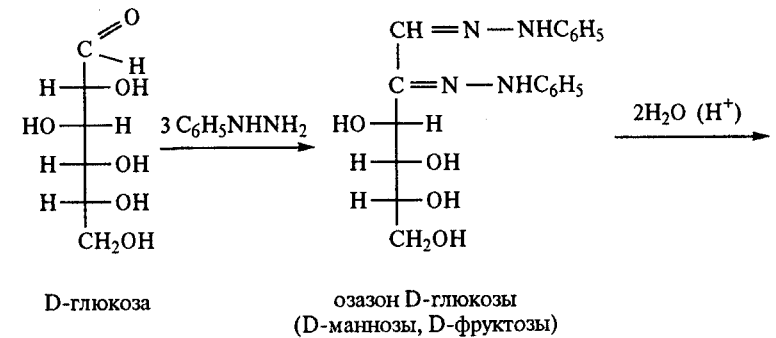




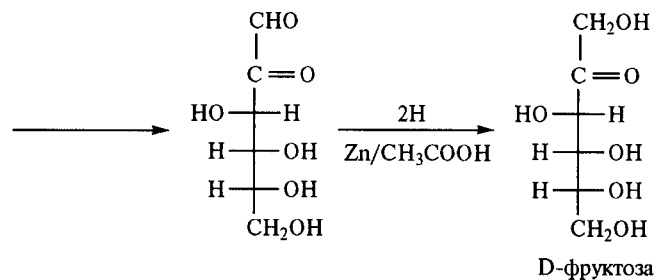
№ 11-22. Расщепление альдоз по Руффу (а) или по Волю (б) позволяет укоротить углеродную цепь на один атом углерода. Поскольку исчезает асимметрический углеродный атом  $\text{C}^2$ , две альдогексозы, которые различались только конфигурацией, при этом углероде дают одну и ту же альдопентозу.



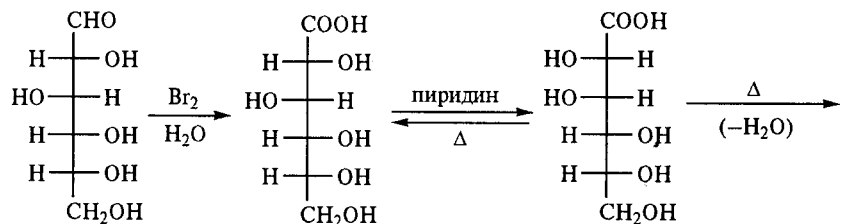
№ 11-24. Превращение альдозы в изомерную кетозу:



№ 11-23. Кетозы можно превратить в изомерные альдозы по схеме



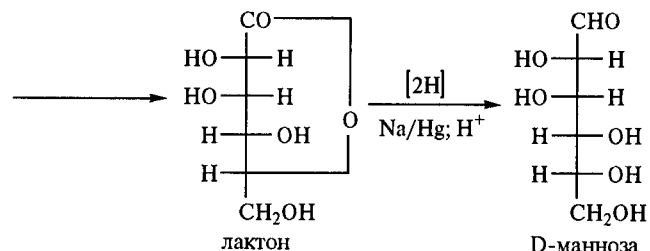
№ 11-25. Альдозу можно превратить в эпимер с противоположной конфигурацией при  $C^2$  путем последовательного осуществления превращений:



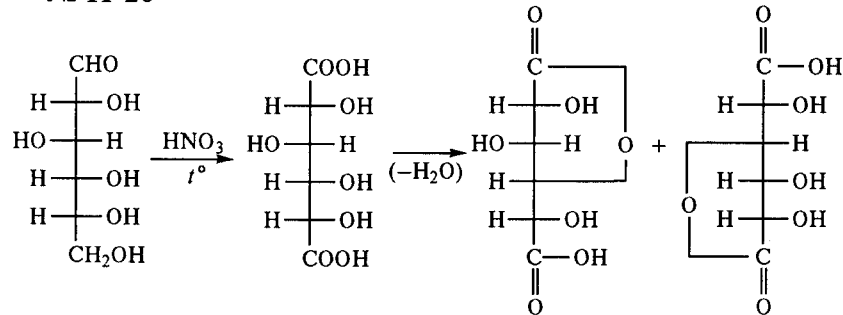
D-глюкоза

D-глюконовая кислота

D-манноновая кислота



№ 11-26

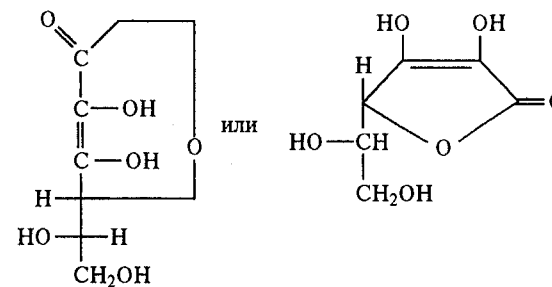


D-глюкоза

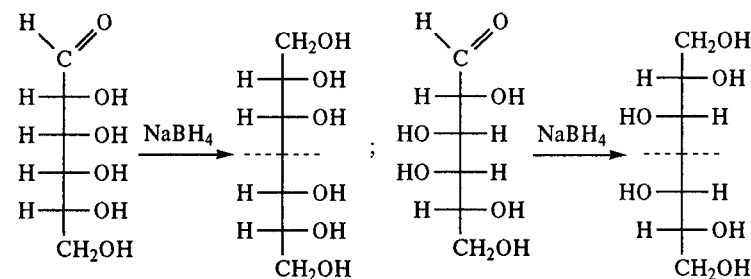
D-глюконовая кислота

γ-лактоны

№ 11-27



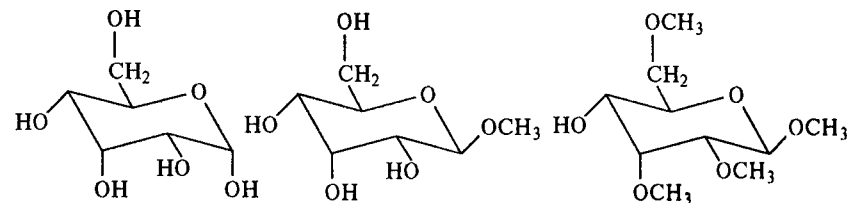
№ 11-28. Оптически неактивными будут те многоатомные спирты, молекулы которых имеют плоскость симметрии (обозначена пунктиром):



D-аллоза

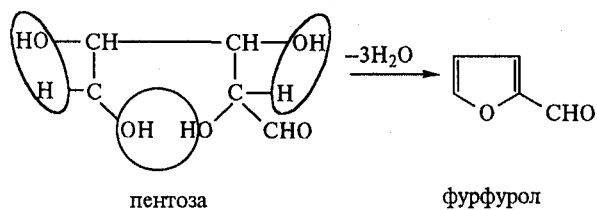
D-галактоза

№ 11-29



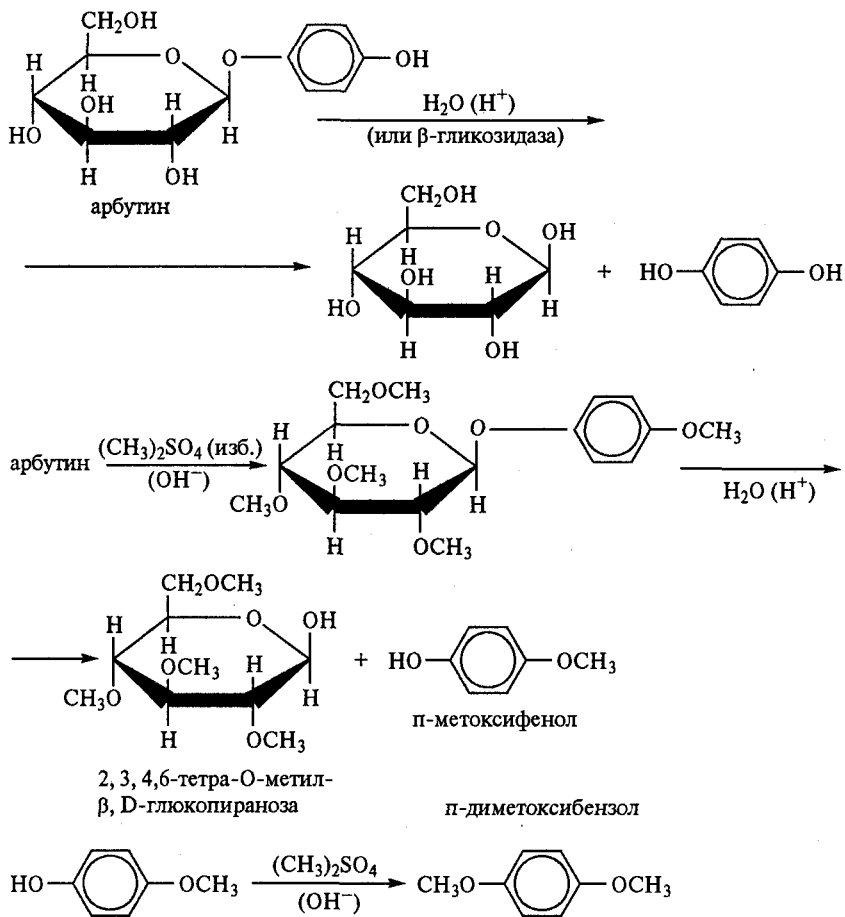
№ 11-30. С реактивом Толленса и жидкостью Фелинга реагируют только D-рибоза и L-галактоза, так как могут существовать в аль-форме. Метилгликозиды при растворении в воде аль-форму не образуют, поскольку утрачивают возможность участия в кольчато-цепной таутомерии, характерной для γ- и δ-оксисосоединений.





