В. М. АЛЬБИЦКАЯ,
В. И. СЕРКОВА

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИЗДАНИЕ 3-е,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Под редакцией чл.-кор. АН
А. А. ПЕТРОВА

Допущено Министерством высшего
и среднего специального
образования
в качестве учебного пособия
для студентов химико-технологических
специальностей вузов

МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА»
1983

ББК 24.2
А56
УДК 547

Рецензент: докт. хим. наук Ю. С. Шабаров
(кафедра органической химии химического факультета МГУ)

Альбицкая В. М., Серкова В. И.

А56 Задачи и упражнения по органической химии: Учеб. пособие для вузов. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1983. — 207 с., ил.

45 к.

Пособие охватывает все основные разделы курса органической химии. По каждому разделу приводятся задачи и упражнения по изомерии, номенклатуре, синтезу, даны подробные методические указания по решению основных типов задач.

В третьем издании (2-е вышло в 1973 г.) увеличено число задач на электронное строение органических соединений, на определение строения веществ с помощью ИК и ПМР спектроскопии.

Предназначается для студентов химико-технологических специальностей вузов.

$\text{А}\ \frac{1803000000-141}{001(01)-83}\ 64-83$

ББК 24.2
547

© Издательство «Высшая школа», 1973

© Издательство «Высшая школа», 1983, с изменениями

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник задач и упражнений по органической химии предназначен для семинарских занятий и самостоятельной работы студентов химических факультетов технологических институтов. Он составлен в соответствии с программой по курсу органической химии и на основе материалов, используемых при изучении органической химии в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета. Третье издание сборника значительно переработано и дополнено.

В начале сборника приведены некоторые методические указания, которые могут быть полезны при самостоятельной работе.

Все задачи и упражнения разделены на две части. Первая охватывает соединения жирного ряда, вторая — циклические соединения. В каждый раздел включены упражнения по изомерии и номенклатуре органических соединений, определению строения, задачи по синтезу заданного вещества и др.

Многие задачи носят комплексный характер, т. е. охватывают способы получения, химические свойства, механизмы реакций и применение современных инструментальных методов анализа и исследования органических веществ, что должно способствовать развитию у студентов представлений о генетических и иных связях между отдельными классами органических соединений.

В конце каждой части даны задачи на повторение. Наиболее сложные задачи отмечены звездочкой и в конце сборника приведены ответы или решения этих задач.

В сборнике имеется глава «Номенклатура органических соединений», в которой приведены в сокращенном виде правила современной систематической номенклатуры органических соединений, предложенные Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), основное внимание при этом уделено номенклатуре заместительного типа.

В пособии используется систематическая номенклатура, но иногда применяются в задачах тривиальные названия, допускаемые правилами ИЮПАК, и названия по «рациональной» номенклатуре, которые широко использовались в русской химической литературе.

Все замечания, направленные на улучшение содержания настоящего сборника, будут приняты с благодарностью.

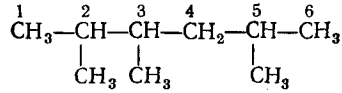
Авторы

I. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

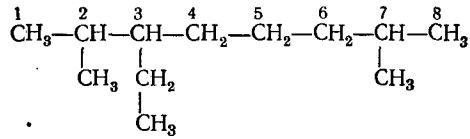
Ациклические углеводороды

1. Первые четыре представителя ряда насыщенных углеводородов (алканов) имеют названия: метан, этан, пропан, бутан. Названия последующих углеводородов образуются из основы греческих числительных и окончания *-ан*, например: C_5H_{12} — пентан, C_6H_{14} — гексан, $C_{10}H_{22}$ — декан и т. д. Такие углеводороды называют нормальными или неразветвленными.

Разветвленные насыщенные углеводороды называют по имеющейся в формуле углеводорода самой длинной нормальной цепи, добавляя в качестве приставки название боковой цепи. Самую длинную нормальную цепь нумеруют, причем направление нумерации выбирают так, чтобы цифры, указывающие положения боковых цепей, были наименьшими:

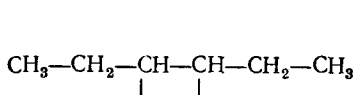


2, 3, 5-триметилгексан
(но не 2, 4, 5-триметилгексан)

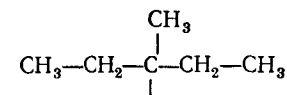


2, 7-диметил-3-этилоктан
(но не 2,7-диметил-6-этилоктан)

Наличие нескольких одинаковых радикалов обозначается соответствующей умножающей приставкой: *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-* и т. д.

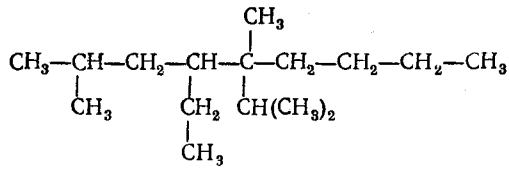


3, 4-диметилгексан



3, 3-диметилпентан

Если в алкане имеется несколько боковых цепей, то в названии их перечисляют в алфавитном порядке. Приставки *ди-*, *три-* и т. д. при определении алфавитного порядка во внимание не принимаются



5-изопропил-2,5-диметил-4-этилнонан

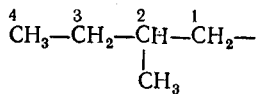
Для некоторых углеводородов сохраняются их несистематические названия:

изобутан	$(CH_3)_2CH—CH_3$
изопентан	$(CH_3)_2CH—CH_2—CH_3$
неопентан	$(CH_3)_4C$
изогексан	$(CH_3)_2CH—CH_2—CH_2—CH_3$

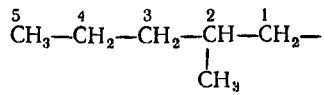
Если из молекулы нормального насыщенного углеводорода удалить водород от конечного углеродного атома, то получают углеводородные остатки, или радикалы*, нормального строения. Радикал называют, заменяя окончание *-ан* в названии углеводорода на *-ил*:

метил	$CH_3—$
этил	$CH_3—CH_2—$
пропил	$CH_3—CH_2—CH_2—$
бутил	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—$
пентил**	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—$ и т. д.

Названия более сложных радикалов образуют от названия неразветвленного радикала, соответствующего самой длинной цепи, и названия радикала, стоящего в боковой цепи. Нумерацию длинной цепи начинают от углеродного атома со свободной валентностью:



2-метилбутил



2-метилпентил

Для некоторых одновалентных радикалов сохраняются следующие несистематические названия:

изопропил	$(CH_3)_2CH—$
изобутил	$(CH_3)_2CH—CH_2—$
втор-бутил	$CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle|}{CH}—CH_3$
трет-бутил	$(CH_3)_3C—$
изопентил	$(CH_3)_2CH—CH_2—CH_2—$

* Следует различать радикал — остаток углеводорода и радикал — частицу с неспаренным электроном.

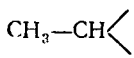
** Тривиальное название — *амил*.

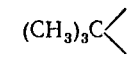
трет-пентил $CH_3—CH_2—C(CH_3)_2—$

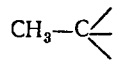
неопентил $(CH_3)_3C—CH_2—$

изогексил $(CH_3)_2CH—CH_2—CH_2—CH_2—$

Двухвалентные и трехвалентные радикалы образуют из одновалентных радикалов отнятием одного или двух водородных атомов от атома углерода со свободной валентностью. Называют двухвалентные и трехвалентные радикалы, добавляя к названию одновалентного радикала окончания *-иден* или *-идин*:


этилиден


изопропилиден


этилидин

Для радикала сохраняется название метилен, для радикала метин.

Двухвалентные радикалы, образованные отнятием двух атомов водорода от каждого из двух конечных атомов углерода нормальных алканов, имеют названия:

этилен $—CH_2—CH_2—$

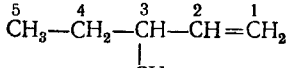
триметилен $—CH_2—CH_2—CH_2—$

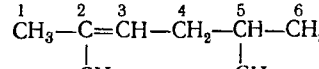
тетраметилен $—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—$

пентаметилен $—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—$

Радикал $CH_3—\underset{|}{CH}—CH_2—$ сохраняет название пропилен.

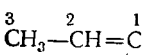
2. Названия ненасыщенных углеводородов с одной двойной связью (алкенов) образуют, заменяя окончание *-ан* в названии соответствующего алкана на *-ен*. Выбирают самую длинную нормальную углеродную цепь, содержащую двойную связь, и нумеруют ее так, чтобы положению двойной связи соответствовал наименьший порядковый номер:

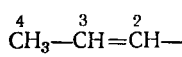

3-метил-1-пентен

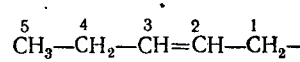

2,5-диметил-2-гексен

Для углеводорода $CH_2=CH_2$ сохраняется несистематическое название этилен.

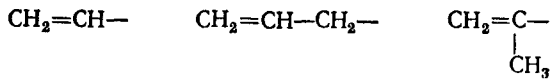
Одновалентные радикалы, образованные из алкенов, имеют окончание *-енил*:


1-пропенил


2-бутенил


2-пентенил

Для некоторых радикалов, как исключение, сохраняются несистематические названия:



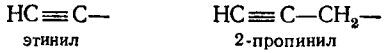
винил аллил изопропенил

3. Названия ненасыщенных углеводородов с одной тройной связью (алкинов) образуют из названия соответствующих алканов, заменяя окончание *-ан* на *-ин*. Главную цепь нумеруют так, чтобы положению тройной связи соответствовали наименьшие номера:

1-пентин 4-метил-1-пентин

Для $CH{\equiv}CH$ сохраняется название ацетилен.

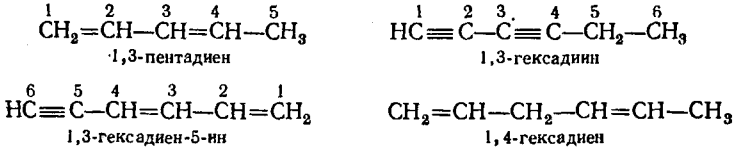
Одновалентные радикалы, образованные из алкинов, имеют окончание *-инил*:



этинил 2-пропинил

4. Ненасыщенные ациклические углеводороды с двумя, тремя или более двойными связями получают окончания *-диен*, *-триен* и т. д.

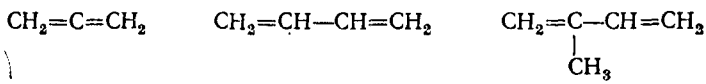
Углеводороды с двумя, тремя или более тройными связями получают окончания *-диин*, *-триин* и т. д. Углеводороды, имеющие как двойные, так и тройные связи, получают окончания *-енин*, *-диенин* и т. д.:



1,3-пентадиен 1,3-гексадиин

1,3-гексадиен-5-ин 1,4-гексадиен

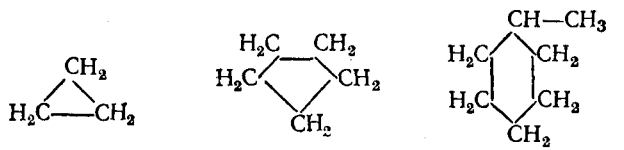
Сохраняются следующие несистематические названия:



аллен дивинил изопрен

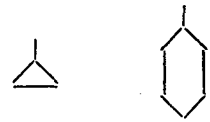
Карбоциклические углеводороды

5. Насыщенные углеводороды с карбоциклическими кольцами (циклоалканы) называют, добавляя приставку *цикло-* к названию соответствующего нормального алкана:



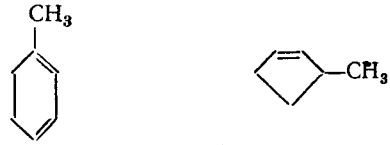
циклопропан циклопентан метилциклогексан

Одновалентные радикалы, образованные из циклоалканов, называют, заменяя окончание *-ан* в названии циклоалкана на окончание *-ил*:



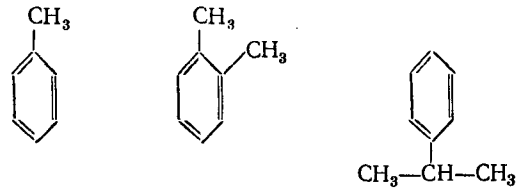
циклопропил циклогексил

Ненасыщенные изоциклические углеводороды называют, заменяя окончание *-ан* в соответствующих циклоалканах на *-ен*, *-диен* и т. д. Положение кратных связей обозначают по возможности наименьшими цифрами:

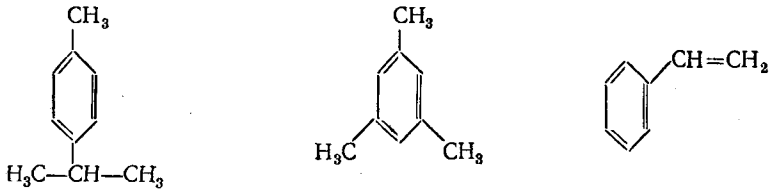


1-метил-1,3-циклогексадиен 3-метилциклопентен

6. Моноциклические и полициклические ароматические углеводороды называют *аренами*. Систематическое название углеводорода C_6H_6 — бензен. За замещенными моноциклическими ароматическими углеводородами остаются тривиальные названия:



толуен *о*-ксилен кумен

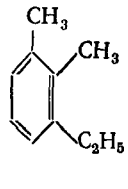


п-цимен мезитилен стирен

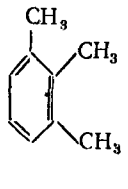
В русском языке эти углеводороды сохраняют названия: бензол, толуол, ксилол, кумол, цимол, мезитилен, стирол, которыми мы и будем пользоваться в дальнейшем.

Другие ароматические углеводороды ряда бензола рассматривают как гомологи бензола или вышеназванных углеводородов, если вводимый заместитель не идентичен имеющемуся в данном соединении заместителю. В противном случае углеводороды называют как производные бензола. Положение заместителей обозначают наименьшими

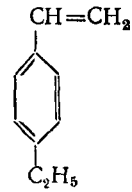
номерами, а для дизамещенных бензола могут быть использованы приставки орто-, мета-, пара- (*о*-, *м*-, *п*-)*. Если название углеводорода основано на названии вышеперечисленных веществ (толуол, ксилол и др.), то наименьший номер приписывается заместителю, уже присутствующему в этом соединении. Если название производится от бензола, то наименьший номер получает заместитель, перечисляемый первым в алфавитном порядке:



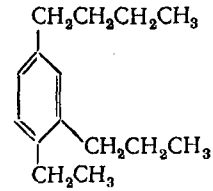
3-этил-*о*-ксилол



1,2,3-триметилбензол (но не диметилтолуол или метилксилол)

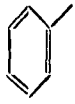


4-этилстирол, или *п*-этилстирол

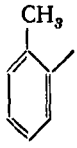


1-бутил-3-пропил-4-этилбензол

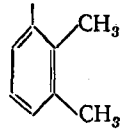
Названия одновалентных радикалов (арилов) ароматических углеводородов:



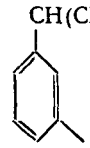
фенил



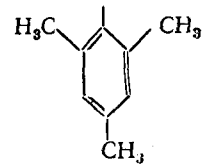
о-толил



2,3-ксилил

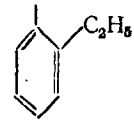


м-кумил



мезитил

Все другие радикалы называют как замещенный фенил, причем нумерация начинается с атома углерода со свободной валентностью:



2-этилфенил

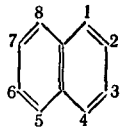
Для радикала с двумя свободными валентностями —C_6H_4— сохраняется название фенилен (соответственно *о*-, *м*-, *п*-).

Для радикалов с одной свободной валентностью в боковой цепи сохраняются тривиальные названия:

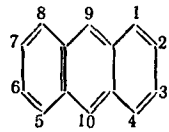
бензил	$C_6H_5—CH_2—$
стирил	$C_6H_5—CH=CH—$
фенэтил	$C_6H_5—CH_2—CH_2—$
тритил	$(C_6H_5)_3C—$
циннамил	$C_6H_5—CH=CH—CH_2—$

* Приставки или их сокращенные обозначения не учитываются при определении алфавитного порядка перечисления замещающих групп.

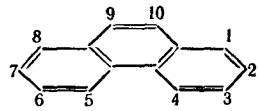
7. В конденсированных полициклических углеводородах углеродные атомы нумеруют следующим образом:



нафтален*

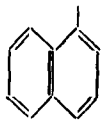


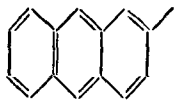
антрацен

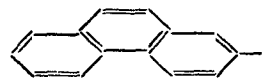


фенантрен

Одновалентные радикалы, образованные от конденсированных полициклических углеводородов, сохраняют нумерацию углеводородов, место свободной валентности обозначают соответствующей цифрой, например:

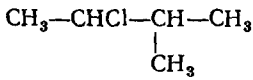

1-нафтил

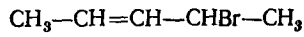

2-антрил

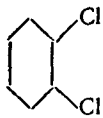

2-фенантрил

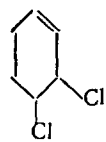
Галогенопроизводные

1. Галогенопроизводные углеводородов называют, прибавляя в качестве приставки название галогена к названию родоначального углеводорода. Нумеруют цепь так, чтобы заместитель, перечисляемый по алфавиту первым, получил наименьший номер. Если главная цепь не насыщена, то предпочтение в нумерации отдается центрам ненасыщенности:


2-метил-3-хлорбутан


4-бром-2-пентен


1,2-дихлорциклогексан

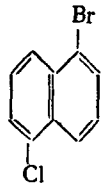

3,4-дихлорциклогексен

1-бром-4-метилбензол

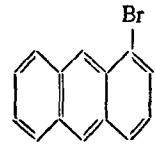
2. В галогенопроизводных конденсированных полициклических углеводородах сохраняется нумерация углеводородов:

---

* В отечественной химической литературе сохранилось название «нафталин».



1-бром-5-хлорнафталин



1-бромантрацен

3. Для простейших галогенопроизводных допускаются названия по радикалам, например:

хлористый метил	CH_3Cl
хлористый *трет*-бутил	$(CH_3)_3CCl$
хлористый бензил	$C_6H_5CH_2Cl$
хлористый бензилиден	$C_6H_5CHCl_2$
бромистый этилен*	$BrCH_2—CH_2Br$

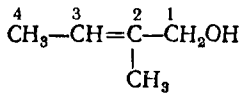
Металлорганические соединения

Называя металлорганические соединения, к названию радикала прибавляют в качестве окончания название металла:

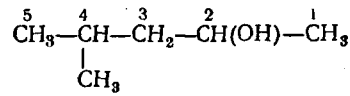
CH_3Na	$(CH_3)_2Zn$	CH_3MgI	C_2H_5MgBr
метилнатрий	диметилцинк	иодистый метилмагний	бромистый этилмагний

Спирты, фенолы и их производные

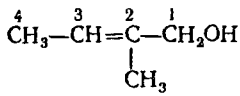
1. Спирты называют по самой длинной углеродной цепи, добавляя к названию углеводородов окончание *-ол*. Нумеруют цепь так, чтобы гидроксильная группа получила возможно меньший номер. Наличие в соединении двух или более гидроксильных групп обозначается соответственно окончаниями *-диол*, *-триол* и т. д.:



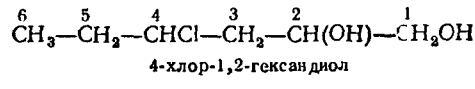
2-метил-2-бутен-1-ол



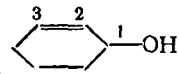
4-метил-2-пентанол



2-метил-2-бутен-1-ол



4-хлор-1,2-гександиол



2-циклогексен-1-ол

---

* В отечественной химической литературе часто используются названия *метилхлорид*, *трет*-*бутилхлорид*, *бензилхлорид*, *бензилиденхлорид*, *этиленбромид*.

Кроме того, спирты называют по радикально-функциональной номенклатуре. Радикально-функциональные названия образуют из названия радикала родоначального соединения и слова *спирт*:

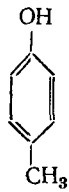
CH_3OH	$(CH_3)_2CHOH$	$(CH_3)_3COH$
метиловый спирт	изопропиловый спирт	*трет*-бутиловый спирт*

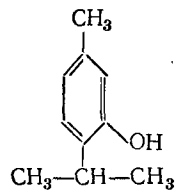
Для некоторых спиртов сохраняются тривиальные названия:

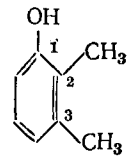
аллиловый спирт	$CH_2=CH-CH_2OH$
бензиловый спирт	$C_6H_5-CH_2OH$
фенэтиловый спирт	$C_6H_5-CH_2-CH_2OH$
этиленгликоль	$HOCH_2-CH_2OH$
пропиленгликоль	$CH_3-CHOH-CH_2OH$
пинакол**	$(CH_3)_2C(OH)-C(OH)(CH_3)_2$

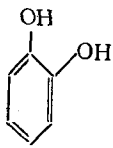
2. Простые фенолы сохраняют тривиальные названия:

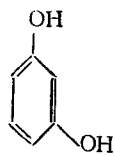
фенол


n-крезол

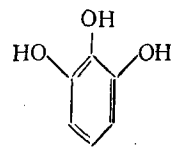

тимол

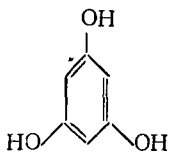

2,3-ксиленол

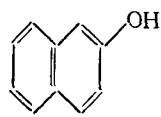

пирокатехин

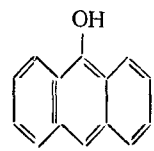

резорцин

гидрохинон


пирогаллол


флороглюцин


2-нафтол


9-антрол

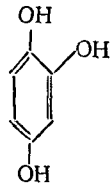
Систематические названия употребляются для более сложных фенолов, названия которых образуют путем прибавления окончания

---

* Применение названий по карбинолу (например, указанный спирт назывался бы триметилкарбинол) правилами ИЮПАК не рекомендуется.

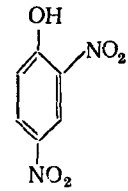
** В отечественной химической литературе употребляется название *пинакон*.

-ол к названию углеводорода. Положение гидроксильной группы указывается номером или для дизамещенных приставками *о-*, *м-*, *п-*:

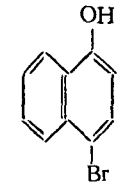


1,2,4-бензентриол

п-бромфенол, или 4-бромбензенол

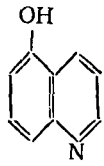


2,4-динитрофенол, или 2,4-динитробензенол

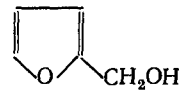


4-бром-1-нафтол, или 4-бромнафталенол

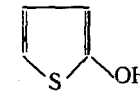
3. Названия спиртов в гетероциклических системах образуют, прибавляя окончание *-ол* к названию основы соответствующего соединения, если гидроксильная группа в соединении связана с атомом углерода, либо прибавлением приставки *гидрокси-* к названию основы соответствующего соединения, если гидроксильная группа связана с гетероатомом или если она присоединена к группе, названной как заместитель:



5-хинолинол*



2-гидроксиметилфуран



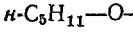
3-гидрокситиофен (а не тиофенол, которому соответствует формула C_6H_5SH)

4. Алкоголяты и феноляты называют, заменяя окончание *-ол* в систематическом названии спирта (фенола) на окончание *-олят*:

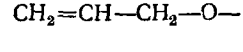
CH_3ONa	$(CH_3)_2CHONa$	C_6H_5ONa
метанолят натрия	2-пропанолят натрия	фенолят натрия

5. Простые эфиры называют, прибавляя к названию углеводорода в качестве приставки название *алкокси-* (RO—) или *арилокси-* (ArO—) группы. За основу соединения выбирают старший компонент, например $CH_3—O—C_2H_5$ называют метоксиэтан, а не этоксиметан.

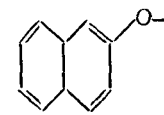
Названия алкокси- и арилоксигрупп образуют из названия радикала и окончания *-окси*:



пентилокси-



аллилокси-



2-нафтилокси-

---

* В отечественной химической литературе применяется название 5-гидроксихинолин.

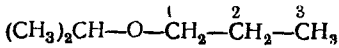
Некоторые алкилокси- и арилоксигруппы имеют сокращенные названия:

метокси-	CH_3O-
этокси-	C_2H_5O-
пропокси-	$CH_3-CH_2-CH_2-O-$
изопропокси-	$(CH_3)_2CH-O-$
бутокси-	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O-$
изобутокси-	$(CH_3)_2CH-CH_2-O-$
втор-бутокси-	$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-O-$
трет-бутокси-	$(CH_3)_3C-O-$
феноксн-	C_6H_5-O-

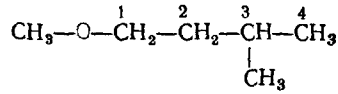
Названия двухвалентных радикалов образуют подобным же образом от названия радикалов углеводородов:

метилендиокси-	$-O-CH_2-O-$
этилендиокси-	$-O-CH_2-CH_2-O-$
триметилендиокси-	$-O-CH_2-CH_2-CH_2-O-$
карбонилдиокси-	$-O-CO-O-$
сульфонилдиокси-	$-O-SO_2-O-$

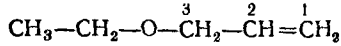
Примеры названий простых эфиров:



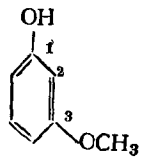
1-изопропоксипропан



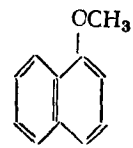
1-метокси-3-метилбутан



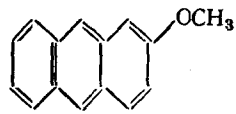
3-этокси-1-пропен



3-(или *м*-) метоксифенол



1-метоксинафталин



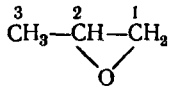
2-метоксиантрацен

Простые эфиры называют радикально-функциональными назва-

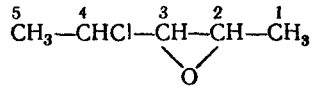
ниями, которые образуют путем перечисления радикалов с последующим добавлением окончания «овый» и слова «эфир»: $CH_3—O—C_2H_5$ метилэтиловый эфир.

В ароматическом ряду сохраняются многие тривиальные названия, например анизол $C_6H_5OCH_3$, фенетол $C_6H_5OC_2H_5$ и т. д.

Циклические простые эфиры — органические окиси — называют, прибавляя к названию углеводорода приставку *эпокси-* с указанием двух номеров, соответствующих углеродным атомам оксиранового цикла:



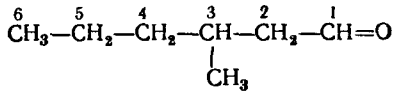
1,2-эпоксипропан



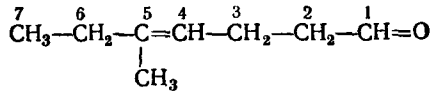
4-хлор-2,3-эпоксипентан

Альдегиды и кетоны

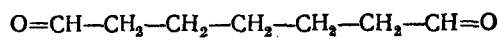
1. Алифатические альдегиды называют по самой длинной углеродной цепи, прибавляя к названию алифатического углеводорода окончание *-аль*. Наличие в соединении двух альдегидных групп обозначается окончанием *-диаль*. Нумерацию цепи начинают от углеродного атома, принадлежащего альдегидной группе. В названии номер при альдегидной группе, как правило, не ставят:



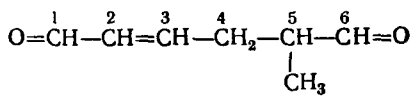
3-метилгексаналь



5-метил-4-гептеналь

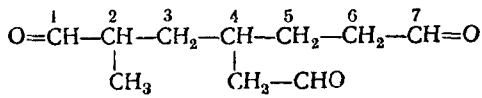


гептандиаль

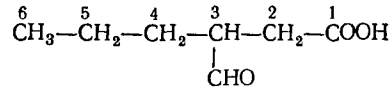


5-метил-2-гексендиаль

2. Если в соединении имеется другая группа, имеющая преимущество в перечислении как главная группа (см. с. 31), то альдегидную группу в ациклических соединениях называют *формил*, или, если в соединении есть другие цепи (ответвления от главной цепи), несущие альдегидные группы, их называют, используя приставку *формилалкил-*:



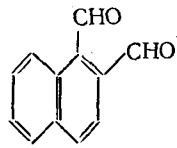
2-метил-4-формилметилгептандиаль



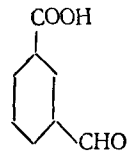
3-формилгексановая кислота

Название альдегида, в котором альдегидная группа непосредственно присоединена к углеродному атому циклической системы, образуют, добавляя окончание *-карбальдегид* к названию циклической системы. Если в циклической системе есть другая группа, имеющая преимущество в перечислении (см. с. 31), то альдегидную группу называют приставкой *формил-*:

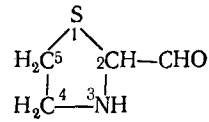
3-циклогексенкарбальдегид



1,2-нафталиндикарбальдегид

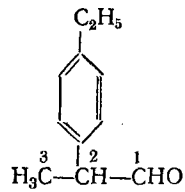


3-формилциклогексанкарбоновая кислота

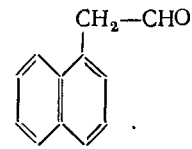


2-тиазолидинкарбальдегид

3. Циклические альдегиды с альдегидной группой в боковой цепи рассматривают как замещенные алифатические альдегиды. Название образуют из названия алифатического альдегида и радикала в качестве приставки, причем допускается тривиальное название альдегида:



2-(4-этилфенил)пропаналь



(1-нафтил)ацетальдегид

4. Для альдегидов допускаются тривиальные названия, если соответствующая кислота имеет тривиальное название. Название альдегида образуют из тривиального названия кислоты, заменяя в названии кислоты слово *кислота* на *альдегид*:

формальдегид CH_2O

ацетальдегид $CH_3—CHO$

пропионовый альдегид $CH_3—CH_2—CHO$

масляный альдегид $CH_3—CH_2—CH_2—CHO$

изомасляный альдегид $(CH_3)_2CH—CHO$

валериановый альдегид $CH_3(CH_2)_3—CHO$

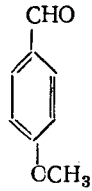
изовалериановый альдегид $(CH_3)_2CH—CH_2—CHO$

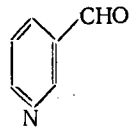
акриловый альдегид $CH_2=CH—CHO$

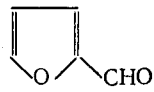
кротоновый альдегид $CH_3—CH=CH—CHO$

бензальдегид $C_6H_5—CHO$

коричный альдегид $C_6H_5—CH=CH—CHO$

анисовый альдегид 

никотиновый альдегид 

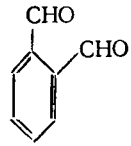
2-фуральдегид* 

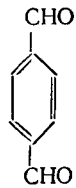
малоновый альдегид $O{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}O$

янтарный альдегид $O{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}O$

глутаровый альдегид $O{=}CH{-}(CH_2)_3{-}CH{=}O$

адипиновый альдегид $O{=}CH{-}(CH_2)_4{-}CH{=}O$

фталевый альдегид 

терефталевый альдегид 

гликолевый альдегид $HOCH_2{-}CHO$

глицериновый альдегид $HOCH_2{-}CHOH{-}CHO$

Исключение составляет глиоксаль $O{=}CH{-}CH{=}O$.