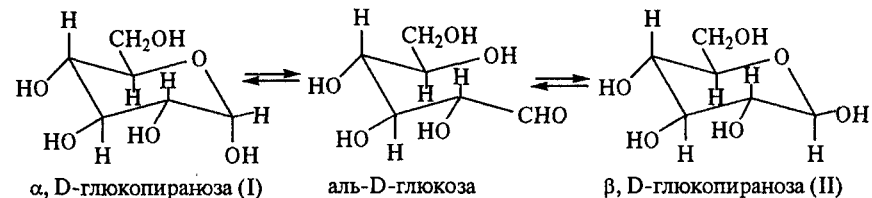
Фурфурол дает реакцию серебряного зеркала, а леволиновая кислота — нет.

**№ 11-36**



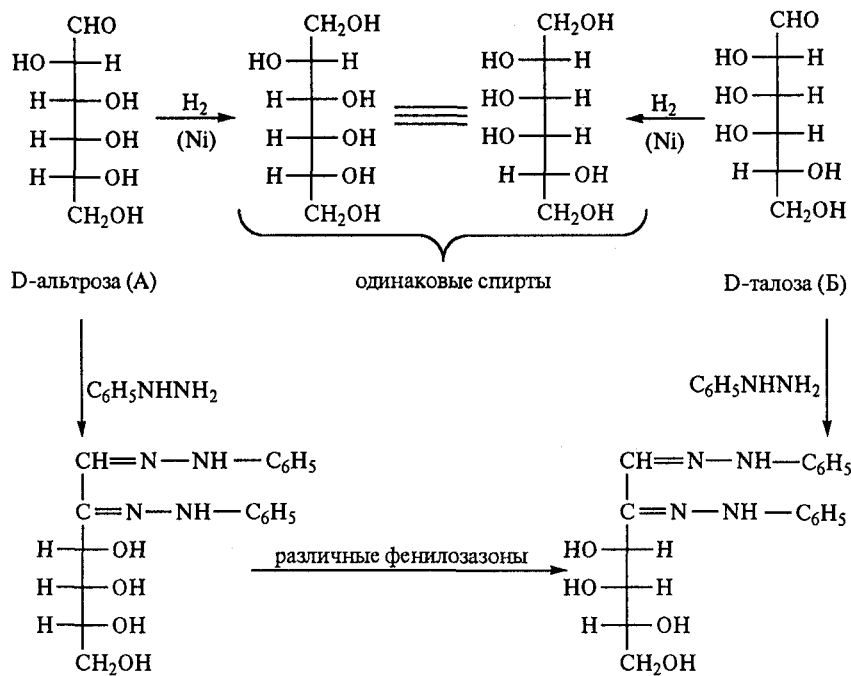
**№ 11-37.** Молекула стрептомицина содержит три основных фрагмента: А — стрептидин — не является сахаром, а представляет собой производное аминокспиртов циклогексанового ряда; Б — L-стрептоза — циклический моносахарид; В — 2-дезоксi-2-метиламино-α, L-глюкопираноза.

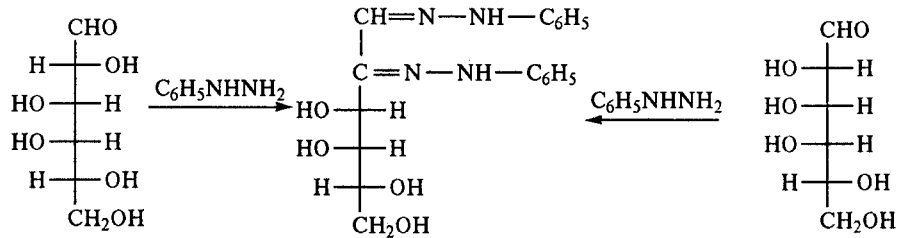
**№ 11-38.** Мутаротация — самопроизвольное изменение величины оптического вращения свежеприготовленных растворов оптически активных соединений. Характерна для моносахаридов, восстанавливающих олигосахаридов и др. Катализируется кислотами и основаниями. В случае D-глюкозы мутаротация объясняется установлением равновесия:



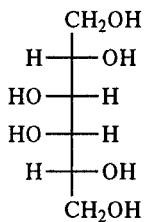
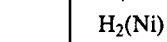
Гликозиды, будучи ацетальми, подвергаются гидролизу в водной кислоте с образованием циклических полуацеталей (I и II), которые затем подвергаются мутаротации.

**№ 11-39**



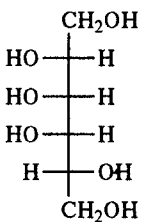
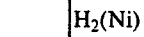


D-галактоза (B)

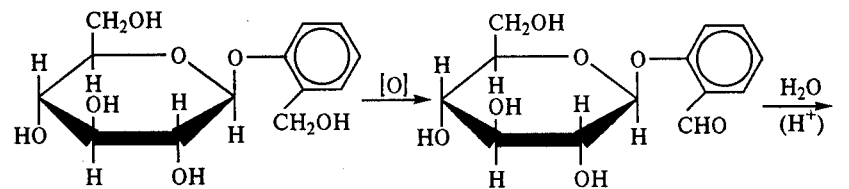


различные спирты

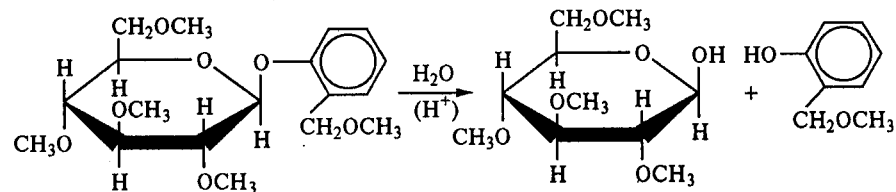
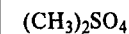
D-галактоза (B)



**№ 11-40.** Образование дисахаридов из моносахаридов можно представить как превращение полуацетальной функции в ацетальную (гликозиды) за счет соединения гликозидного гидроксила одной молекулы сахара с гидроксильной группой молекулы другого сахара; в результате возникает цепочка соединенных через кислородные атомы остатков сахаров. Если эта простая эфирная связь была получена путем взаимодействия двух полуацетальных гидроксильных групп, то образуются невосстанавливающие биозы. Они не взаимодействуют с реактивами Толленса и Фелинга, поскольку ацетали и гликозиды устойчивы в щелочных растворах и не конвертируются в соединения, содержащие альдегидную группу. Напротив, если дисахарид образован путем реакции гликозидного гидроксила одного сахара с любым гидроксильным (кроме гликозидного) другим сахаром, в полученной молекуле сохраняется полуацетальная функция (т. е. свободный гликозидный гидроксил) второй молекулы. Такие биозы являются восстанавливающими (т. е. окисляются реактивами Толленса и Фелинга); они образуют  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеры и аль-форму.

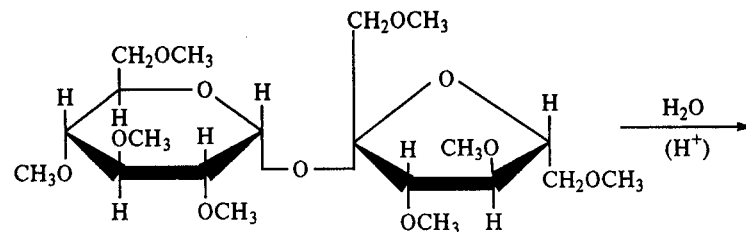
**№ 11-53**

салицин

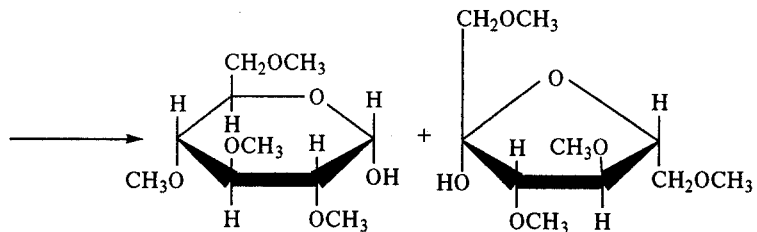


пентаметилсалицин

2, 3, 4, 5-тетра-O-метил-D-глюкоза

**№ 11-54**

октаметилсахароза



№ 11-55. При гидролизе хитобиозы образуется смесь уксусной кислоты и D-глюкозамина.

№ 11-56. В результате кислотного гидролиза генцианозы выделяют β,D-глюкопиранозу, α,D-глюкопиранозу и β,D-фруктофуранозу.

№ 11-57. Кислотный гидролиз мелецитозы приводит к образованию α,D-глюкопиранозы, β,D-фруктофуранозы, β,L-галактопиранозы.

№ 11-58. Расщепление амигдалина дает β,D-глюкопиранозу, бензальдегид и HCN.

№ 11-59. Крахмал дает синее окрашивание с иодом, глюкоза — реакции серебряного зеркала и с жидкостью Фелинга; сахароза таких реакций не дает.

№ 11-60. Восстанавливающие олигосахариды — целлобиоза, ксиллобиоза, мелибиоза; невосстанавливающие олигосахариды — трегалоза, стахиоза (раффиноза, сахароза). Восстанавливающие олигосахариды имеют свободный гликозидный гидроксил в молекуле, невосстанавливающие его не содержат.

№ 11-61. Реактив Толленса дает положительную реакцию с D-глюкозой, но не дает реакции с D-сорбитом.

№ 11-62. D-Глюконовая кислота имеет кислую среду водного раствора, что можно показать изменением окраски индикатора (например, лакмуса); D-сорбит имеет нейтральный водный раствор.

№ 11-63. D-Глюкоза окисляется бромной водой: оранжевая окраска бромной воды исчезает. D-Фруктоза не окисляется бромной водой, так как не содержит альдегидной группы. Вещества просто различить поляриметрически: глюкоза имеет (+)-вращение, фруктоза — (–)-вращение. Реактивом Толленса нельзя различить D-глюкозу и D-фруктозу из-за эпимеризации последней в щелочной среде.

№ 11-64. Окисление азотной кислотой в случае D-глюкозы приводит к оптически активной дикарбоновой кислоте, в случае D-галактозы — к оптически неактивной дикарбоновой кислоте.