5. Названия алифатических и алициклических кетонов образуют, прибавляя окончание *-он* или *-дион* к названию родоначального углеводорода:

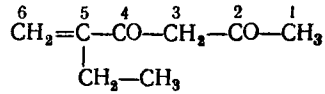
2-бутанон $\overset{1}{C}H_3{-}\overset{2}{C}O{-}\overset{3}{C}H_2{-}\overset{4}{C}H_3$

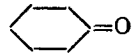
4-пентен-2-он $\overset{5}{C}H_2{=}\overset{4}{C}H{-}\overset{3}{C}H_2{-}\overset{2}{C}O{-}\overset{1}{C}H_3$

2,4-пентандион $\overset{1}{C}H_3{-}\overset{2}{C}O{-}\overset{3}{C}H_2{-}\overset{4}{C}O{-}\overset{5}{C}H_3$

---

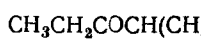
* Тривиальное название *фурфурол*.

5-этил-5-гексен-2,4-дион 

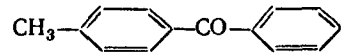
циклогексанон 

6. Допускаются радикально-функциональные названия кетонов, при этом радикалы перечисляют в алфавитном порядке и в конце названия ставят слово *кетон*:

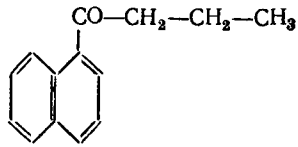
метилэтилкетон



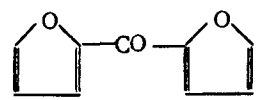
изопропилэтилкетон



п-толилфенилкетон

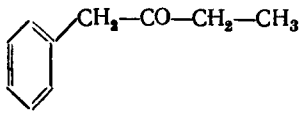


1-нафтилпропилкетон

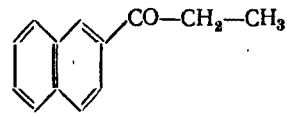


ди-2-фурилкетон

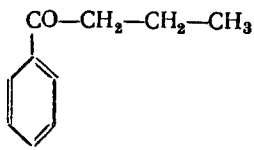
7. Карбоциклические кетоны с кетонной группой в боковой цепи называют по радикалам, кроме того, допускаются названия по алифатическому кетону или по циклической структуре. В последнем случае боковую цепь называют как остаток кислоты, присоединяя к нему окончание *-офенон* или *-онафтон* (допустимо только для бензола или нафталина):



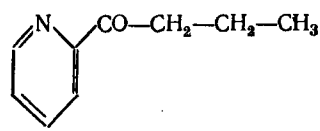
1-фенил-2-бутанон



1-(2-нафтил) пропанон, или 2-пропионафтон



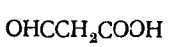
1-фенилбутанон, или бутирофенон



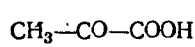
1-(2-пиридил)бутанон, или 2-бутирилпиридин

Кетоны $C_6H_5—CO—C_6H_5$ и $C_6H_5—CO—CH_3$ называют бензофенон и ацетофенон.

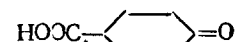
8. Если в соединении имеется другая группа, имеющая преимущество в перечислении как главная группа (см. с. 31), то для обозначения группы $>C=O$ используется приставка *оксо-*:



3-оксопропановая кислота



2-оксопропановая кислота



4-оксоциклогександикарбоновая кислота

9. Для некоторых кетонов допускаются тривиальные названия:

ацетон $CH_3—CO—CH_3$

диацетил $CH_3—CO—CO—CH_3$

бензил (дибензоил) $C_6H_5—CO—CO—C_6H_5$

Сохраняются тривиальные названия и некоторых радикалов, например:

ацетонил $CH_3—CO—CH_2—$

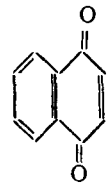
ацетонилиден $CH_3—CO—CH<$

фенацил $C_6H_5—CO—CH_2—$

фенацилиден $C_6H_5—CO—CH<$

10. Дикетоны ароматического ряда с кетонными группами в ядре называют сокращенным названием ароматического углеводорода, добавляя окончание *-хинон* или *-дихинон*. Положение кетонных групп указывают номерами или соответствующими приставками *о-*, *м-*, *п-*:

п-бензохинон



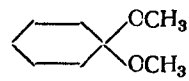
1,4-нафтохинон

Ацетали

Соединения, содержащие группу $>C<^{OR}_{OR'}$ (ацетали)*, называют как диалкоксисоединения или описательным способом, с указанием названий углеводородных радикалов (если необходимо, то с приставкой *ди-*) перед словом *ацеталь*, а затем называют альдегид или кетон:

$CH_3—CH_2—CH(OCH_2—CH_3)_2$

1,1-диэтоксипропан, или диэтилацеталь пропионового альдегида



1,1-диметоксициклогексан, или диметилацеталь циклогексанона

Карбоновые кислоты и их производные

1. Алифатические кислоты называют, прибавляя к названию родоначального углеводорода окончание *-овая* или *-диовая***. Алифатичес-

---

* Для кетонов название «кетали» не применяется.

** В химической литературе широко используются тривиальные названия кислот (см. табл. 1).

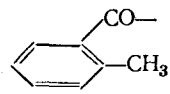
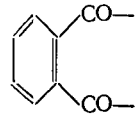
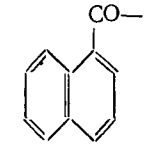
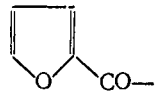
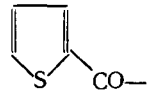
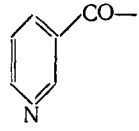
Таблица 1

Названия некоторых кислот и их радикалов

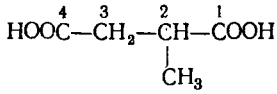
Название кислоты		Тривиальное название радикала	Формула радикала
систематическое	тривиальное		
1. Насыщенные алифатические монокарбоновые кислоты			
Метановая*	Муравьиная	Формил	HCO—
Этановая*	Уксусная	Ацетил	CH_3—CO—
Пропановая*	Пропионовая	Пропионил	CH_3—CH_2—CO—
Бутановая*	Масляная	Бутирил	CH_3—CH_2—CH_2—CO
2-Метилпропановая*	Изомасляная	Изобутирил	$(CH_3)_2CH$—CO—
2,2-Диметилпропановая	Пивалоновая	Пивалоил	$(CH_3)_3C$—CO—
Пентановая*	Валериановая	Валерил	$CH_3(CH_2)_3CO$—
3-Метилбутановая	Изовалериановая	Изовалерил	$(CH_3)_2CH$—CH_2—CO—
Гептановая	Энантовая	Энантоил	$CH_3(CH_2)_5CO$—
Додекановаая	Лауриновая	Лауроил	$CH_3(CH_2)_{10}CO$—
Тетрадекановая	Миристиловая	Миристоил	$CH_3(CH_2)_{12}CO$—
Гексадекановая	Пальмитиновая	Пальмитоил	$CH_3(CH_2)_{14}CO$—
Октадекановая	Стеариновая	Стеароил	$CH_3(CH_2)_{16}CO$—
2. Насыщенные алифатические двухосновные кислоты			
Этандиовая*	Щавелевая	Оксалил	—CO—CO—
Пропандиовая*	Малоновая	Малонил	—CO—CH_2—CO—
Бутандиовая*	Янтарная	Сукцинил	—CO—$(CH_2)_2$—CO—
Пентандиовая*	Глутаровая	Глутарил	—$CO(CH_2)_3CO$—
Гександиовая	Адипиновая	Адипоил	—$CO(CH_2)_4CO$—
Гептандиовая	Пимелиновая	Пимелоил	—$CO(CH_2)_5CO$—
Октандиовая	Пробковая	Субероил	—$CO(CH_2)_6CO$—
Нонандиовая	Азелаиновая	Азелаоил	—$CO(CH_2)_7CO$—
Декандиовая	Себациновая	Себацоил	—$CO(CH_2)_8CO$—
3. Ненасыщенные алифатические кислоты			
Пропеновая	Акриловая	Акрилоил	CH_2=CH—CO—
Пропиновая*	Пропиоловая	Пропиолил	CH≡C—CO—
2-Метилпропеновая*	Метакриловая	Метакрилоил	CH_2=$C(CH_3)$CO—
транс-2-Бутеновая*	Кротоновая	Кротоноил	CH_3—CH=CH—CO—
цис-2-Бутеновая*	Изокротоновая	Изокротоноил	»
цис-9-Октадекеновая	Олеиновая	Олеоил	$CH(CH_2)_7$—CH_3 ‖ $CH(CH_2)_7CO$—
цис-Бутендиовая*	Малеиновая	Малеоил	CH—CO— ‖ CH—CO—
транс-Бутендиовая*	Фумаровая	Фумароил	—CO—CH ‖ CH—CO—
цис-Метилбутендиовая	Цитраконовая	Цитраконоил	CH—CO— ‖ CH_3—C—CO
транс-Метилбутендиовая	Мезаконовая	Мезаконоил	—CO—CH ‖ CH_3—C—CO—

* Предпочитается тривиальное название.

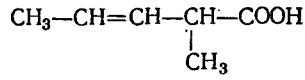
Продолжение табл. 1

Название кислоты		Тривиальное название радикала	Формула радикала
систематическое	тривиальное		
4. Карбоциклические карбоновые кислоты			
Бензенкарбоновая	Бензойная	Бензоил	$C_6H_5—CO—$
Метилбензенкарбоновая	Толуиловая	Толуоил (показан *о*-)	
1,2-Бензендикарбоновая	Фталевая	Фталоил	
1,4-Бензендикарбоновая	Терефталевая	Терефталоил	
Нафталенкарбоновая	Нафтойная	Нафтоил (показан 1-)	
3-Фенилпропеновая	Коричная	Циннамоил	$C_6H_5—CH=CH—CO—$
5. Гетероциклические карбоновые кислоты			
Фуранкарбоновая	Фурановая	Фуроил (показан 2-)	
Тиофенкарбоновая	Теновая	Теноил (показан 2-)	
3-Пиридинкарбоновая	Никотиновая	Никотиноил	

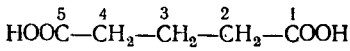
кие кислоты всегда нумеруют таким образом, чтобы наименьший номер принадлежал атому углерода карбоксильной группы:



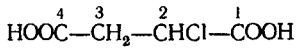
2-метилбутандиовая кислота



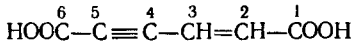
2-метил-3-пентеновая кислота



пентандиовая кислота

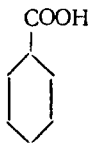


2-хлорбутандиовая кислота

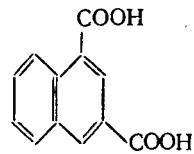


2-гексен-4-индиовая кислота

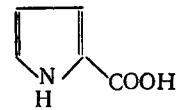
2. Циклические кислоты называют, используя окончание *карбоновая кислота*:



циклогексанкарбоновая кислота

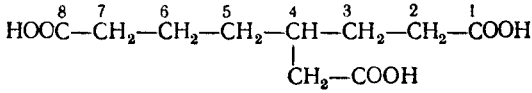


1,3-нафталиндикарбоновая кислота

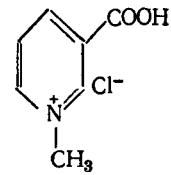


2-пирролкарбоновая кислота

3. Карбоксильная группа обозначается приставкой *карбокси-*, если она присоединена к группе, названной как заместитель, или если присутствует в соединении другая группа, имеющая преимущество в перечислении как главная группа (см. с. 31):

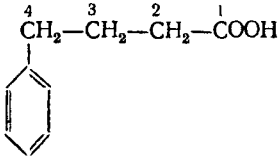


4-карбоксиметилоктандиовая кислота

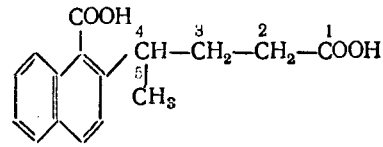


хлористый 3-карбокси-1-метилпиридиний

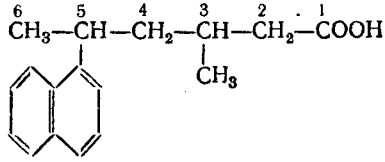
4. Циклические кислоты с карбоксильной группой в боковой цепи называют как замещенные алифатические кислоты:



4-фенилбутановая кислота

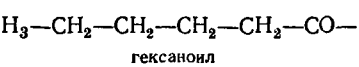


4-(1-карбокси-2-нафтил)пентановая кислота

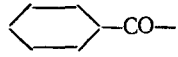


3-метил-5-(1-нафтил)гексановая кислота

5. Одновалентные и двухвалентные ацильные радикалы образуют удалением гидроксила от всех карбоксильных групп. Названия ацильных радикалов производят изменением окончания соответствующей кислоты *-овая* на *-оил**. Если название кислоты образуется с окончанием *-карбоновая*, то название радикала производится изменением окончания *-карбоновая* на *-карбонил*:

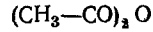


гексаноил

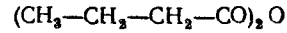


циклогексанкарбонил

6. Названия симметричных ангидридов незамещенных одноосновных кислот образуют прибавлением слова *ангидрид* к названию кислоты:

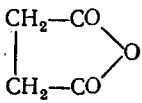


ангидрид уксусной кислоты

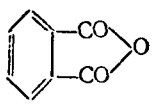


ангидрид масляной кислоты

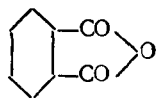
Циклические ангидриды называют подобно ангидридам незамещенных одноосновных кислот:



ангидрид янтарной кислоты

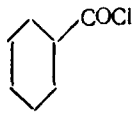
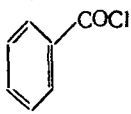
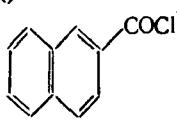


ангидрид фталевой кислоты

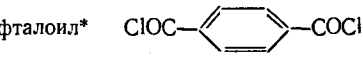


ангидрид 1,2-циклогександикарбоновой кислоты

7. Галогенангидриды кислот называют путем прибавления в качестве приставки к названию радикала кислоты названия соответствующего галогена:

хлористый ацетил	$CH_3—COCl$
фтористый бутирил	$CH_3—CH_2—CH_2—COF$
хлористый гексаноил	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—COCl$
хлористый сукцинил	$ClOC—CH_2—CH_2—COCl$
хлористый циклогексанкарбонил	
хлористый бензоил	
хлористый 2-нафтоил	

* Названия радикалов часто образуют от тривиальных названий кислот (см. табл. 1).