№ 11-65. Мальтоза дает реакции с реактивами Толленса и Фе-

линга (восстанавливающий дисахарид), а сахароза — нет (невосстанавливающий дисахарид).

№ 11-66. Мальтоза дает реакцию серебряного зеркала, мальтобионовая кислота — нет.

№ 11-67. Метил-β,D-глюкопиранозид не дает реакции с реактивом Толленса; 2,3,4,6-тетра-О-метил-β,D-глюкопираноза — дает.

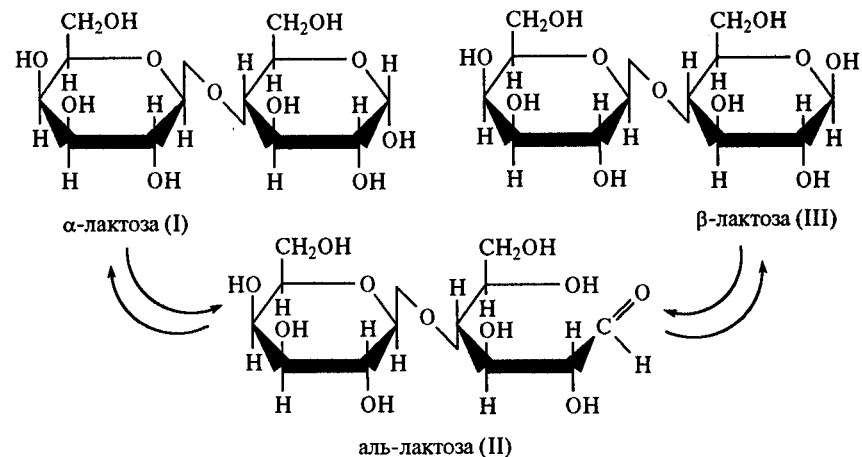
№ 11-68. Метил-α,D-рибофуранозид реагирует с HIO<sub>4</sub>, так как содержит OH-группы у соседних углеродных атомов. Метил-2-дезоксид-α,D-рибофуранозид с HIO<sub>4</sub> не реагирует.

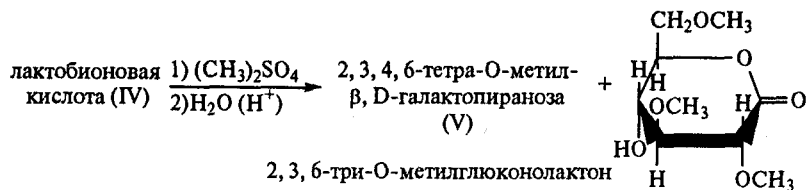
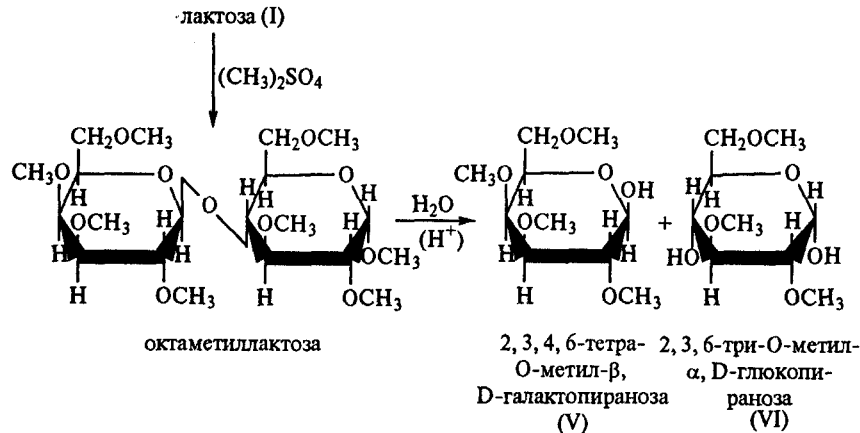
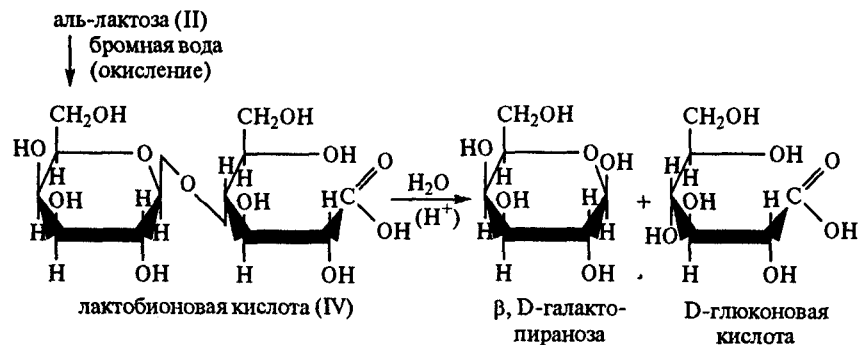
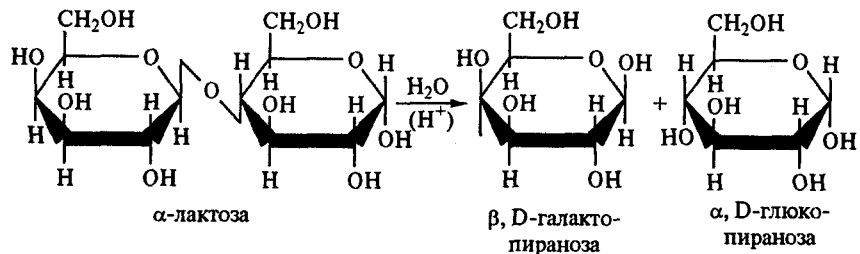
№ 11-69. 1. Молекулярная формула и результаты кислотного гидролиза показывают, что лактоза — дисахарид, состоящий из D-глюкозы и D-галактозы. Тот факт, что лактоза гидролизует β-галактозидазой, показывает, что галактоза присутствует в виде β-гликозида.

2. То, что лактоза является восстанавливающим сахаром, образует озон и подвергается мутаротации, показывает, что одно из колец (предположительно кольцо D-глюкозы) присутствует в полуацетальной форме, которая в результате кольчато-цепной таутомерии находится в равновесии со структурой, содержащей альдегидную группу.

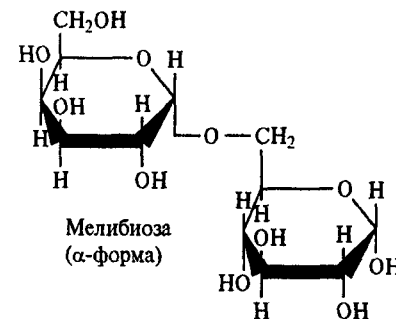
3. Результаты реакций доказывают, что в лактозе остаток D-глюкозы присутствует как циклический полуацеталь, а остаток D-галактозы — как циклический гликозид.

4. Метилирование и гидролиз полученных производных лактозы подтверждают выводы, сделанные выше, и указывают на то, что оба моносахарида находятся в пиранозных формах и соединены между собой 1,4-связью.





№ 11-70. 1. То, что мелибиоза является восстанавливающим сахаром, подвергается мутаротации и образует озазон, показывает, что один из моносахаридов находится в молекуле в виде циклического полуацетала.

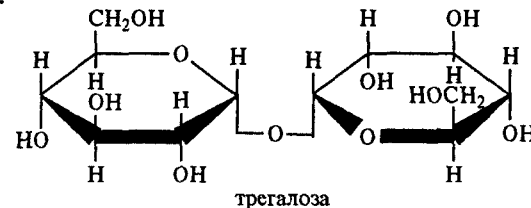


2. То, что кислотный гидролиз дает D-галактозу и D-глюкозу, доказывает, что мелибиоза — дисахарид, состоящий из одного остатка D-галактозы и одного остатка D-глюкозы. То, что мелибиоза гидролизуется  $\alpha$ -галактозидазой, подтверждает то, что мелибиоза —  $\alpha$ ,D-галактозил-D-глюкоза.

3. Окисление мелибиозы до мелибионовой кислоты и последующий гидролиз приводят к D-галактозе и D-глюконовой кислоте. Это свидетельствует о том, что остаток глюкозы представляет собой циклический полуацеталь, а остаток галактозы выполняет функцию гликозида. Метилирование и гидролиз мелибионовой кислоты дает 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-галактозу и 2,3,4,5-тетра-О-метил-D-глюконовую кислоту. В полученном производном галактозы свободная OH-группа при C<sup>5</sup> показывает, что галактоза образует 6-членный цикл; наличие свободной OH-группы при C<sup>6</sup> в производном глюконовой кислоты указывает на место соединения глюкозного кольца с галактозным.

4. Метилирование и гидролиз мелибиозы дают производное глюкозы — 2,3,4-три-О-метил-D-глюкозу со свободными OH-группами при C<sup>5</sup> и C<sup>6</sup>; это показывает, что глюкозный цикл также 6-членный. Таким образом, мелибиоза является 6-О-( $\alpha$ ,D-галактопиранозил)-D-глюкопиранозой.

№ 11-71. 1. Как показывает кислотный гидролиз, трегалоза представляет собой дисахарид, состоящий только из остатков D-глюкозы:

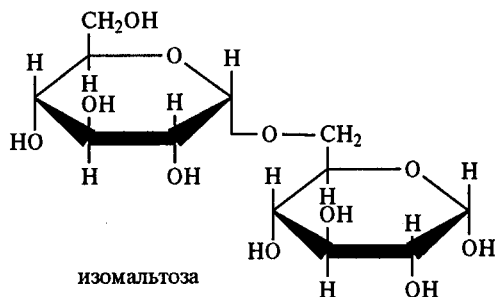


2. Гидролиз трегалозы протекает под действием  $\alpha$ -глюкозидазы, но не происходит в присутствии  $\beta$ -глюкозидазы. Следовательно, циклы связаны между собой  $\alpha$ -гликозидной связью.

3. Трегалоза — невосстанавливающий сахар; не образует фенилозона, не реагирует с бромной водой; это доказывает, что в ней нет полуацетальных групп. Таким образом,  $C^1$  одного остатка D-глюкозы соединен с  $C^1$  другого остатка D-глюкозы с помощью гликозидной связи.

4. Метилирование трегалозы с последующим гидролизом дает только 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-глюкозу. Из этого факта следует, что оба кольца 6-членные.

№ 11-72. 1. Кислотный и ферментативный гидролиз показывает, что изомальтоза имеет два остатка D-глюкозы, соединенных  $\alpha$ -гликозидной связью.



2. Изомальтоза — восстанавливающий сахар, на это указывает то, что один остаток D-глюкозы присутствует в виде циклического полуацетала.

3. Метилирование и последующий гидролиз изомальтобионовой кислоты дают информацию о размере невосстанавливающего цикла и о месте его присоединения с восстанавливающим кольцом. Отсутствие метильной группы при  $C^5$  у образующейся 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-глюкозы доказывает, что невосстанавливающее кольцо присутствует как пиранозид. Наличие свободной OH-группы у 2,3,4,5-тетра-О-метил-D-глюконовой кислоты при  $C^6$  показывает, что невосстанавливающее кольцо присоединено к  $C^6$  восстанавливающего кольца.

4. Метилирование изомальтозы указывает на размер восстанавливающего кольца. То, что образуется 2,3,4-три-О-метил-D-глюкоза, доказывает, что восстанавливающее кольцо также 6-членное; на это указывает свободная OH-группа при  $C^5$ .

№ 11-73. Стахиоза — невосстанавливающий тетрасахарид; состоит из двух остатков D-галактозы (А и В), остатка D-глюкозы (В) и остатка D-фруктозы (Г). Остатки моноз А, В и В связаны  $\alpha$ -1,6 связями:

А + В + В + Г — стахиоза;  
 В + В + Г — раффиноза;  
 В + В — мелибиоза;  
 В + Г — сахароза.

Гидролиз стахиозы и раффинозы  $\alpha$ -галактозидазой дает D-галактопиранозу и сахарозу.

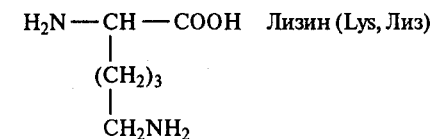
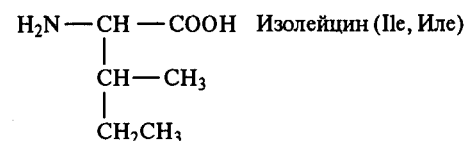
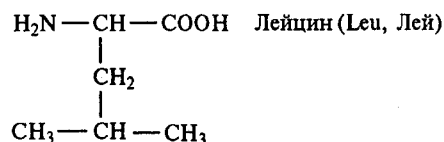
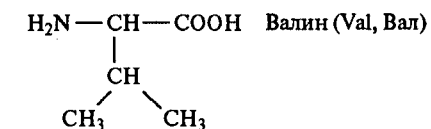
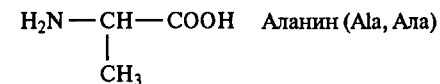
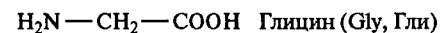
Мелибиоза также расщепляется  $\alpha$ -галактозидазой, при этом образуются  $\alpha$ ,D-галактопираноза и  $\alpha$ ,D-глюкопираноза.

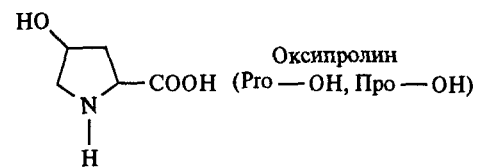
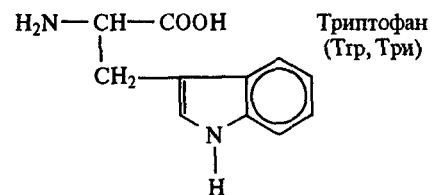
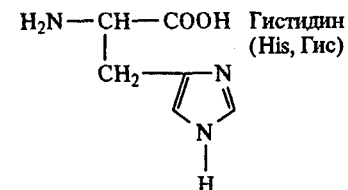
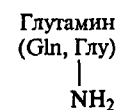
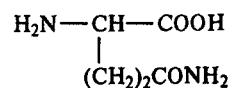
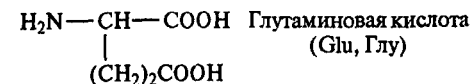
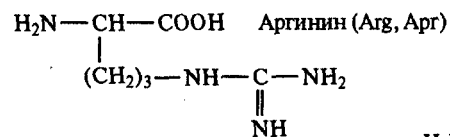
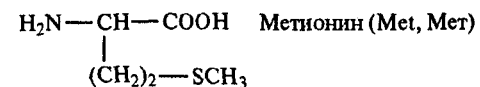
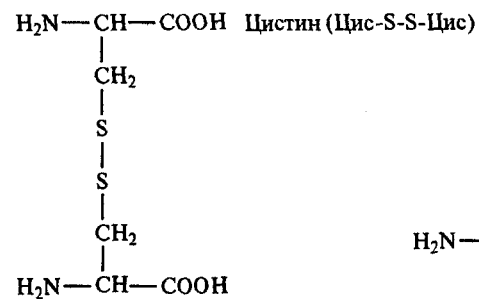
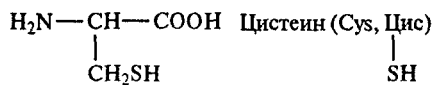
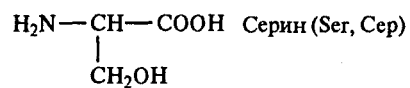
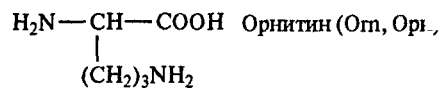
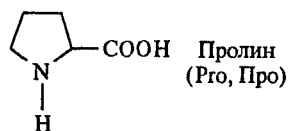
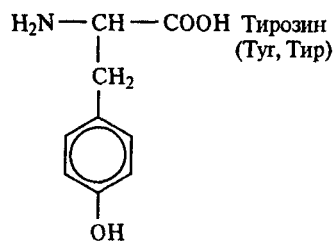
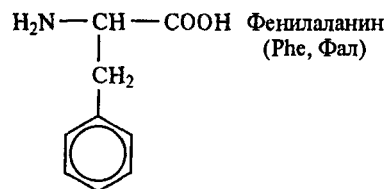
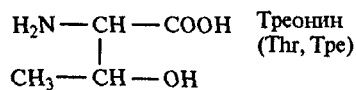
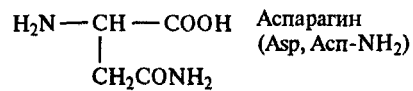
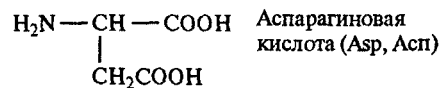
Сахароза гидролизуется инвертазой. Аналогично сахарозе расщепляется раффиноза, образуя мелибиозу и фруктозу.

## АМИНОКИСЛОТЫ И ПЕПТИДЫ

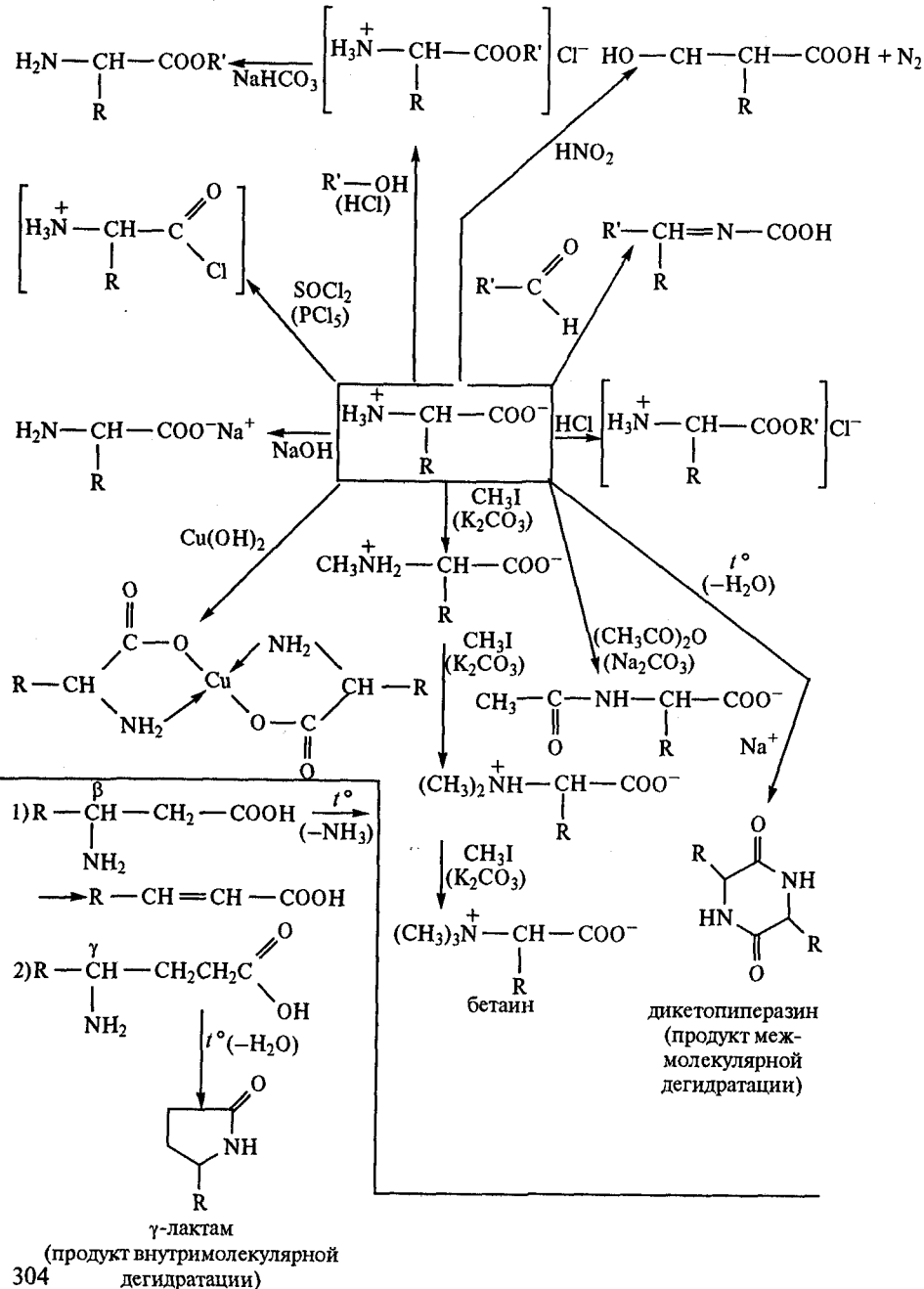
### АМИНОКИСЛОТЫ (№ 12-1 — 12-62)