хлористый терефталоил* 

8. Названия солей кислот образуют из названий аниона кислоты и катиона. Анион называют, заменяя окончание *-овая* на *-оат*: $HCOO^-$ —метаноат, CH_3COO^- — этаноат; или от тривиальных названий ацилов: $CH_3CH_2CH_2COO^-$ — бутират, $C_6H_5COO^-$ — бензоат. Например:

$HCOONa$ — метаноат натрия, или формиат натрия

$CH_3CH_2CH_2COONa$ — бутаноат натрия, или бутират натрия

C_6H_5COONa — бензоат натрия

Используют также описательные названия

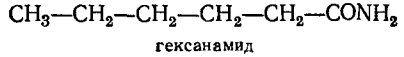
$NaOOCCH_2CH_2COONa$ — сукцинат натрия, или динатриевая соль янтарной кислоты

9. Сложные эфиры кислот называют подобно солям с той разницей, что перед названием аниона кислоты ($RCOO^-$) называют спиртовой радикал (R—):

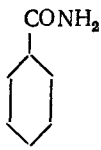
$HCOOCH_3$	CH_3COOCH_3	$CH_3CH(CH_3)CH_2COOC_2H_5$
метилметаноат, или метилформиат	метилэтаноат, или метилацетат	этил-3-метилбутаноат

Называют сложные эфиры и описательными названиями, например этиловый эфир масляной кислоты.

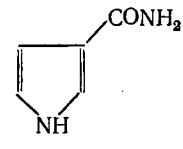
10. Названия амидов кислот производят от систематического названия соответствующей кислоты замещением окончания *-овая* на *-амид*, или *карбоновая кислота* на *-карбоксамид*:



гексанамид



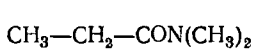
циклогександкарбоксамид



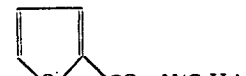
пиррол-3-карбоксамид

Кроме того, используют описательные названия амидов: амид уксусной кислоты $CH_3—CONH_2$; амид янтарной кислоты $H_2NOC—CH_2—CH_2—CONH_2$ и т. д.

Если амид замещенный, то радикалы R и R′, связанные с азотом, называют приставками перед названием незамещенного амида:



N, *N*-диметилпропанамид



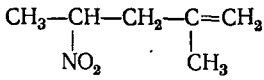
N, *N*-диэтил-2-фурамид

---

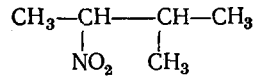
* В отечественной химической литературе часто применяются названия сукцинилдихлорид, терефталоилдихлорид и т. п.

Азотсодержащие соединения

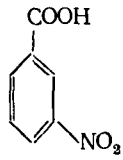
1. Названия органических нитросоединений образуют с помощью приставки *нитро-* перед названием соответствующего углеводорода:



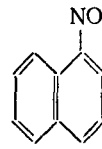
2-метил-4-нитро-1-пентен



2-метил-3-нитробутан

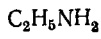


м-нитробензойная кислота

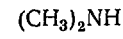


1-нитронафталин

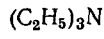
2. Первичные, вторичные и третичные амины несложного строения называют, добавляя окончание *-амин* к названию радикала; в случае симметричных вторичных и третичных аминов к названию радикала прибавляют приставку *ди-*, *три-*:



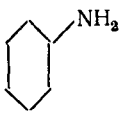
этиламин



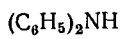
диметиламин



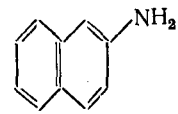
триэтиламин



циклогексиламин

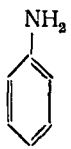


дифениламин

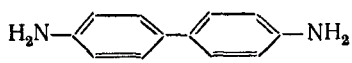


2-нафтиламин

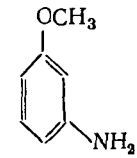
Некоторые амины сохраняют тривиальные названия:



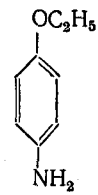
анилин



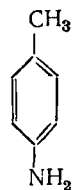
бензидин



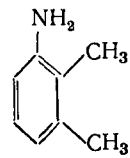
м-анизидин



п-фенетидин



п-толуидин

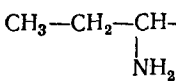


2,3-ксилидин

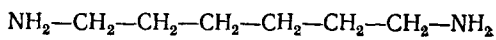
Радикалы от аминов называют, например, так:

анилино- C_6H_5NH-
п-толуидино- $CH_3-C_6H_4NH-$
2-аминоэтил- $NH_2-CH_2-CH_2-$

Амины более сложной структуры называют, прибавляя в качестве окончания слово *-амин* или *-диамин* к названию родоначального углеводорода:

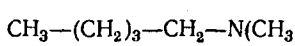


3-пентанамин

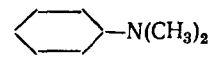


1,6-гександиамин

Несимметричные вторичные и третичные амины называют как *N*-замещенные первичные амины. В качестве родоначального первичного амина выбирают наиболее сложный радикал R:

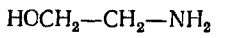


N, *N*-диметилпентиламин

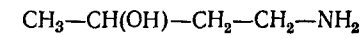


N, *N*-диметилциклогексиламин

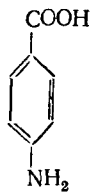
Группа NH_2 называется приставкой *амино-*, если в соединении есть другая группа, имеющая приоритет при перечислении (см. с.31), и в гетероциклических соединениях, содержащих азот:



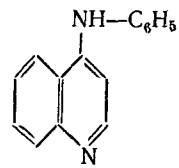
2-амино-1-этанол



4-амино-2-бутанол

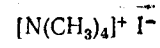


п-аминобензойная кислота

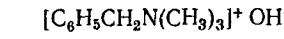


4-анилинохинолин

Соединения, содержащие четырехвалентный азот $R_4N^+X^-$ (где радикалы могут быть различны), называют как замещенную соль или гидроокись аммония:

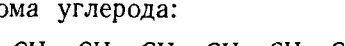


иодистый тетраметиламмоний



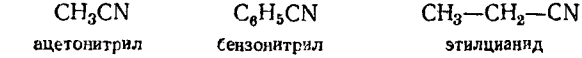
гидроокись триметилбензиламмония

3. Названия нитрилов образуют, прибавляя к названию углеводорода в качестве окончания слово *-нитрил*. Нумерацию начинают с «нитрильного» атома углерода:

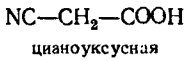


гексаннитрил

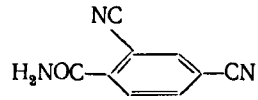
Часто нитрилы называют по тем кислотам, которые из них образуются, прибавляя слово *нитрил* к названию радикала кислоты или слово *-цианид* к названию радикала R—. Если соединение содержит также группу, имеющую приоритет в перечислении перед CN-группой, то CN-группу называют приставкой *циано-*:



ацетонитрил — бензонитрил — этилцианид

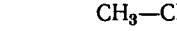


цианоуксусная кислота

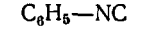


2,4-дицианобензамид

4. Изонитрилы называют только радикально-функциональными названиями (изоцианид* — функциональное название класса):

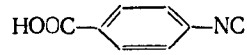


пропилизоцианид



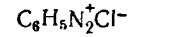
фенилизоцианид

Если в соединении имеется группа с приоритетом в перечислении, то группу —NC называют приставкой *изоциано-*:

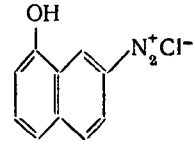


п-изоцианобензойная кислота

5. Соединения $RN_2^+X^-$ называют, прибавляя к названию углеводорода окончание *-диазоний*, и впереди ставят название аниона:



хлористый бензолдиазоний

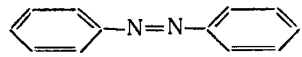


хлористый 8-гидрокси-2-нафталиндиазоний

6. Соединения типа RN=NX называют, прибавляя к названию углеводорода приставку *диазо-* и название группы или атома X:

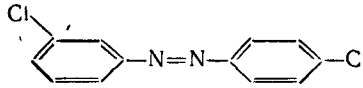
бензолдиазогидрат	$C_6H_5—N=N—OH$
бензолдиазоцианид	$C_6H_5—N=N—CN$
бензолдиазосульфонат натрия	$C_6H_5—N=N—SO_3Na$
бензолдиазотат натрия	$C_6H_5—N=N—ONa$

7. Соединения типа R—N=N—R рассматривают как замещенные азобензола



азобензол

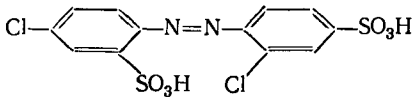
называя замещающие группы перед словом азобензол, причем нумеруют циклы, начиная с атомов углерода, связанных с атомами азота группы —N=N—, так, чтобы заместители в циклах имели наименьшие номера:



3,4′-дихлоразобензол

* Название «изонитрил» не рекомендуется.

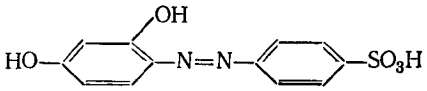
Названия симметричных структур можно строить так:



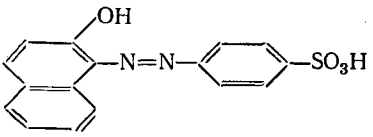
2′,4-дихлор-2,4′-азодибензолсульфокислота

Несимметричные структуры (R—N=N—R′) называют, прибавляя в качестве приставки название радикала R—N=N—(*арилазо-*) к названию родоначального углеводорода. В качестве родоначального углеводорода RH выбирают ту часть молекулы, которая содержит заместитель, обозначаемый окончанием в названии соединения (см. табл. 4):

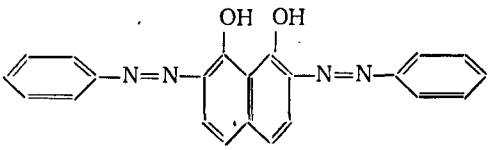
4-(2,4-дигидроксифенилазо)-бензолсульфокислота



n-(2-гидрокси-1-нафтилазо)-бензолсульфокислота

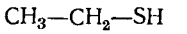


2,7-*бис*-(фенилазо)-1,8-нафталиндиол

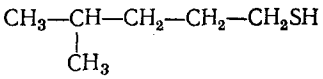


Соединения, содержащие серу

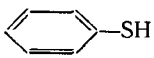
1. Названия соединений, содержащих группу —SH, образуют, прибавляя окончание *-тиол* к названию родоначального углеводорода или приставку *меркапто-* к названию основы соединения:



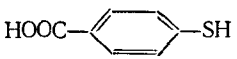
этантиол



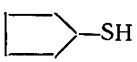
4-метил-1-пентантиол



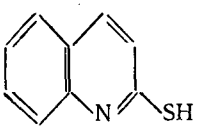
бензолтиол (или тиофенол)



n-меркаптобензойная кислота



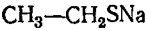
циклопентантиол



2-хинолинтиол

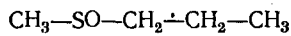
Соли тиолов* называют аналогично алкоголятам, только вместо окончания *-олят* используют окончание *-тиолят*.

* Название класса «меркаптаны» не рекомендуется.

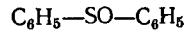


этантиолят натрия

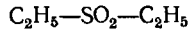
2. Соединения типа RSOR′ и RSO_2R' называют соответственно *сульфоксиды* и *сульфоны*. Название складывается из названия радикала и слова *-сульфоксид* или *-сульфон*:



метилпропилсульфоксид

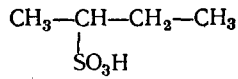


дифенилсульфоксид

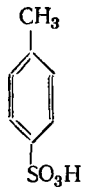


диэтилсульфон

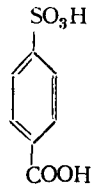
3. Соединения, содержащие группу $—SO_3H$, называют, прибавляя к названию углеводорода приставку *сульфо-* или окончание *-сульфокислота*:



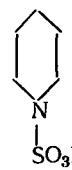
2-бутансульфокислота



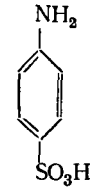
п-толуолсульфокислота



п-сульфобензойная кислота

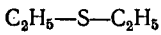


1-пиперидинсульфокислота

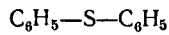


сульфаниловая кислота (в порядке исключения)

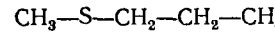
4. Алкилсульфиды R—S—R, называют, прибавляя к названию радикалов R слово *сульфид**, или, подобно простым эфирам, группу R—S— называют *алкилтио-* и прибавляют в качестве приставки к названию углеводорода:



диэтилсульфид, или этилтиоэтан



дифенилсульфид



1-метилтиопропан, или метилпропилсульфид

Соединения со смешанными функциями

1. Спиртокислоты и фенолокислоты называют, прибавляя приставку *гидрокси-* или *дигидрокси-* к систематическому названию кислоты. Нумерация алифатических гидроксикислот начинается с карбоксильной группы (см. табл. 2):

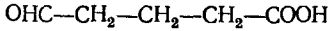
3-гидроксибутановая кислота

4-гидроксибензойная кислота, или *п*-гидроксибензойная

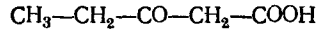
---

* Термин «тиоэфиры» не рекомендуется.

2. Альдегидо- и кетонокислоты (оксокислоты) называют, прибавляя приставку *оксо-* или *диоксо-* к систематическому названию кислоты. Нумерацию производят, как в спиртокислотах:

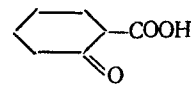


5-оксопентановая кислота



3-оксопентановая кислота

3,5-диоксопентановая кислота

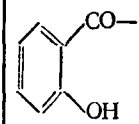
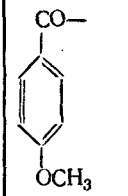
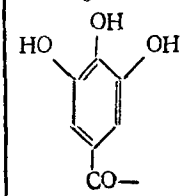


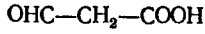
2-оксо-1-циклогексанкарбоновая кислота

Допускаются названия альдегидокислот по тривиальному названию двухосновной кислоты путем замены слов *-диовая кислота* на слова *-альдегидовая кислота*, например:

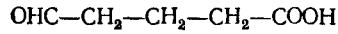
Таблица 2

Названия некоторых спирто- и фенолокислот и их радикалов

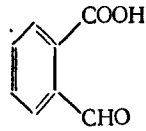
Название кислоты		Радикал кислоты	
систематическое	тривиальное	название	формула
Гидроксиэтановая	Гликолевая	Гликолоил	$HOCH_2—CO—$
2-Гидроксипропановая	Молочная	Лактоил	$CH_3—CHOH—CO—$
2,3-Дигидроксипропановая	Глицериновая	Глицероил	$CH_2OHCHOHCO—$
Гидроксипропандиовая	Тартроновая	Тартроноил	$—COCHOHCO—$
Гидроксибутандиовая	Яблочная	Малоил	$—COCHOHCH_2CO—$
2,3-Дигидроксибутандиовая	Винная	Тартароил	$—COCHOHCHOHCO—$
о-Гидроксибензолкарбоновая	Салициловая	Салицилоил	
п-Метоксибензолкарбоновая	Анисовая	Анизоил (показан *п*-)	
3,4,5-Тригидроксибензолкарбоновая	Галловая	Галлоил	



малональдегидовая кислота



глутаральдегидовая кислота

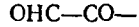


фтальальдегидовая кислота

терефтальальдегидовая кислота

Сохраняются тривиальные названия: глиоксиловая кислота OHC—COOH, пировиноградная кислота CH_3—CO—COOH.

Радикалы образуют и называют по общему принципу:

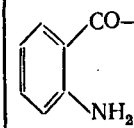
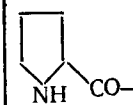


глиоксилоил

3. Аминокислоты называют, прибавляя к систематическому названию кислоты приставку *амино-*. В химической литературе часто используют тривиальные названия аминокислот (см. табл. 3).

Таблица 3

Названия некоторых аминокислот и их радикалов

Название кислоты		Радикал кислоты	
систематическое	тривиальное	название	формула
Аминоэтановая	Глицин	Глицил	H_2NCH_2—CO—
2-Аминопропановая	Аланин	Аланил	CH_3—$CH(NH_2)$—CO—
2-Амино-3-метилбутановая	Валин	Валил	$(CH_3)_2CH(NH_2)$—CO—
о-Аминобензенкарбоновая (*о*-аминобензолкарбоновая)	Антраниловая	Антранилоил	
2-Тетрагидропирролкарбоновая	Пролин	Пролил	
2-Аминобутандиовая	Аспарагиновая	Аспартоил	—CO—CH_2—CH(NH$_2$)—CO—
2-Аминопентандиовая	Глутаминовая	Глутамоил	—CO—CH_2—CH_2—CH(NH$_2$)—CO—

4. Многофункциональные соединения называют по главной функции. В качестве главной функции (главной характеристической группы) выбирают ту, которая имеет наименьший порядковый номер в табл. 4. Главная группа в названии многофункционального соедине-

Таблица 4

Порядок перечисления функциональных групп, приставок и окончаний, применяемый в названиях многофункциональных соединений

№ п/п	Тип соединения	Формула* группы	Приставка	Окончание
1	Катионы	—	-онио-	-оний
2	Карбоновые кислоты	$—COOH$	карбокси-	карбоновая кислота
		$—(C)OOH$	—	-овая кислота
3	Сульфоновые кислоты	$—SO_3H$	сульфо-	сульфоновая кислота**
4	Соли	$—COOMe$	—	см. с. 24
5	Сложные эфиры	$—COOR$	—	R-оат
6	Галогенангидриды кислот	$—COX$	галогенформил-	галогенкарбонил, или галогенангидрид -овой кислоты
7	Амиды	$—CONH_2$	карбамоил	карбоксамид
		$—(C)ONH_2$	—	амид -овой кислоты
8	Нитрилы	$—C \equiv N$	циано-	карбонитрил
		$—(C) \equiv N$	—	-нитрил
9	Альдегиды	$—CHO$	формил	карбальдегид
		$—(C)HO$	оксо-	-аль
10	Кетоны	$(C)=O$	оксо-	-он
11	Спирты, фенолы	$—OH$	гидрокси-	-ол
12	Тиолы (меркаптаны)	$—SH$	меркапто-	-тиол
13	Простые эфиры	$—OR$	R-окси-	—
14	Сульфиды (тиоэфиры)	$—SR$	R-тио	—

* Атомы углерода, заключенные в скобки, включены в название основы соединения.
** В отечественной химической литературе используется окончание *-сульфокислота.*

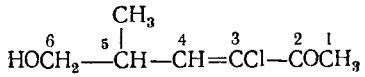
Таблица 5

Названия групп, обозначаемых только приставками

Группа	Название	Группа	Название
$—Br$	бром-	$—NO$	нитрозо-
$—Cl$	хлор-	$=N(\rightarrow O)OH$	аци-, нитро-
$—F$	фтор-		
$—I$	иод-	$—OR$	R-окси-
$—N_2$	диазо	$R—S—$	R-тио (Se и Te — аналоги)

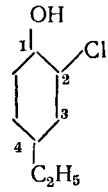
ния обозначается окончанием, все другие заместители — приставкой. Приставки (см. табл. 4, 5), в том числе и углеводородные остатки (радикалы), перечисляют в порядке алфавита перед названием исходного соединения.

Например:



6-гидрокси-5-метил-3-хлор-4-гексен-2-он

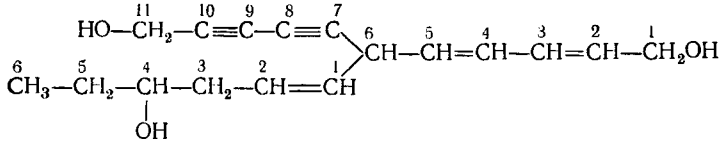
здесь главная группа —C=O(*-он*), исходное соединение — 3-гексен-2-он, все остальные заместители обозначаются приставками;



2-хлор-4-этилциклогексанол

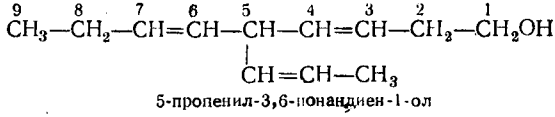
в этом примере главная группа —OH (*-ол*), исходное соединение циклогексанол, все другие заместители обозначаются приставками.

5. В качестве главной цепи нужно выбирать цепь с максимальным числом непредельных связей (двойных и тройных):



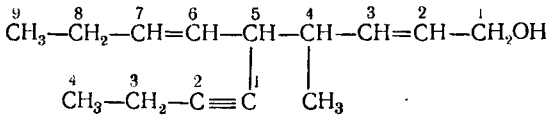
6-(4-гидрокси-1-гексенил)-2,4-ундекадиен-7,9-диин-1,11-диол

При равном числе двойных и тройных связей нужно выбирать самую длинную углеродную цепь:



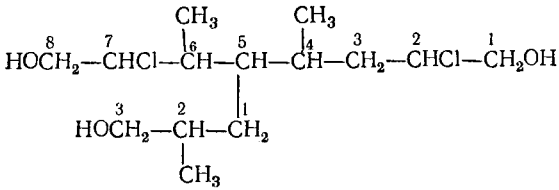
5-пропенил-3,6-нонандиен-1-ол

При равной длине углеродных цепей в качестве главной выбирают ту, в которой больше двойных связей:



5-(1-бутинил)-4-метил-2,6-нонандиен-1-ол

При равной длине углеродных цепей в качестве главной выбирают ту, в которой больше заместителей:



5-(3-гидрокси-2-метилпропил)-4,6-диметил-2,7-дихлор-1,8-октандиол

Гетероциклические соединения

1. Моноциклические соединения, содержащие один или несколько гетероатомов, называют, комбинируя название приставки, соответствующей названию гетероатома (табл. 6), с названием корня, обозначающим число членов в кольце (табл. 7). Повторение одного и того же гетероатома обозначается приставками ди-, три- и т. д.

Таблица 6

Приставки, соответствующие различным гетероатомам

Элемент	Валентность	Приставка	Элемент	Валентность	Приставка
Кислород	II	окса-*	Сурьма	III	стиба-
Сера	II	тиа-	Висмут	III	бисма-
Селен	II	селена-	Кремний	IV	сила-
Теллур	II	теллура-	Германий	IV	герма-
Азот	III	аза-	Олово	IV	станна-
Фосфор	III	фосфа-	Свинец	II	плюмба-
Мышьяк	III	арса-	Ртуть	II	меркура-

* Где это необходимо, *-а-* опускается.

Таблица 7

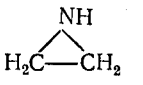
Окончания, соответствующие различным гетероциклам

Число элементов в кольце	Кольца, содержащие азот		Кольца, не содержащие азот	
	ненасыщенные	насыщенные	ненасыщенные	насыщенные
3	-ирин	-иридин	-ирен	-иран
4	-ет	-етидин	-ет	-етан
5	-ол	-олидин	-ол	-олан
6	-ин	*	-ин	-ан**

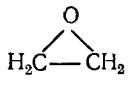
* Полная насыщенность обозначается добавлением приставки *пергидро-* к названию соответствующего ненасыщенного соединения.

** В случае кремния, германия, олова поступают, как сказано выше.

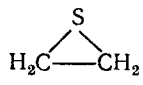
Примеры:



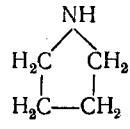
азиридин



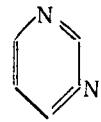
оксиран



тиран

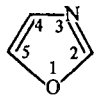


азолидин



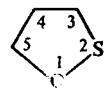
1,3-диазин

2. Если в гетероциклическом соединении присутствует два или более гетероатомов, то их перечисляют в порядке, соответствующем табл. 6. Неполная насыщенность циклов может быть выражена обозначением числа атомов водорода («Н») при соответствующем атоме в цикле, например «2Н». Нумерацию в гетероциклах проводят также в соответствии с табл. 6.

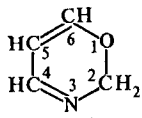


1,3-оксазол

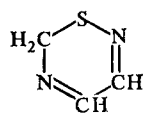
1,3-тиазол



1,2-оксатиолан

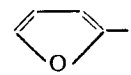
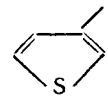
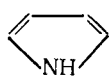
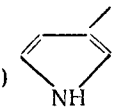
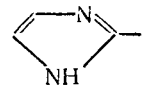
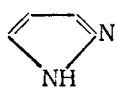
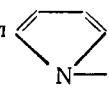


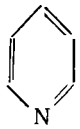
2Н-1,3-оксазин

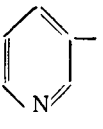


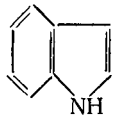
1,2,5-тиадиазин

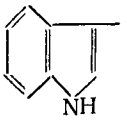
Сохраняются тривиальные названия для следующих соединений и их радикалов:

Название соединения		Название радикала	
Фуран		Фурил (показан 2-)	
Тиофен		Тиенил (показан 3-)	
Пиррол		Пирролил (показан 3-)	
Имидазол		2-Имидазолил	
Пиразол		1-Пиразолил	

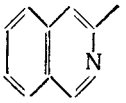
Пиридин 

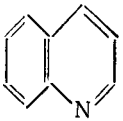
3-Пиридил 

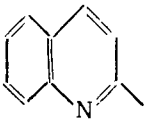
Индол 

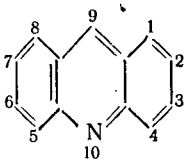
3-Индолил 

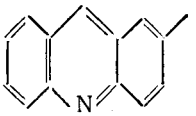
Изохинолин

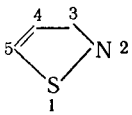
3-Изохинолил 

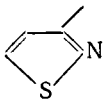
Хинолин 

2-Хинолил 

Акридин 

2-Акридинил 

Изотиазол 

3-Изотиазил 

II. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ

Прежде чем приступить к решению задач, следует внимательно изучить соответствующий раздел по учебнику. При этом необходимо обратить внимание на основные способы получения, химические свойства, условия реакций и на связь данного класса соединений с другими классами.

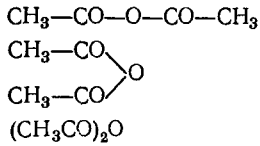
Все уравнения реакций следует записывать с указанием условий (температуры, давления, катализатора, растворителя).

Для всех органических веществ надо писать формулы строения, причем можно не указывать все связи углерод — водород. Функциональные группы в формулах обычно пишутся в правой части. Например:

бутан	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$
бутиловый спирт	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH$
бутановая кислота	$CH_3—CH_2—CH_2—COOH$

Формулы строения необходимо не только уметь писать, но и читать в различном написании, например:

$CH_3—CH_2—O—CO—CH_3$ } этилацетат, этилэтаноат или уксусноэтиловый эфир
$CH_3—COOC_2H_5$ }



уксусный ангидрид

Задачи, имеющиеся в каждом разделе настоящего сборника, можно разделить на шесть основных типов:

I. Изомерия и номенклатура органических соединений.

II. Синтез с помощью заданных реактивов.

III. Синтез на основании формулы строения заданного вещества.

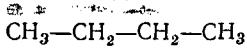
IV. Синтез заданного вещества из указанного.

V. Синтез вещества и написание для него ряда химических реакций.

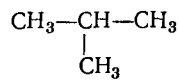
VI. Определение структурной формулы органического соединения.

I. *При написании изомерных формул* данного вещества можно пользоваться двумя приемами.

1. Исходя из формул изомеров предшествующего гомолога, заменяя в них различные по положению атомы водорода группой CH_3. Например, если требуется написать изомерные углеводороды состава C_5H_{12}, сначала пишут формулы изомерных углеводородов состава C_4H_{10}, которых всего два:

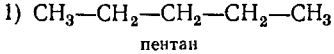


бутан

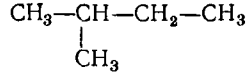


изобутан

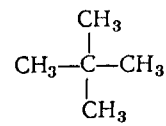
Заменяя различные водородные атомы в формулах изомеров бутана группой CH_3, получают:

1) 

пентан

2) 

изопентан

3) 

неопентан

2. Исходят из формулы нормального строения для заданного соединения. Изменяя положение функциональных групп или кратных связей, получают формулу изомеров. Например, для углеводорода состава C_6H_{12}:

1) $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH=CH_2$
1-гексен

2) $CH_3—CH_2—CH_2—CH=CH—CH_3$
2-гексен

3) $CH_3—CH_2—CH=CH—CH_2—CH_3$
3-гексен

Затем укорачивают цепь на одну группу $—CH_3$ и производят все возможные перестановки группы $—CH_3$ и кратной связи (в гомологических рядах других классов — и функциональной группы):

4) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH=CH_2$
4-метил-1-пентен

5) $CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}—CH_2—CH_2—CH_3$
2-метил-1-пентен

6) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH=CH—CH_3$
4-метил-2-пентен

7) $CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH=CH_2$
3-метил-1-пентен

8) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH—CH_2—CH_3$
2-метил-2-пентен

9) $CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH—CH_3$
3-метил-2-пентен

Наконец, укорачивают цепь еще на одну группу $—CH_3$ и еще раз проделывают все возможные перестановки групп $—CH_3$ и двойной связи:

10) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$
2,3-диметил-1-бутен

12) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}—CH=CH_2$
3,3-диметил-1-бутен

11) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}\equiv\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}—CH_3$
2,3-диметил-2-бутен

13) $CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle CH_2—CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$
2-этил-1-бутен

II. Синтез с помощью заданных реактивов требует составления полных уравнений реакций. Иногда ход превращения изображается схемой. Так обычно поступают, если требуется проводить ряд последовательных превращений. При решении такой задачи необходимо представлять ход химического процесса, знать условия проведения синтеза, предвидеть образование побочных продуктов.

Пример 1. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь бромистого изопропила и бромистого *втор*-бутила?

Решение.

1) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CHBr}} + 2Na \rightarrow CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CHNa}} + NaBr$
изопропилнатрий

$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CHNa}} + BrCH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_2}}—CH_3 \rightarrow CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_3 + NaBr$
2,3-диметилпентан

$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CHNa}} + BrCH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_3}} \rightarrow CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3 + NaBr$
2,3-диметилбутан

2) $CH_3-CH_2-CHBr(CH_3) + 2Na \rightarrow CH_3-CH_2-CHNa(CH_3) + NaBr$

втор-бутилнатрий

$CH_3-CH_2-CHNa(CH_3) + BrCH(CH_3)-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3 + NaBr$

2,3-диметилпентан

$CH_3-CH_2-CHNa(CH_3) + BrCH(CH_3)-CH_2-CH_3 \rightarrow$

$\rightarrow CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3 + NaBr$

3,4-диметилгексан

Решение этой задачи можно записать в виде схемы:

$$CH_3CHBr(CH_3) + CH_3-CH_2-CHBr(CH_3) \xrightarrow{Na}$$

$$\xrightarrow{Na} \begin{cases} \rightarrow CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3 \\ \rightarrow CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3 \\ \rightarrow CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3 \end{cases}$$

Здесь приведена упрощенная схема. В действительности получается более сложная смесь углеводородов.

Пример 2. Получите спирт реакцией Гриньяра, исходя из формальдегида и бромида изобутилмагния.

Решение.

$$CH_3-CH(CH_3)-CH_2MgBr + H_2CO \xrightarrow{\text{абс. эфир}} CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2OMgBr \rightarrow$$

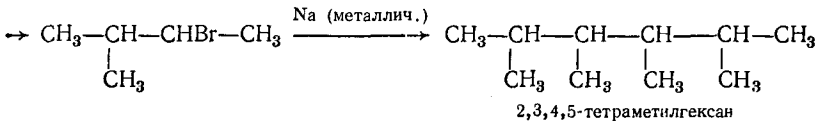
$$\xrightarrow[[H_2O]]{HCl} CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2OH + MgClBr$$

3-метил-1-бутанол

Пример 3. Какое соединение получится из хлористого изопентила при действии спиртового раствора КОН и далее при последовательном действии на продукты реакции HBr и металлического натрия?