Важнейшие природные  $\alpha$ -аминокислоты и их обозначения:

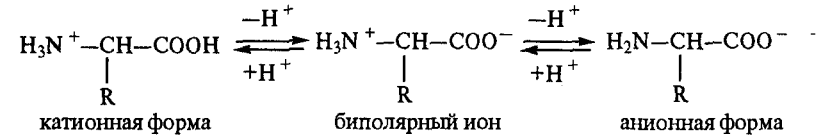




Некоторые реакции α-аминокислот:



№ 12-16. Амфотерность α-аминокислот обусловлена наличием в их молекулах функциональных групп кислотного (COOH) и основного (NH<sub>2</sub>) характера; поэтому α-аминокислоты образуют соли как с щелочами, так и с кислотами. В водном растворе α-аминокислота существует в виде равновесной смеси биполярного иона, катионной и анионной форм. Положение равновесия зависит от pH среды — катионные формы преобладают в сильноокислых средах, анионные — в сильнощелочных.



Полностью протонированная α-аминокислота (катионная форма) с позиций теории Бренстеда является двухосновной кислотой, содержащей две кислотные группы: недиссоциированную карбоксильную группу и протонированную аминогруппу, характеризующиеся соответствующими значениями pK<sub>a1</sub> и pK<sub>a2</sub>. Отдавая один протон, такая двухосновная кислота превращается в слабую одно-

основную — диполярный ион с одной кислотной NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-группой. Депротонирование диполярного иона приводит к получению анионной формы α-аминокислоты — ацилат-иону, являющемуся основанием Бренстеда. Значения pK<sub>a1</sub>, характеризующие кислотные свойства карбоксильной группы α-аминокислот, обычно лежат в интервале от 1 до 3; значения pK<sub>a2</sub>, характеризующие кислотность аммониевой группы, — от 9 до 10. Положение равновесия, т. е. соотношение различных форм α-аминокислоты, в водном растворе при определенных значениях pH существенно зависит от R, главным образом от наличия в нем ионогенных групп, играющих роль дополнительных кислотных и основных центров. Значение pH, при котором концентрация диполярных ионов максимальна, а минимальные концентрации катионных и анионных форм α-аминокислоты равны, называется *изоэлектрической точкой* (pI).

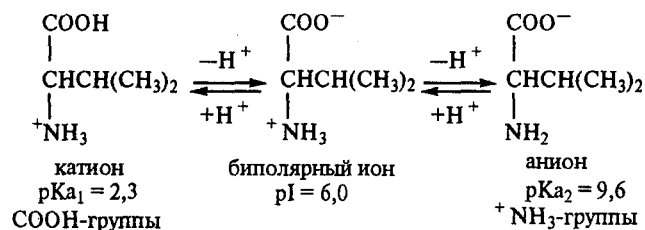
$$pI = 1/2 \cdot (pK_{a_n} + pK_{a_{n+1}}),$$

где n — максимальное число положительных зарядов в полностью протонированной α-аминокислоте.

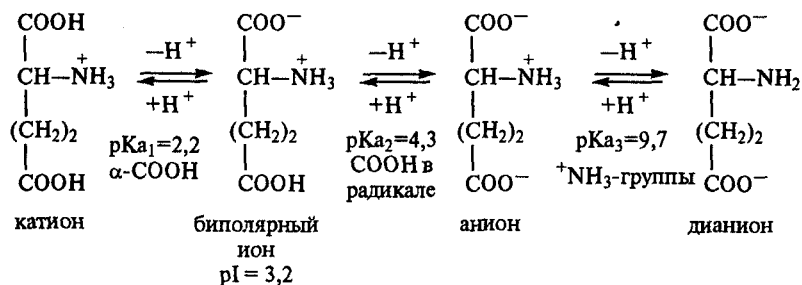
В изоэлектрической точке суммарный заряд молекулы α-аминокислоты равен нулю. Биполярные ионы не перемещаются в электрическом поле. При значениях pH ниже pI катион α-аминокислоты (аммониевая форма) движется к катоду; при pH выше, чем pI, ацилат-ион аминокислоты перемещается к аноду. На этом основано разделение α-аминокислот *методом электрофореза*.

Нейтральные α-аминокислоты имеют pI несколько ниже 7,0

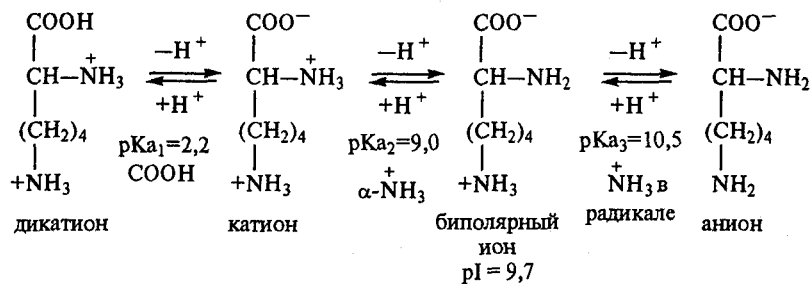
(5,5—6,3) вследствие большей способности к ионизации карбоксильной группы под влиянием  $-I_{эфф}$   $NH_3^+$ -группы.



**Кислые  $\alpha$ -аминокислоты**, имеющие в радикале дополнительную карбоксильную группу, в сильнокислой среде находятся в полностью протонированной форме. Они являются трехосновными кислотами (по Бренстеду), характеризующимися тремя значениями  $pK_a$ , как это видно на примере глутаминовой кислоты ( $pI = 3,2$ ):

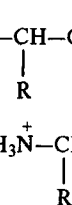


**Основные  $\alpha$ -аминокислоты** имеют изоэлектрическую точку выше  $pH 7$ . В сильнокислой среде они также представляют собой трехосновные кислоты, этапы ионизации которых показаны на примере лизина:



Кисотно-основные свойства  $\alpha$ -аминокислот обуславливают их разделение и идентификацию методом ионообменной хроматографии.

№ 12-17. См. № 12-16: а)  $NH_2 > COO^-$ , протон переходит к  $NH_2$  с образованием  $H_3N^+-CH-COO^-$ ; б)  $COOH > NH_3^+$ ;  $COOH$  дает

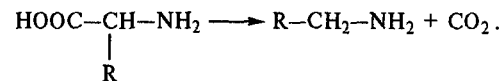


протон для образования  $H_3N^+-CH-COO^-$ ; в) глицин (близко к нейтральной;  $pI = 6,0$ ), метиловый эфир глицина (щелочная;  $pH = 10$ ),

хлоридрат глицина (кислая;  $pH 2$ ), хлоридрат метилового эфира глицина (слабокислая;  $pH 5-6$ ).

№ 12-18. Сульфаниловая кислота (п-аминобензойная кислота) как сильная сульфокислота дает с  $NaOH$  соли по сульфогруппе. Она не реагирует с кислотами, так как  $NH_2$ -группа лишена основных свойств из-за большого  $+M_{эфф}$  пары р-электронов азота с бензольным кольцом, усиленным влиянием электроноакцепторной сульфогруппы, находящейся в п-положении.

№ 12-19. Декарбоксилирование карбоновых кислот протекает легко в том случае, если при  $\alpha$ -углеродном атоме имеется электроноакцепторный заместитель ( $-NO_2$ ,  $-CCl_3$ ,  $-COOH$ ,  $-COR$  и т. д.), поляризующий связь  $C-COOH$ . В  $\alpha$ -аминокислотах такой группировкой служит  $NH_3^+$ -группа. Декарбоксилирование  $\alpha$ -аминокислот — путь образования биогенных аминов. В живом организме этот процесс проходит под действием декарбоксилазы и пиридоксальфосфата:



В лабораторных условиях эту реакцию осуществляют при нагревании  $\alpha$ -аминокислоты в присутствии поглотителей углекислого газа, таких, как гидроксид бария.

№ 12-20. Хлористоводородная соль образуется по первичной аминогруппе, так как в отличие от имеющейся в молекуле сарколизина третичной аминогруппы на нее не оказывает влияние сопряжение с бензольным кольцом и она пространственно более доступна для атаки  $HCl$ . В реакцию с сарколизинном максимально может вступить 4 моль  $NaOH$ :

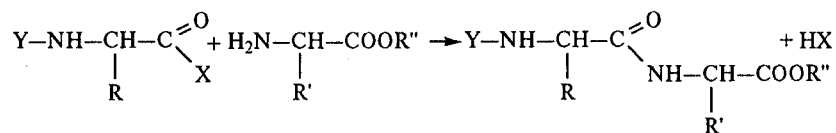




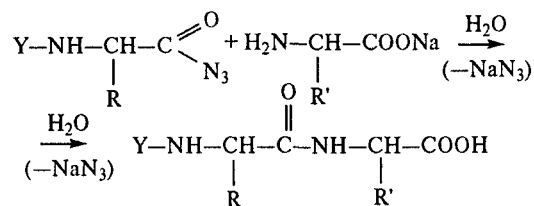


Синтез пептидов заключается в создании пептидной связи между COOH-группой одной аминокислоты и NH<sub>2</sub>-группой другой аминокислоты. В соответствии с этим различают карбоксильную и аминную компоненты пептидного синтеза. Удлинение пептидной цепи проводят последовательно, присоединяя поочередно по одной аминокислоте. При проведении целенаправленного синтеза пептидов необходима временная защита функциональных групп, не участвующих в образовании пептидной связи, а также активация одной из компонент пептидного синтеза. После окончания синтеза защитные группы удаляют.