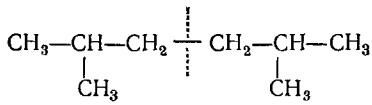
Решение.

$$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2Cl \xrightarrow{KOH\ (спирт.\ р\text{-}р)} CH_3-CH(CH_3)-CH=CH_2 \xrightarrow{HBr}$$

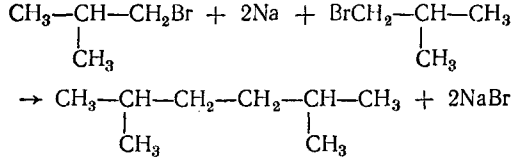


III. Для синтеза вещества на основании формулы строения надо выбрать исходные соединения и написать соответствующие реакции или схемы (с указанием условий). Решению такой задачи помогает разделение формулы строения заданного вещества на отдельные составные части — фрагменты, которые должны входить в форме легко отделимой части в формулы строения исходных веществ.

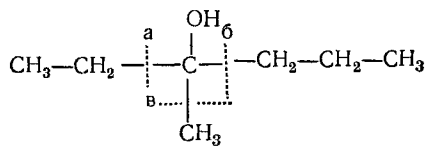
Пример 1. Получите реакцией Вюрца 2,5-диметилгексан.
Решение.



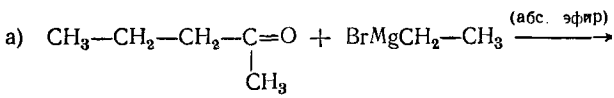
Получить 2,5-диметилгексан реакцией Вюрца можно тремя способами: из $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-CHBr-CH_3$ и CH_3Br; из $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2Br$ и $(CH_3)_2CHBr$ и, наконец, из $(CH_3)_2CH-CH_2Br$. Наиболее выгодным является тот путь, при котором 2,5-диметилгексан будет единственным продуктом реакции. Потому в качестве исходного продукта следует взять бромистый изобутил:

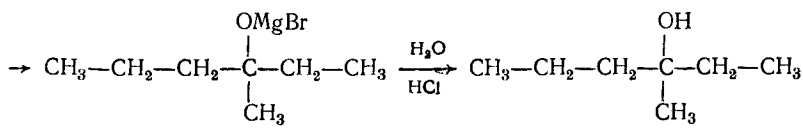


Пример 2. Реакцией Гриньяра получите 3-метил-3-гексанол.
Решение.

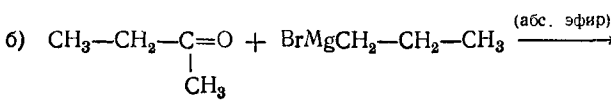


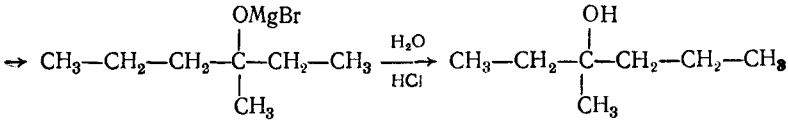
а)



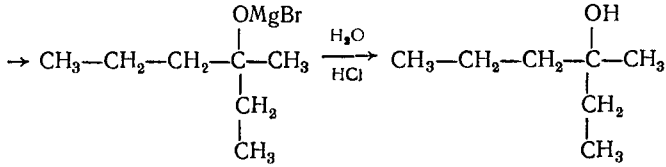


б)

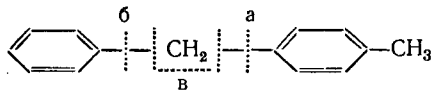




в) $CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)(CH_2-CH_3) + BrMgCH_3 \xrightarrow{\text{(абс. эфир)}}$



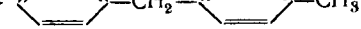
Пример 3. Фенил-*п*-толилметан получите реакцией Фриделя — Крафтса.
Решение.



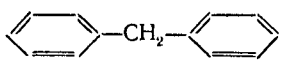
а) $C_6H_5-CH_2Cl + C_6H_4(CH_3)-CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$

б) $C_6H_6 + ClCH_2-C_6H_4-CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$

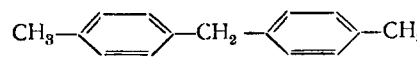
в) $C_6H_6 + CH_2Cl_2 + C_6H_4(CH_3)-CH_3 \xrightarrow{AlCl_3}$



В последнем случае наряду с фенил-*п*-толилметаном образуются побочные продукты:



дифенилметан



ди-*п*-толилметан

IV. При решении задач по синтезу заданного вещества из указанного требуется написать все промежуточные соединения, выбрать необходимые реактивы и указать условия проведения реакций.

Прежде чем решить задачу, необходимо выразить ее условие формулами строения. В данном случае лучше всего решать задачу обратным путем: идти от заданного (конечного) вещества к указанному и таким образом подбирать все необходимые исходные продукты.

Пример 1. При помощи каких реакций можно из 1-пентена получить 2-пентен?
Решение. Записываем задание формулами строения:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3$$

Затем начинаем подбирать такое исходное вещество, из которого путем ряда превращений можно получить 2-пентен. Исходное вещество должно быть по строению близко к 1-пентену. 2-Пентен может быть получен, например, из 2-бромпентана:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CHBr—CH_3 \xrightarrow{KOH\ (спирт.\ р\text{-}р)} \rightarrow CH_3—CH_2—CH=CH—CH_3$$

а 2-бромпентан — из алкена соответствующего строения, например из 1-пентена

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH=CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3—CH_2—CH_2—CHBr—CH_3$$

Таким образом, решение можно представить общей схемой:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH=CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3—CH_2—CH_2—CHBr—CH_3 \rightarrow$$
$$\xrightarrow{KOH\ (спирт.\ р\text{-}р)} CH_3—CH_2—CH=CH—CH_3$$

Задача может быть решена и другим способом. 2-Пентен можно получить дегидратацией 2-пентанола:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CHOH—CH_2 \xrightarrow{H_3PO_4} CH_3—CH_2—CH=CH—CH_3$$

который, в свою очередь, образуется при гидратации 1-пентена:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH=CH_2 \xrightarrow{H_2O,\ H_2SO_4} CH_3—CH_2—CH_2—CHOH—CH_3$$

Общая схема решения задачи:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH=CH_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} CH_3—CH_2—CH_2—CHOH—CH_3 \rightarrow$$
$$\xrightarrow[-H_2O]{H_3PO_4} CH_3—CH_2—CH=CH—CH_3$$

Пример 2. Напишите реакции, с помощью которых можно из 1-бутена получить метилэтилкетон.

Решение.

$$CH_3—CH_2—CH=CH_2 \longrightarrow CH_3—CO—CH_2—CH_3$$

Метилэтилкетон можно получить, например, гидратацией 1-бутина по Кучерову:

$$CH_3—CH_2—C\equiv CH \xrightarrow[Hg^{2+};\ H_2SO_4]{H_2O} CH_3—CH_2—CO—CH_3$$

1-Бутин может быть получен из 1, 2-дибромбутана:

$$CH_3—CH_2—CHBr—CH_2Br \xrightarrow{KOH\ (спирт.\ р\text{-}р)} CH_3—CH_2—C\equiv CH$$

1,2-Дибромбутан получается при бромировании 1-бутена:

$$CH_3—CH_2—CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3—CH_2—CHBr—CH_2Br$$

Общая схема решения задачи:

$$CH_3—CH_2—CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3—CH_2—CHBr—CH_2Br \rightarrow$$

$$\xrightarrow{KOH\ (изб.,\ спирт.\ р\text{-}р)} CH_3—CH_2—C\equiv CH \xrightarrow[Hg^{2+};\ H_2SO_4]{H_2O} \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3—CH_2—CO—CH_3$$

Может быть предложен и другой способ решения этой задачи.

Пример 3. Используя неорганические вещества, напишите схему образования 2-бутанола.

Решение.

$$\text{Неорганические реагенты} \rightarrow CH_3—CHOH—CH_2—CH_3$$

Из курса органической химии известно, что из неорганических реагентов легко получается ацетилен:

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow HC\equiv CH + Ca(OH)_2$$

2-Бутанол можно получить магнийорганическим синтезом, для чего нужны, например, уксусный альдегид и бромистый этилмагний. Для получения уксусного альдегида и бромистого этилмагния может быть использован ацетилен:

$$HC\equiv CH \xrightarrow[Hg^{2+};\ H_2SO_4]{H_2O} CH_3—CHO \xrightarrow{2\,[H]} CH_3—CH_2OH \rightarrow$$

$$\xrightarrow{PBr_3} CH_3—CH_2Br \xrightarrow[(абс.\ эфир)]{Mg} BrMgCH_2—CH_3$$

Затем проводим магнийорганический синтез (см. с. 40).

Для решения этой задачи могут быть предложены и другие способы с использованием ацетилена.

Пример 4. Приведите схему получения 1-фенил-1-этанола с использованием бензола и этилена.

Решение.

$$\begin{matrix} C_6H_6 \\ + \\ CH_2=CH_2 \end{matrix} \rightarrow C_6H_5CHOHCH_3$$

1-Фенил-1-этанол может быть получен реакцией Гриньяра (см. с. 40): а) из C_6H_5CHO и CH_3MgI; б) из C_6H_5MgBr и CH_3CHO. Чтобы использовать заданные исходные вещества, нужно идти третьим путем:

в) $$C_6H_6 \xrightarrow[Fe]{Br_2} C_6H_5Br \xrightarrow[абс.\ эфир]{Mg} C_6H_5MgBr$$

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{H_2O;\ H^+} CH_3—CH_2OH \xrightarrow[250°C]{Cu} CH_3CHO$$

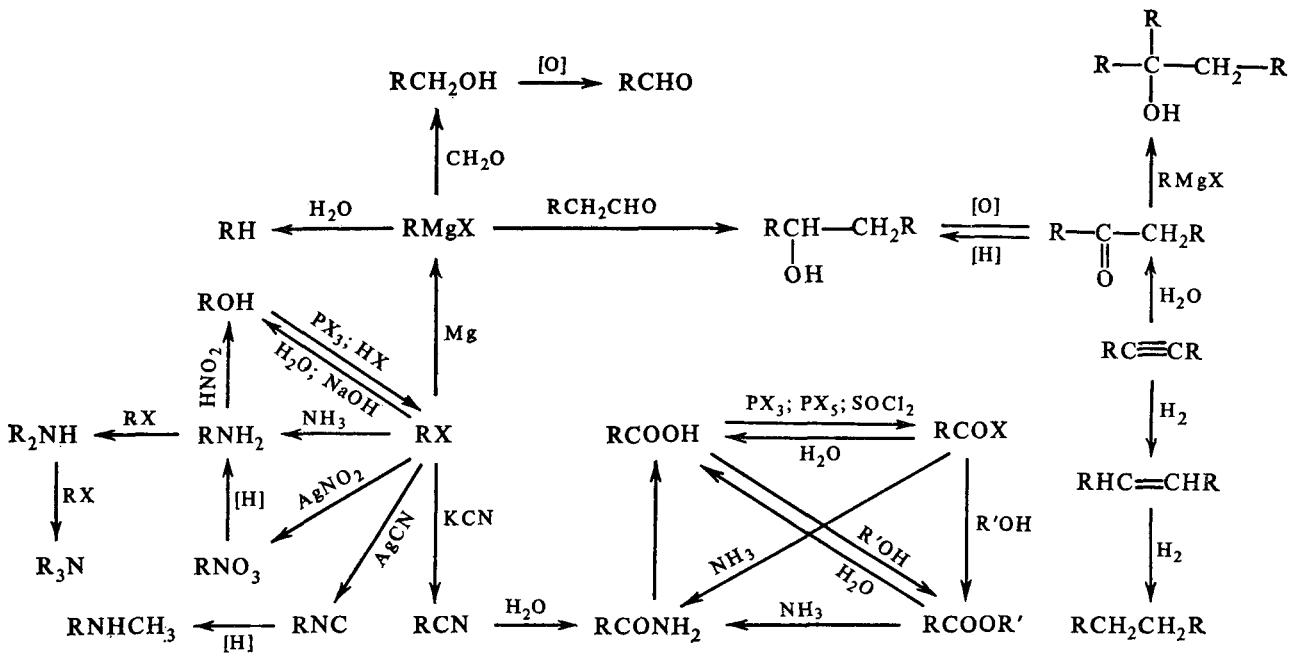
Может быть и другое решение этой задачи:

Бензол + Этилен → Этилбензол → Метилфенилхлорметан → 1-Фенил-1-этанол

V. Решение задач по синтезу вещества и написанию для него ряда реакций требует знания кроме способов получения химических свойств данного класса соединений.

VI. Определение структурной формулы органического соединения по его свойствам требует хорошего знания основных превращений важнейших классов органических соединений и умения

Схема переходов между важнейшими классами органических соединений



применять данные инструментальных методов анализа (спектроскопии, хроматографии). В задаче обычно указывается ряд свойств данного вещества и конечные продукты его превращений.

Пример 1. Установите строение вещества состава C_5H_{10}, если известно, что оно обесцвечивает бромную воду, в результате взаимодействия с HBr образует третичное бромпроизводное, а при окислении концентрированным раствором $KMnO_4$ образует уксусную кислоту и ацетон.

Решение. Общая формула вещества и способность его обесцвечивать бромную воду указывает на то, что это этиленовый углеводород. Образование при гидробромировании третичного бромпроизводного указывает на первично-третичный или вторично-третичный характер этиленовой группировки. При окислении концентрированным раствором $KMnO_4$ уксусная кислота и ацетон могли образоваться из алкена, имеющего следующие группировки: $CH_3—C=$ (с CH_3 внизу) и $=CH—CH_3$. Следовательно, строение исследуемого алкена

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH—CH_3$$

Пример 2. Напишите возможные структурные формулы соединения состава $C_5H_{10}O_2$, которое гидролизуется щелочью с образованием метилового спирта, а в ИК-спектре имеется две сильные полосы в области 1050—1300 $см^{-1}$, а также сильная полоса около 1740 $см^{-1}$.

Решение. Составу $C_5H_{10}O_2$ могут соответствовать гидроксиальдегиды, гидроксикетоны и сложные эфиры. Так как данное вещество гидролизуется щелочью с образованием метанола, то это сложный эфир метилового спирта и изомерных кислот состава $C_4H_8O_2$. Данные ИК-спектра подтверждают это: в спектре отсутствует широкая полоса в области 3200—3600 $см^{-1}$, характерная для ассоциированной ОН-группы. Подробно о применении физических методов для определения строения органических соединений см. [10].

Из разобранных примеров видно, что очень часто возможно несколько вариантов решения одной и той же задачи. Из всех вариантов выбирают тот, в котором применяются простейшие исходные вещества и синтез проходит без образования побочных продуктов.

При решении задач может быть полезной общая схема переходов между важнейшими классами органических соединений, приведенная на с. 44.

III. СОЕДИНЕНИЯ С ОТКРЫТОЙ ЦЕПЬЮ (ЖИРНЫЙ РЯД)

1. Предельные углеводороды (парафины, алканы)

1. Назовите геометрическую форму и укажите значение валентного угла для четырех эквивалентных sp^3-орбиталей.
2. Какие орбитали участвуют в образовании σ-связей в молекулах следующих веществ: водорода, хлористого водорода, аммиака, хлора, пропана.
3. Изобразите структуры молекул этана, пропана, бутана с помощью октетных формул и укажите характер связи.
4. Изобразите пространственное строение метильного радикала.
5. Какую электронную конфигурацию имеет углеродный атом

с неспаренным электроном в этильном, изопропильном и *трет*-бутильном радикалах?