Образование пептидных связей происходит в реакции между N-защищенной (с защищенной аминогруппой) аминокислотой или ее функциональным производным и аминокислотой в виде соли или сложного эфира (O-защищенная аминокислота):



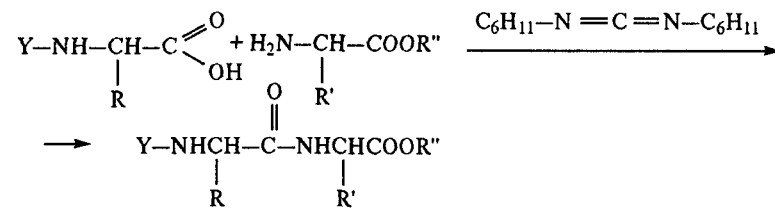
N-защищенная группа обычно\* бывает алкоксикарбонильной [Y=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OCO-, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COCO-], такие соединения получают при взаимодействии аминокислоты с хлоругольными эфирами R-OSOC<sub>l</sub>. Для реакции образования пептидной связи N-защищенную аминокислоту часто активируют, превращая в хлорангидрид (X = Cl), активированный эфир (например, п-нитрофениловый, X = -O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub>-п) или азид (X = N<sub>3</sub>). Азидный метод удобен тем, что реакцию можно проводить в водном растворе с солью аминокислоты:



\* Для этой цели используют также введение ацильных групп: формильной (H-CO-), трифторацетильной (CF<sub>3</sub>CO-), п-толуолсульфонильной (тозилъной)

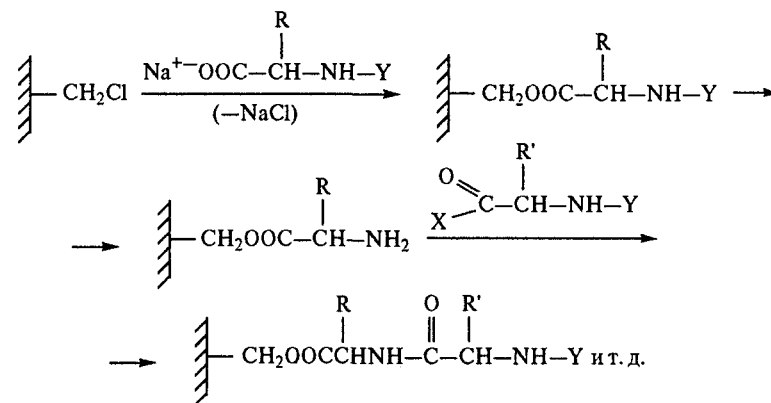


Реакцию N-защищенных аминокислот с O-защищенными осуществляют прямо в присутствии специальных реагентов — карбодиимидов:



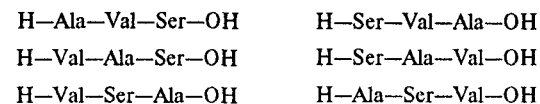
Снятие защитных групп часто связано со значительными трудностями. Необходимы специфические реагенты и методы. Снятие третбутилоксикарбонильной и бензилоксикарбонильной групп осуществляют в мягких условиях — гидролиз в прис. CF<sub>3</sub>COOH. Тритильную защиту снимают гидрированием.

Перспективным является твердофазный синтез пептидов (метод Меррифилда). При этом методе наращивание пептидной цепочки происходит на поверхности полимера, содержащего активные группы (CH<sub>2</sub>Cl, CH<sub>2</sub>OH). N-защищенная аминокислота «привязывается» к нему сложноэфирной связью. Следуют отщепление защитной группы, образование пептидной связи с другой молекулой N-защищенной аминокислоты, отщепление защитной группы и т. д.



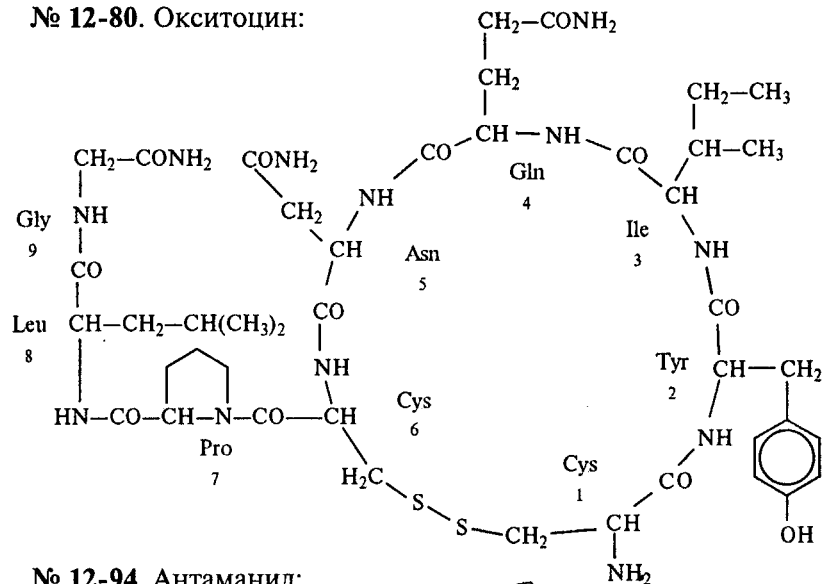
После наращивания цепи достаточной длины полипептид отщепляют от носителя действием смеси (HBr + CF<sub>3</sub>COOH).

№ 12-63

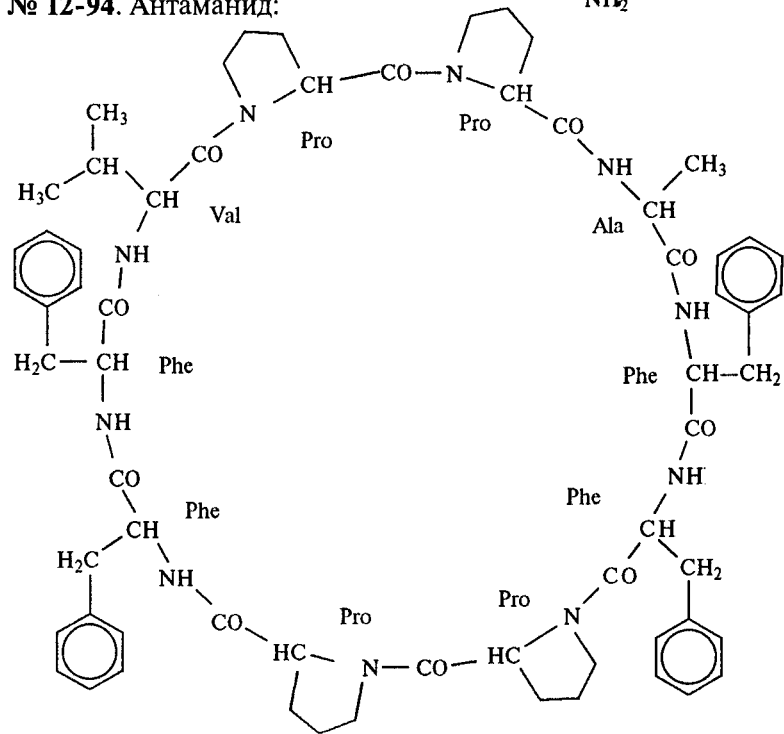




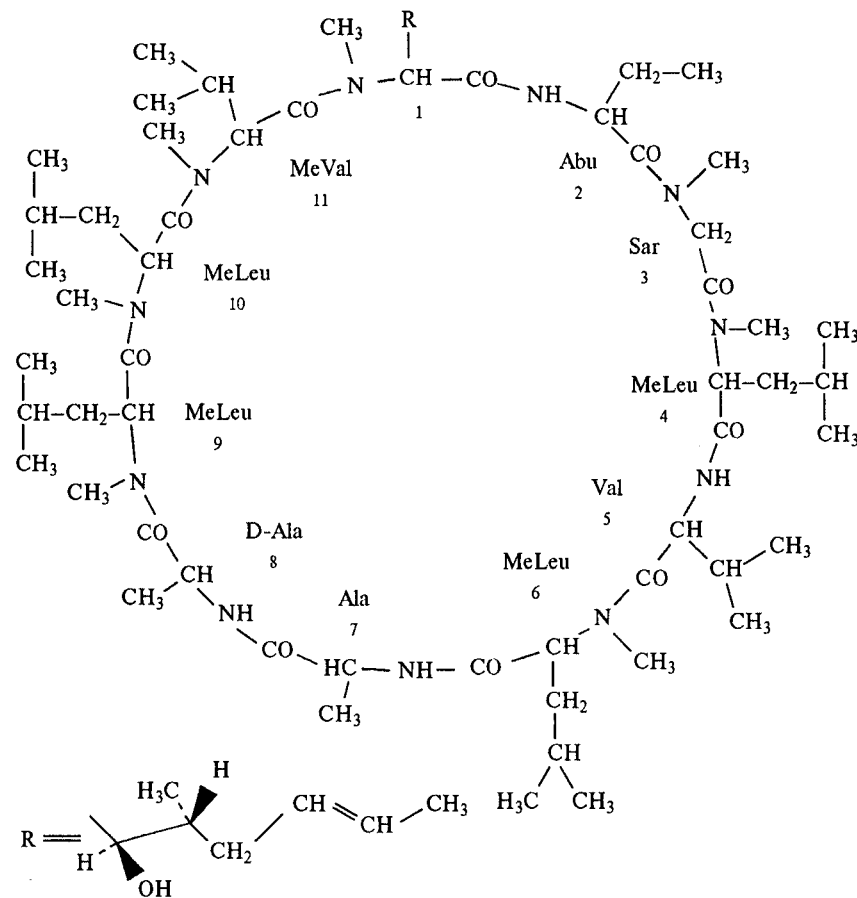
№ 12-80. Окситоцин:



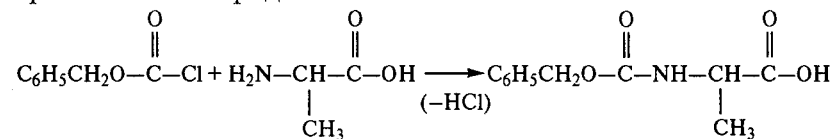
№ 12-94. Антаманид:



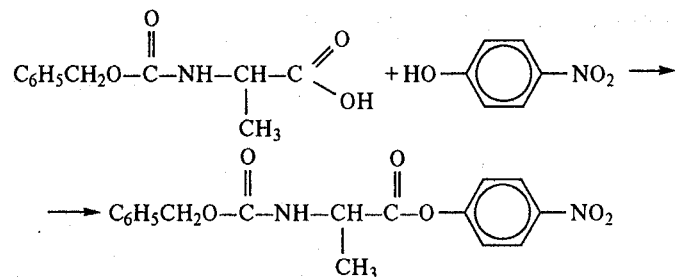
№ 12-95. Антибиотик циклоспорин А, продуцируемый микроорганизмом *Trichoderma polysporum*, обладает выраженными иммунодепрессивными свойствами. Его строение установлено в 1976 г. на основе химических методов и рентгеноструктурного анализа; в конформационном отношении этот циклоундекапептид аналогичен грамицидину S.



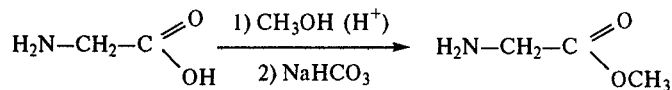
№ 12-96. Схема синтеза дипептида  $\text{H-Ala-Gly-OH}$ :  
 1-й этап — защита аминогруппы  $\alpha$ -аланина ацилированием карбобензоксихлоридом



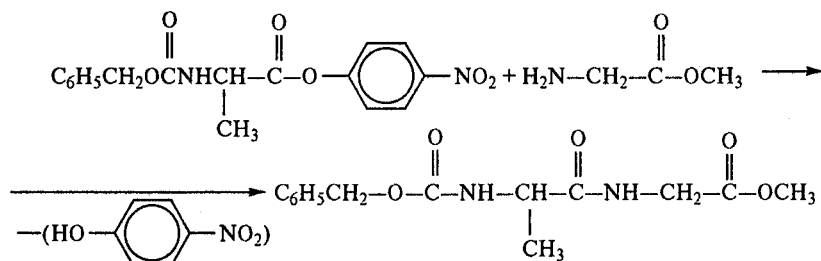
2-й этап — активирование карбоксильной группы N-защищенного α-аланина, например, переводом его в п-нитрофениловый эфир



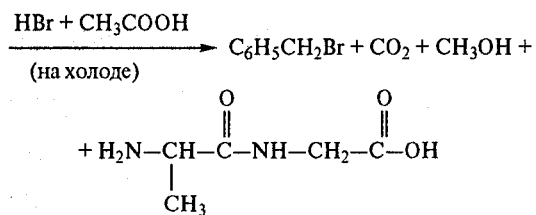
3-й этап — блокирование карбоксильной группы глицина переводом ее в метиловый эфир



4-й этап — синтез защищенного по обоим концам дипептида взаимодействием п-нитрофенилового эфира N-карбобензоокси-α-аланина с метиловым эфиром глицина

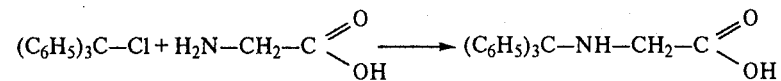


5-й этап — снятие защит (например, гидролизом в относительно мягких условиях, не допускающих разрушения пептидной связи дипептида)

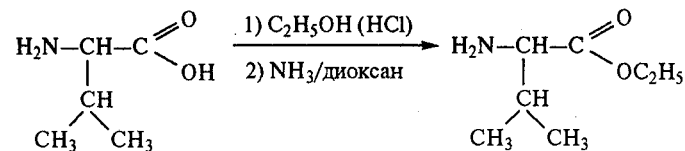


№ 12-97. Карбодиимидный метод синтеза дипептида, не требующий активации карбоксильной группы N-защищенной аминокислоты:

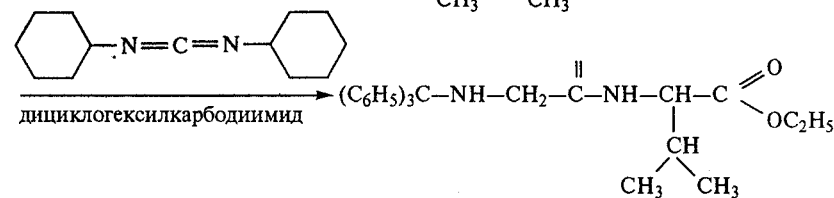
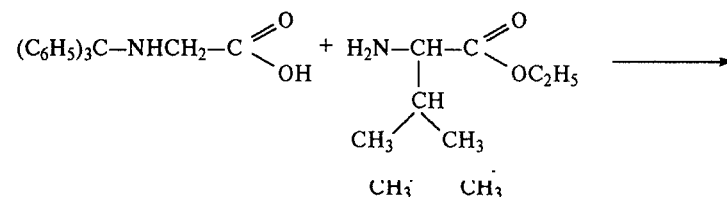
1-й этап — защита аминогруппы глицина алкилированием трифенилхлорметаном (третичная защита)



2 этап — синтез этилового эфира валина

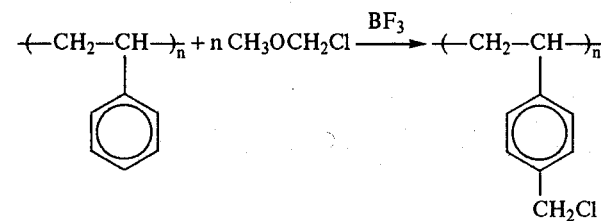


3-й этап — получение дипептида, защищенного с обоих концов

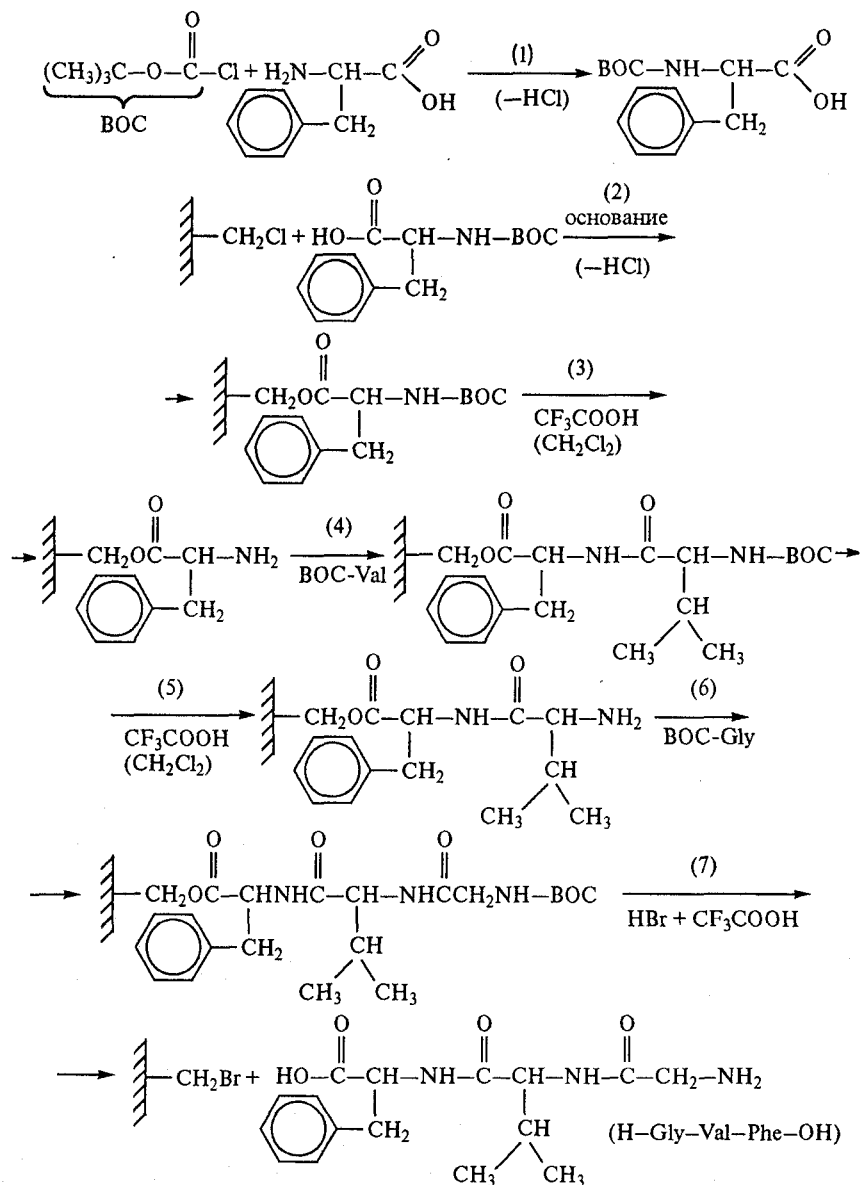


4-й этап — третичную защиту снимают гидрированием.