6. Напишите структурные формулы одновалентных радикалов (углеводородных остатков, см. с. 5): а) состава $-C_3H_7$, $-C_4H_9$; б) соответствующих метилбутану; в) только третичных, соответствующих 2-метилпентану и 3-метилпентану. Все радикалы назовите.

7. Назовите по рациональной номенклатуре следующие углеводороды:

а) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$ б) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-CH_2-CH_3$

в) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

8. Назовите по систематической номенклатуре следующие углеводороды:

а) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

б) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

в) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH-CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ \ CH_3$

г) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_2-CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2-CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ \ CH_3$

д) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH-CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ \ CH_2$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ \ CH_2$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ \ CH_3$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ \ CH_2$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ \ CH_2$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ \ CH_3$

е) $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)\ CH_2CH(CH_3)_2$

ж) $CH_3CH_2CH(CH_3)\ C\ (CH_3)_2CH_2CH_2CH\ (CH_3)_2$

з) $C_2H_5CH(CH_3)\ C\ (CH_3)_2\ C\ (CH_3)_3$

9. Напишите структурные формулы следующих углеводородов: (названных по «рациональной» и систематической номенклатурам): а) метилэтилизобутилметана; б) триметил-*втор*-бутилметана; в) 2,5-диметилгексана; г) 3-метил-3-этилпентана; д) изопропил-2-метилгептана; е) 3-этилгептана; ж) 2,4-диметил-4-этилоктана; з) 4-изопропил-3-этилгептана; и) 5-(2-метилбутил)-4-этилдекана.

10. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_6H_{14}; укажите изомеры, содержащие третичные атомы углерода. Назовите углеводороды.

11. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_7H_{16}, главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их.

12. Напишите структурные формулы всех углеводородов, изомерных триметилпропилметану, и назовите их.

13. Напишите структурную формулу наиболее богатого метильными группами углеводорода состава C_8H_{18} и назовите его по систематической номенклатуре.

14. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_8H_{18}, имеющих в главной цепи шесть углеродных атомов, назовите их по систематической номенклатуре, укажите углеводороды, содержащие вторичные и третичные атомы углерода.

15. Правильно ли названы углеводороды: 3-метил-2-пропилпентан, 2,2-диметил-4-этилпентан? Если неправильно, дайте правильное название по систематической номенклатуре.

16. Изобразите возможные конформации в проекциях Ньюмена для этана, пропана и бутана (по связям $C_1—C_2$ и $C_2—C_3$).

17. Изобразите проекциями Ньюмена 2,3-диметилбутан в *анти*-конформации и скошенной конформации; для какой конформации возможна энантиомерия?

18. Расположите следующие углеводороды в порядке возрастания их температуры кипения: гексан, изогексан, пентан, 2,3-диметилбутан.

19. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь:

а) иодистого метила и иодистого изобутила;

б) иодистого этила и иодистого изопропила;

в) бромистого пропила и бромистого *втор*-бутила;

г) бромистого пропила и бромистого изогексила;

д) бромистого этила и бромистого изопентила.

20. Получите реакцией Вюрца следующие углеводороды: а) 2,6-диметилгептан; б) 2,8-диметилнонан; в) 3,4-диметилгексан; г) 2,5-диметилгексан; д) 3,10-диметилдодекан; е) 2,7-диметилоктан. В каких случаях образуется смесь углеводородов?

21. Какие первичные галогеналкилы при взаимодействии с металлическим натрием могут образовать только углеводороды следующего строения: а) 2,5-диметилгексан; б) 2,7-диметилоктан; в) 3,8-диметилдекан?

22. Из каких галогеналкилов можно получить 2,9-диметилдекан реакцией Вюрца? Какой галогеналкил наиболее целесообразно применить в этом случае?

23. Реакцией Вюрца получите октан и рассмотрите механизм реакции.

24. Какие углеводороды получаются при взаимодействии с водой: а) бромистого этилмагния; б) бромистого изопропилмагния; в) бромистого изобутилмагния?

25. Превратите бромистый изопентил в предельный углеводород: а) с тем же строением углеродного скелета и тем же числом углеродных атомов; б) с удвоенным числом углеродных атомов.

26. Получите 3-этилпентан гидрированием непредельного углеводорода и восстановлением галогенопроизводного.

27. Напишите реакции получения гексана из следующих соединений:

а) $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2Br$

б) $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH=CH_2$

в) $CH_3—CH_2—CH_2Br$

28. Получите этан, бутан и 2,3-диметилбутан электролизом водных растворов калиевых солей органических кислот соответствующего строения и рассмотрите механизм этой реакции на примере получения этана.

*29. Оцените возможность цепного радикального бромирования этана и пропана, исходя из энергии диссоциации связей:

Связь	Энергия	
	кДж/моль	ккал/моль
Br—Br	192,6	46
H—Br	368,5	87
$C_2H_5—H$	409,3	98
$i\text{-}C_3H_7—H$	393,6	94
$C_2H_5—Br$	272,2	65
$i\text{-}C_3H_7—Br$	247,0	59

*30. Сравните гомолитическое галогенирование (фторирование, хлорирование, бромирование и иодирование) этана, приняв во внимание энергию диссоциации связей (используйте данные из задачи 29):

Связь	Энергия	
	кДж/моль	ккал/моль
F—F	158,8	38
Cl—Cl	242,8	58
I—I	154,5	36,1
H—Cl	412,5	103
H—F	563,3	135
H—I	296,8	71
$C_2H_5—F$	443,1	106
$C_2H_5—Cl$	347,5	83
$C_2H_5—I$	219,6	53,5

*31. Сравните реакционную способность атомов водорода в изопентане у первичного, вторичного и третичного атомов углерода,

если при термическом хлорировании изопентана образовалась следующая смесь изомерных монохлорпроизводных: 30% 1-хлор-2-метилбутана, 15% 1-хлор-3-метилбутана, 33% 2-хлор-3-метилбутана и 22% 2-хлор-2-метилбутана.

*32. Рассчитайте ожидаемое содержание (в %) монохлорпроизводных при термическом хлорировании: а) изобутана; б) изогексана; в) 2,2,4-триметилпентана, если отношение скоростей реакции замещения водорода у первичного, вторичного и третичного атомов углерода составляет 1 : 3,3 : 4,4.

33. Определите состав (в %) монобромзамещенных в смеси, полученной бромированием изобутана, если соотношение реакционных способностей связи С—Н у первичного, вторичного и третичного атомов углерода составляет 1 : 32 : 1600.

34. Образование каких монохлорпроизводных возможно при хлорировании 2,2,3-триметилпентана? Рассмотрите механизм реакции. Какие факторы необходимо учитывать при определении главного направления реакции.

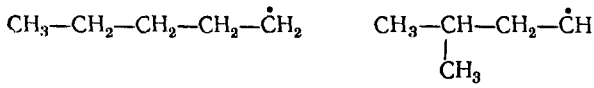
35. Напишите реакции сульфохлорирования, сульфоокисления и нитрования (по Коновалову) 2-метилпентана. Рассмотрите механизм фотохимического сульфохлорирования (S_R) углеводорода.

36. Напишите схему получения изопентана любым способом и реакции его нитрования и сульфохлорирования.

37. Какие нитроалканы получатся при нитровании бутана в газовой фазе?

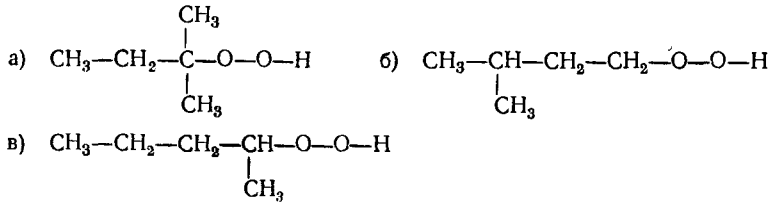
38. Какие радикалы могут образоваться при действии высоких температур: а) на гексан; б) на 2-метилпентан?

39. Какие химические превращения могут происходить при крекинге с радикалами пентилом и изопентилом



40. Расположите радикалы: метил, изопропил, *трет*-пентил и неопентил в порядке увеличения их устойчивости.

41. Напишите схемы распада гидроперекисей следующего строения:



42. Напишите структурную формулу органического вещества состава C_5H_{12}, если известно, что при его бромировании получается преимущественно третичное бромпроизводное, а при нитровании

(по Коновалову) — третичное нитросоединение. Объясните, почему замещение (S_R) наиболее легко происходит у третичного атома углерода.

2. Этиленовые углеводороды (олефины, алкены)

43. Укажите геометрическую форму и величину валентного угла для трех эквивалентных sp^2-орбиталей.

44. Какие орбитали участвуют в образовании σ-связей в молекуле 1-бутена?

45. Какие орбитали (*s*-, *p*-, гибридные) участвуют в образовании ковалентных связей (σ-, π-) в молекулах пропилена, изобутилена?

46. Какие виды ковалентных связей имеются в молекулах 2-бутена, 1-пентена, 2-метил-2-пентена?

47. Изобразите структуры этилена, пропилена и бутилена с помощью «октетных» формул.

48. Какую электронную конфигурацию имеет углеродный атом в метильном карбкатионе и карбанионе?

49. Изобразите пространственное строение следующих карбкатионов: CH_3^+ ; $CH_3CH_2^+$; $CH_3—\overset{+}{C}H—CH_3$; $(CH_3)_3C^+$.

50. Расположите карбкатионы: метильный, пропильный, *втор*-бутильный, аллильный и *трет*-пентильный в порядке увеличения их устойчивости.

51. Образуйте карбкатионы, присоединяя протон из следующих алкенов: пропилена, изобутилена, этилена, триметилэтилена. Расположите их в ряд по легкости образования.

52. Напишите структурные формулы всех одновалентных радикалов состава $—C_3H_5$ и назовите их.

53. Назовите следующие углеводороды по рациональной и систематической номенклатурам:

а) $CH_3—CH_2—\overset{>}{\underset{<}{C}}H=CH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_3$

б) $CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3—CH—CH_2—CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$

в) $CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle CH_2\\ \displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH—CH_2—CH_3$

г) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH=\underset{\displaystyle CH—CH_3\\ \displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}—CH_2—CH_3$

д) $CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH—CH_2—CH_3$

е) $(CH_3)_3CCH{=}CHCH_2CH_2CH(CH_3)_2$

ж) $C_2H_5CH(CH_3)C(CH_3){=}CHCH_2CH_2CH_3$

54. Напишите структурные формулы следующих углеводородов (названных по «рациональной» и систематической номенклатурам): а) изобутилена; б) *симм*-метилизопропилэтилена; в) *несимм*-метилизопропилэтилена; г) 2-метил-3-гексена; д) 2,3-диметил-1-пентена; е) 2,2,4-триметил-3-гексена; ж) 2,5,5-триметил-3-гептена; з) 2,2,6-триметил-4-октена.

55. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_5H_{10} и назовите их по систематической номенклатуре.

56. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_6H_{12} и назовите их.

***57.** Напишите формулы строения Z-2-гексена (*цис*-2-гексен) и Е-2-гексена (*транс*-2-гексен); назовите свойства, по которым изомеры будут отличаться.

58. Напишите проекционные формулы геометрических Z,E-изомеров следующих углеводородов:

а) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$

б) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$

в) $CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H{-}CH{=}CH{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H{-}CH_3$

г) $CH_3{-}CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH_2{-}CH_3$

59. Расположите следующие углеводороды в порядке возрастания их температуры кипения: 1-гексен, 2-гексен, 2-метил-1-пентен, 2,3-диметил-1-бутен.

60. Получите соответствующие этиленовые углеводороды дегидратацией спиртов следующего строения:

а) $CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H{-}CH_2{-}CH_2OH$

б) $CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_3$

в) $CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H{-}CHOH{-}CH_2{-}CH_3$

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

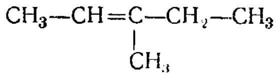
61. Какие углеводороды получаются при дегидратации: а) *втор*-бутилового спирта; б) *трет*-пентилового спирта; в) неопентилового спирта? Рассмотрите механизм дегидратации. В случае получения смеси двух алкенов определите преобладающий.

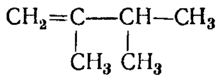
62. Напишите алкены, которые могут образоваться в результате потери протона ионами следующего строения: а) $CH_3CH_2CH_2\overset{+}{C}HCH_3$; б) $CH_3CH_2CH_2\overset{+}{C}(CH_3)_2$; в) $CH_3CH_2\overset{+}{C}(CH_3)CH(CH_3)_2$; г) $(CH_3)_3C\overset{+}{C}HCH_3$. Если образуется смесь, то укажите преобладающий в ней алкен.

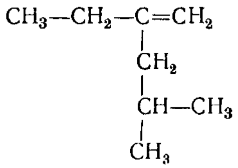
63. Получите этиленовые углеводороды из следующих галогенопроизводных: бромистого *втор*-бутила, бромистого изопентила, бромистого *трет*-пентила, 2-бром-3-метилгексана, 3-бром-2;3-диметилпентана, 4-бром-3-метилгептана.

64. Какие углеводороды получаются при действии цинка на следующие дигалогенопроизводные: 2,3-дибромпентан, 2,3-дибром-2-метилпентан?

65. Напишите формулы строения дигалогенопроизводных, из которых при взаимодействии с цинком можно получить следующие алкены:

а) 

б) 

в) 

Углеводороды и дигалогенопроизводные назовите.

66. Какими способами можно получить 1-бутен?

67. Получите 2-пентен из следующих соединений: а) 2-бромпентана; б) 1-пентанола; в) 2,3-дибромпентана; г) 2-пентина.

68. 4-Метил-1-пентен превратите в 4-метил-2-пентен. Напишите реакции их окисления концентрированным раствором $KMnO_4$.

69. Какой углеводород получится при восстановлении 2,3,4-триметил-2-пентена?

70. Получите любым способом 2-метил-1-пентен и напишите для него реакции с HBr и HOCl. Рассмотрите механизм реакций электрофильного присоединения A_E.

71. Из соответствующего галогенопроизводного получите 3-метил-1-пентен. Напишите реакции углеводорода с HBr в присутствии перекиси алкила и без нее. Рассмотрите механизм реакций.

72. Получите изопропилэтилен из соответствующего спирта и напишите реакции превращения его в триметилэтилен.

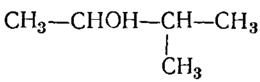
73. Из спирта соответствующего строения получите 4-метил-2-этил-1-пентен и напишите для последнего реакции электрофильного присоединения.

74. Напишите схему перехода 3-метил-1-пентена в 3-метил-2-пентен и для последнего напишите реакции с HCl и HOCl.

75. Какие соединения могут быть получены из пропена и изомерных бутенов при действии на них серной кислоты и затем воды?

76. Какой углеводород получится при действии спиртового раствора щелочи на 2-бром-2,4-диметилпентан? Назовите полученный углеводород и напишите для него реакции с HCl и H_2SO_4.

77. Какие углеводороды можно получить дегидратацией спирта следующего строения:



Для одного из полученных углеводородов напишите реакции присоединения HBr, HOCl, H_2SO_4, ICl.