№ 12-98. Применяют твердофазный синтез Меррифильда. Для этого обычно используют полимерный носитель, получаемый обработкой полистирола метил(хлорметиловым)эфиром:

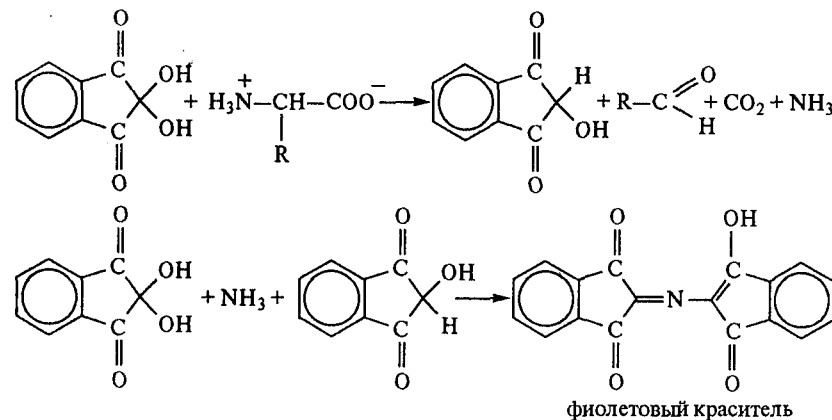


Синтез H—Gly—Val—Phe—OH проводят в несколько стадий:  
 1-й этап — получение ВОС-защищенного фенилаланина



2-й этап — «привязывание» ВОС-фенилаланина к хлорметилованному полистиролу;  
 3-й этап — промывание водой и удаление защитной группы;  
 4-й этап — промывание водой и добавление ВОС-валина (см. 1-й этап);  
 5-й этап — промывание водой и снятие защитной группы;  
 6-й этап — промывание водой и добавление ВОС-глицина (см. 1-й этап);  
 7-й этап — удаление ВОС-группы, промывание водой и снятие пептида с полимера.

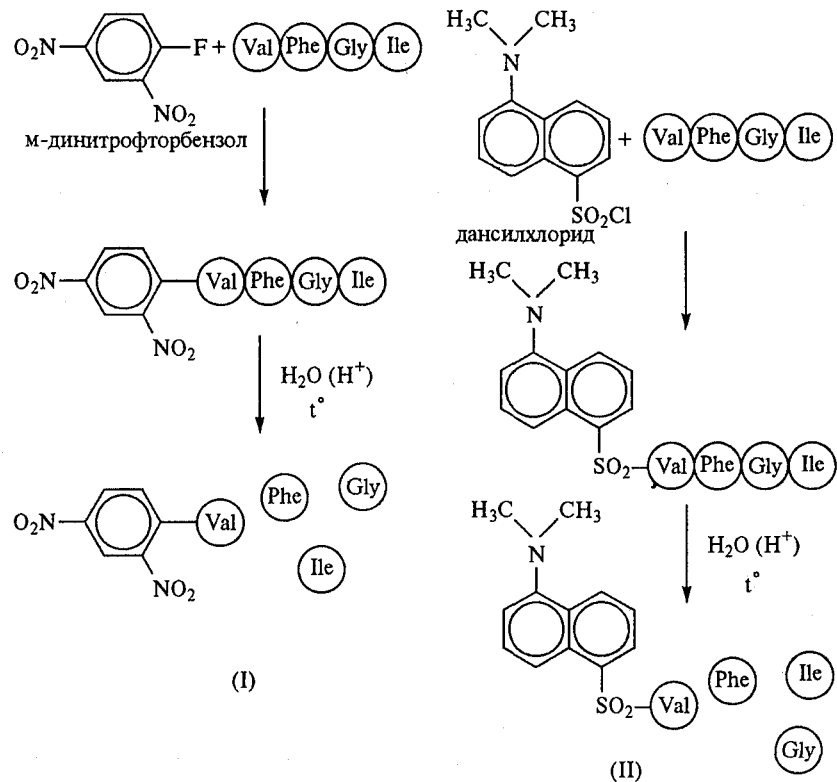
№ 12-101. Свободные α-аминокислоты обнаруживают реакцией с нингидрином. Продукт нингидринной реакции имеет фиолетовый цвет, что используется для визуальной идентификации аминокислот на хроматограммах (на бумаге, в тонком слое), а также при спектрофотометрическом определении на аминокислотных анализаторах (продукт поглощает свет в области 550—570 нм).



Для обнаружения пептидных связей в пептидах и белках служит биуретовая реакция (образование фиолетового комплексного соединения с гидроксидом меди), в которую вступают все пептиды и белки, содержащие по крайней мере две такие связи. Для обнаружения ароматических и гетероциклических α-аминокислот используют ксантопротеиновую реакцию (реакция на Phe, Tyr, His, Trp): при действии концентрированной азотной кислоты образуется оранжевое окрашивание. Серосодержащие аминокислоты (Met, Cys) идентифицируют по образованию черного осадка сульфида свинца в результате нагревания раствора белка с ацетатом свинца. Триптофан обнаруживают при помощи реакции с п-диметиламинобензальдегидом в среде серной кислоты по появляющемуся красно-фиолетовому окрашиванию — *p. Эрлиха*.

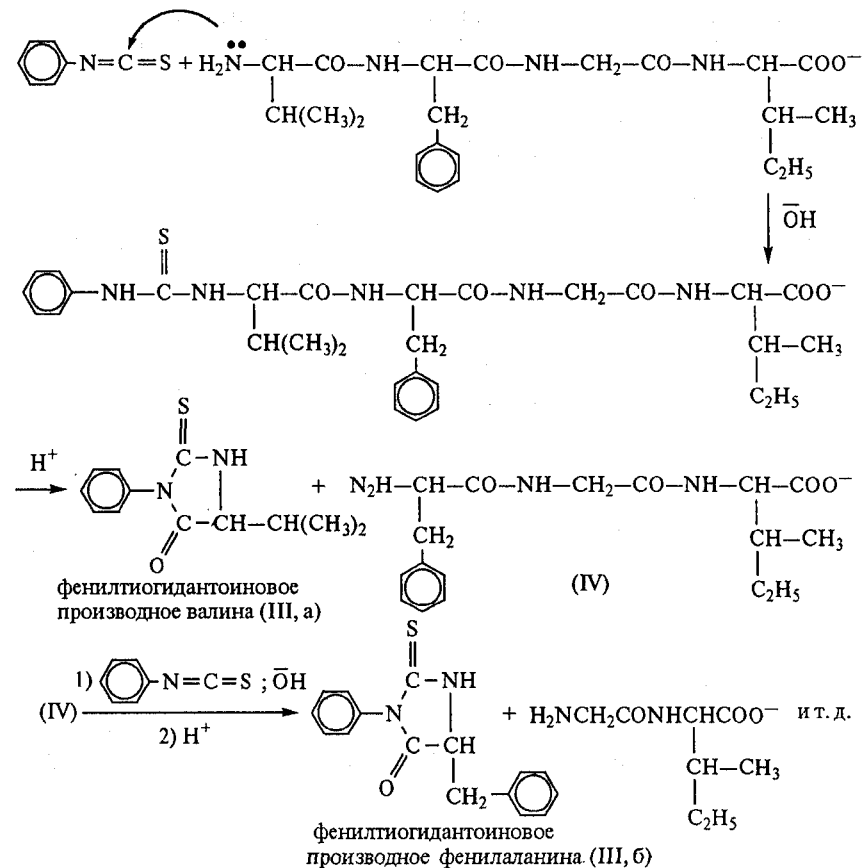
Пентапептид H—Gly—Phe—Val—Tyr—Met—OH дает биуретовую, ксантопротеиновую и сульфгидрильную реакции.

№ 12-102. Для определения N-концевых аминокислотных остатков удобно использовать образование динитрофенильных (I) и дансильных (II) производных по схеме



Соединения (I) и (II) сильно отличаются по свойствам от свободных  $\alpha$ -аминокислот; их можно легко отделить и идентифицировать путем сравнения с данными справочников.

Удобным методом определения последовательности  $\alpha$ -аминокислот является метод деградации полипептидной цепи с помощью фенилизотиоцианата — *методом Эдмана*. Он позволяет по очереди отщеплять N-концевые аминокислотные остатки в виде фенилтиогидантоинов и в таком виде их идентифицировать.



S-концевую аминокислоту определяют *методом Акабори*: при нагревании пептида с гидразином при температуре 110 °С пептидные связи гидролизуются с образованием гидразидов аминокислот. S-Концевая аминокислота остается в свободном виде и может быть выделена из реакционной смеси и идентифицирована.

№ 12-103. При обработке пептида 2,4-динитрофторбензолом реагент образует производное с пролином. Следовательно, пролин — N-концевая аминокислота. Учитывая это и результаты полного и частичного гидролизом, можно установить порядок аминокислотных остатков в исходном гексапептиде:



Учебное издание

**Янковский Сергей Аркадьевич**  
**Данилова Нина Степановна**

**ЗАДАЧИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие для вузов

Художественный редактор *Н. Л. Минаева*  
Технический редактор *Т. Я. Белобородова*  
Корректор *Л. А. Котова*

Лицензия № 010159 от 06.03.97 г.

Сдано в набор 27.12.1999. Подписано  
в печать 26.10.2000. Формат 60 × 88<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная № 1. Гарнитура Ньютон.  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 20,09.  
Усл. кр.-отг. 20,09. Уч.-изд. л. 23,07.  
Изд. № 058. Тираж 2000 экз.  
Заказ 2185. «С» № 086.

Федеральное государственное ордена  
Трудового Красного Знамени  
унитарное предприятие «Издательство  
«Колос»,  
107807, ГСП-6, Москва, Б-78, Садовая-  
Спасская, 18

Типография ОАО «Внешторгиздат»,  
127576, Илимская, 7

ISBN 5-10-003506-4



9 785100 035060