78. Напишите формулы строения промежуточных и конечного продуктов в следующей схеме:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2Br \xrightarrow[\text{(спирт. р-р)}]{KOH} A \xrightarrow{HBr} B \xrightarrow{Na} C$$

79. Какой алкен (из каждой пары) более активен в реакции присоединения бромистого водорода: а) этилен или пропилен; б) пропилен или 1-бутен; в) 1-бутен или изобутилен; г) 2-пентен или 2-метил-2-бутен?

80. Расположите в ряд этилен, 1-бутен, изобутилен в порядке возрастания легкости гидратации в водном растворе кислоты.

*81. Напишите реакцию изобутилена с бромом: а) в водном растворе; б) в растворе метилового спирта. Рассмотрите механизм образования продуктов присоединения.

*82. При использовании каких реагентов получатся из 1-бутена соединения строения: а) $CH_3CH_2CHOHCH_2Cl$;
б) $CH_3CH_2CHOC_2H_5CH_2Cl$; *в) $CH_3CH_2CHBrCH_2Cl$?

83. Какой алкен и с каким реагентом дал следующие соединения:
а) $(CH_3)_2CBrCH_2CH_3$; б) $(CH_3)_2CHCOH(CH_3)_3$;
в) $CH_3CH_2COHCH_3CHClCH_3$?

*84. Как объяснить тот факт, что при взаимодействии 3,3-диметил-1-пентена с HCl образуется наряду с 3,3-диметил-2-хлорпентаном также 2,3-диметил-3-хлорпентан?

85. Для 2-метилпентана напишите реакцию с бромом, а для полученного третичного монобромпроизводного — со спиртовым раствором щелочи. Строение конечного соединения докажите озонолизом и окислением концентрированным раствором $KMnO_4$.

86. Из соответствующего галогенопроизводного получите 3-метил-2-пентен и используйте реакцию озонирования для доказательства его строения.

87. Получите любым способом следующие этиленовые углеводороды: 2,3-диметил-2-пентен, 3,6-диметил-3-гептен. Для доказательства строения углеводородов используйте озонирование.

88. Какие получатся соединения, если изомерные углеводороды 2-метил-2-бутен и 2-пентен подвергнуть озонолизу?

89. Получите 2,4-диметил-2-пентен и 2,2,4-триметил-3-гексен любым способом и напишите для углеводородов реакции гидрирования и озонирования.

90. Напишите структурные формулы этиленовых углеводородов, при озонолизе которых образуются:

а) метилэтилуксусный альдегид $CH_3CH_2CH(CH_3)CHO$ и формальдегид CH_2O; б) ацетон CH_3COCH_3 и пропионовый альдегид CH_3CH_2CHO; в) изопропилметилкетон $CH_3COCH(CH_3)_2$ и формальдегид CH_2O.

91. Для 2-метил-2-бутена и 2-метил-1-пентена напишите схемы окисления: а) разбавленным водным раствором $KMnO_4$; б) концентрированным водным раствором $KMnO_4$.

92. Напишите схему перехода 2-бром-3,4-диметилгексана в 3,4-диметил-2-гексен. Углеводород окислите концентрированным раствором $KMnO_4$.

93. Предложите возможные способы получения 2-метил-1-бутена и докажите его строение.

94. Проведите окисление 1-бутена и 2-пентена: а) кислородом воздуха без катализатора; б) кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора; в) хромовой смесью.

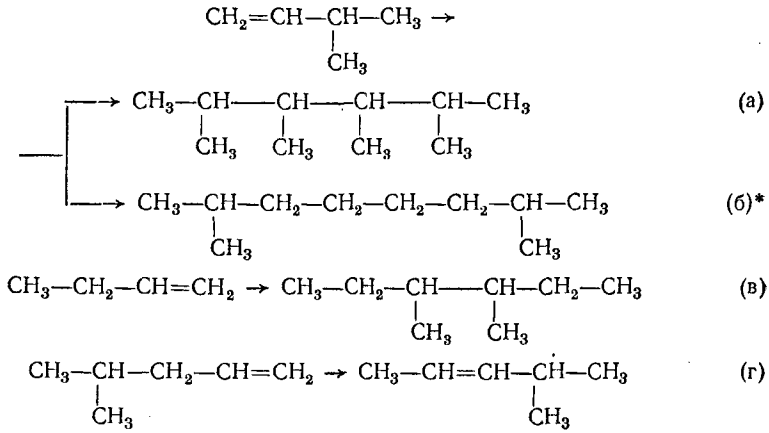
95. Для изобутилена и 2-бутена напишите схемы димеризации, рассмотрите механизм димеризации в присутствии серной кислоты; димеры подвергните озонолизу.

96. Напишите схему цепной полимеризации пропилена, изобутилена, 3-метил-1-бутена. На примере одного из них покажите механизм радикальной и ионной полимеризации.

97. С помощью каких реакций можно различить два изомерных углеводорода: $CH_3CH_2CH{=}C(CH_3)_2$ и $CH_3CH_2(CH_3)C{=}CHCH_3$?

98. Каким методом можно очистить 2,3-диметилпентан от примеси 1-гексена?

***99.** С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:



Назовите все углеводороды по систематической номенклатуре.

100. Напишите схему превращения изопентилового спирта в 2-метил-2-бутен.

***101.** Изобутилен конденсируется с этиленом и хлористым водородом, образуя 3,3-диметил-1-хлорбутан. Предложите ионный механизм этой реакции.

102. При озонолизе углеводорода состава C_7H_{14} получены ацетон CH_3COCH_3 и диметилуксусный альдегид $(CH_3)_2CHCHO$. Напишите структурную формулу углеводорода и назовите его.

103. Напишите формулу строения углеводорода состава C_6H_{12}, если известно, что он обесцвечивает бромную воду, при гидратации образует третичный спирт состава $C_6H_{13}OH$, а при окислении хромо-

вой смесью — ацетон и пропионовую кислоту. Напишите уравнения этих реакций.

104. Углеводород состава C_8H_{16} обесцвечивает бромную воду, растворяется в концентрированной серной кислоте, при гидрировании превращается в октан, при окислении концентрированным раствором $KMnO_4$ образует смесь HCOOH и $CH_3(CH_2)_5COOH$; в ИК-спектре углеводорода имеются полосы поглощения при 920 и 1620 $см^{-1}$. Напишите структурную формулу углеводорода.

***105.** Что можно сказать о структуре углеводорода состава C_5H_{10}, который в результате озонолиза образует уксусный и пропионовый альдегиды; в его ИК-спектре имеется сильная полоса в области 970—960 $см^{-1}$ и средняя в области 1675 $см^{-1}$?

***106.** В ИК-спектре 2-бутена, полученного восстановлением 2-бутина литийалюминийгидридом, имеется полоса в области 965 $см^{-1}$ (с.), а полученного восстановлением 2-бутина водородом в присутствии катализатора — в области 690 $см^{-1}$. Объясните, в чем отличие этих алкенов.

3. Ацетиленовые углеводороды (алкины)

107. Назовите геометрическую форму и величину валентного угла для двух эквивалентных *sp*-орбиталей.

108. Какие орбитали участвуют в образовании ковалентных связей в молекулах ацетилена, 1-пропина, 2-бутина, винилацетилена, 1-пентен-3-ина?

109. Какие ковалентные связи имеются в молекулах 1-бутина, 2-пентина, 1-гексен-2-ина?

110. Изобразите структуры ацетилена, метилацетилена, винилацетилена с помощью октетных формул.

111. Назовите следующие углеводороды по систематической номенклатуре:

а) $HC\equiv C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ б) $CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-C\equiv C-CH_2-CH_3$

в) $CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-C\equiv CH$ г) $HC\equiv C-CH=CH-CH_3$

д) $CH_3CH_2CH(CH_3)C\equiv CCH_2CH_2CH_3$

112. Напишите структурные формулы следующих углеводородов (названных по «рациональной» и систематической номенклатурам): а) метилацетилена; б) изобутилацетилена; в) неопентилацетилена; г) метил-*втор*-бутилацетилена; д) 2,5-диметил-3-гексина; е) 3,4-диметил-1-пентина; ж) 2,2,5-триметил-3-гексина; з) 2,7-диметил-3-октина; и) 3,3-диметил-1-бутина; к) 3-метил-1-гексен-4-ина; л) 3-метил-1,5-гексадиина.

113. Напишите структурные формулы изомерных ацетиленовых углеводородов состава C_6H_{10} и назовите их.

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

115. Напишите структурные формулы всех ацетиленовых углеводородов, образующих при гидрировании 2,2-диметилгексан.

116. Расположите следующие углеводороды в порядке возрастания их температуры кипения: 1-пентин, 2-пентин, 3-метил-1-бутин.

117. Расположите в ряд по возрастанию кислотных свойств соединения: вода, аммиак, ацетилен, этилен, цианистый водород.

118. Получите 5-метил-1-гексин из 5-метил-1-гексена. Напишите формулы строения углеводородов, изомерных 5-метил-1-гексину, и назовите их.

119. Используйте пропиловый спирт для получения пропина.

120. Какой алкин получится из 2,2-дибромбутана при действии избытка спиртового раствора щелочи?

121. Напишите схему реакции между 1,1-дибром-3-метилбутаном и избытком спиртового раствора щелочи.

122. Какой ацетиленовый углеводород может быть получен из 3,4-диметил-1-пентена?

123. Для 3,3-диметил-1-пентена напишите реакцию с бромом, а для полученного соединения — с избытком спиртового раствора щелочи.

124. Используйте ацетилен для получения следующих углеводородов: метилацетилена, этилацетилена, 4-метил-1-пентина, 5-метил-2-гексина.

125. С помощью реакции Иоцича получите: 1) из ацетилена 4-метил-1-пентин; 6-метил-3-гептин; б) из пропина 2-пентин; 5-метил-2-гексин.

126. Используя реакцию алкилирования ацетилена, получите: а) 5-метил-2-гексин; б) 6,6-диметил-3-гептин.

127. Напишите реакцию этилацетилена с амидом натрия, а для полученного вещества — с бромистым пропилом.

128. Какими способами можно получить 2-бутин?

129. Получите из 1-бром-4-метилпентана 4-метил-2-пентин.

130. Исходя из 3,3-диметил-1-бутанола, получите 3,3-диметил-1-бутин. Напишите для него реакцию гидратации.

131. Используя в качестве основных исходных продуктов этилен и пропилен, приведите схемы получения: 1-бутина, 3-гексина, 2-гексина, 2-метил-3-гексина, 2-метил-3-гептина, 2,5-диметил-3-гексина.

***132.** Предложите схему получения 4,4-диметил-1-пентина. Напишите реакцию хлорирования углеводорода щелочным раствором хлорноватистокислого натрия; приведите механизм этой реакции.

133. Напишите, с помощью каких реактивов и в каких условиях можно осуществить следующие превращения: а) 1-пентена в пропилацетилен; б) 3-метил-1-бутена в 3-метил-1-бутин; в) 3,3-диметил-1-бутена в 3,3-диметил-1-бутин; г) 1-гексена в бутилацетилен; д) 1-бутина в 2-бутин; е) 1-пентина в 2-пентин; ж) 4-метил-1-пентена в 4-

метил-2-пентин; 3) пентилового спирта $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ в 2-пентин.

134. Рассмотрите механизм и стереохимию электрофильного бромирования 2-бутина; сравните с электрофильным бромированием 2-бутена.

135. С помощью каких реакций 4,4-диметил-1-гексен можно превратить в 4,4-диметил-1-гексин? Напишите реакции гидратации углеводородов.

136. Получите любым способом 3-метил-1-пентин и напишите для него реакции: а) с водой (в условиях реакции Кучерова); б) с аммиачным раствором оксида серебра.

137. Получите из соответствующего дигалогенопроизводного 3-метил-1-бутин и напишите для углеводорода реакции с избытком бромистого водорода, водой (по Кучерову), Cu_2Cl_2.

138. Напишите для ацетилена реакции с синильной кислотой, муравьиной кислотой HCOOH, бутиловым спиртом $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$. Рассмотрите механизм нуклеофильного присоединения на одном из примеров.

139. Для 1-бутина и 3-метил-1-пентина напишите реакции со следующими веществами: водородом в присутствии катализатора, бромом, бромистым водородом, металлическим натрием, аммиачным раствором хлорида меди (I) Cu_2Cl_2, водой в присутствии катализатора.

140. Напишите схему получения 5-метил-1-гексина из 5-метил-1-гексена. Для ацетиленового углеводорода приведите примеры реакций замещения и электрофильного присоединения.

141. Как можно отличить 1-гексин от 2-гексина с помощью химических реакций и ИК-спектроскопии?

142. Напишите реакции конденсации: а) ацетилена с метилэтилкетоном $CH_3COCH_2CH_3$; б) метилацетилена с ацетоном CH_3COCH_3; в) винилацетилена с ацетоном; г) 3-метил-1-бутина с продуктом его гидратации; д) этилацетилена с формальдегидом. Предложите механизм реакции для примера (д).

143. Из ацетилена получите 2-бутин-1,4-диол.

144. В каких условиях и какими способами можно осуществить следующие превращения:

$$CH_4 \longrightarrow \begin{cases} \longrightarrow HC\equiv CH \\ \longrightarrow HC\equiv C-CH_3 \end{cases}$$

***145.** Используйте ацетилен для получения бутана.

146. Из каких галогенопроизводных может быть получен 1-бутин? Напишите для него по одному примеру реакций присоединения и замещения.

147. Приведите химические реакции, с помощью которых можно очистить пентан от примеси 1-пентена и 1-пентина.

148. Спирт строения $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2OH$ используйте для получения углеводородов: 4-метил-1-пентина и 4-метил-2-пентина. Докажите строение углеводородов окислением.

149. Напишите формулы строения промежуточных и конечного продуктов в следующих схемах:

а) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2Br \xrightarrow{KOH\ (спирт.\ р\text{-}р)} A \xrightarrow{Br_2} B \rightarrow$

$\xrightarrow{KOH\ (изб.,\ спирт.\ р\text{-}р)} C \xrightarrow{[Ag(NH_3)_2]OH} D$

б) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} A \xrightarrow{Br_2} B \rightarrow$

$\xrightarrow{KOH\ (изб.,\ спирт.\ р\text{-}р)} C \xrightarrow{Na} D \xrightarrow{BrCH_2-CH_2-CH_3} E$

150. При окислении ацетиленового углеводорода получены уксусная CH_3COOH и изомасляная $(CH_3)_2CHCOOH$ кислоты. Напишите структурную формулу исходного соединения и назовите его.

151. Напишите структурную формулу углеводорода состава C_5H_8, если известно, что он реагирует с бромом, с аммиачным раствором оксида серебра, при гидратации дает изопропилметилкетон. В ИК-спектре углеводорода имеются интенсивные полосы при 3300 и 2110 $см^{-1}$.

152. Углеводород состава C_6H_{10} присоединяет две молекулы брома; с аммиачным раствором хлорида меди (I) дает осадок; при окислении образует изовалериановую и угольную кислоты. Напишите формулу углеводорода и указанные реакции.

153. Углеводород состава C_5H_8 обесцвечивает бромную воду и водный раствор перманганата калия, окисляется в уксусную и пропионовую кислоты. Напишите структурную формулу углеводорода.

4. Диеновые углеводороды (алкадиены)

154. Какие орбитали участвуют в образовании ковалентных связей в молекулах 1,3-бутадиена, 1,3-пентадиена?

155. Какие виды ковалентных связей имеются в молекулах 2-метил-1,3-пентадиена, 1,3-гексадиена, 2,3-диметил-1,3-бутадиена?

156. Напишите для 1,3-бутадиена S-цис- и S-транс-конформации.

157. Назовите следующие углеводороды:

а) $CH_2=C=CH-CH_3$ б) $CH_2=CH-CH=CH_2$

в) $CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH-CH_3$ г) $CH_2=CH-CH=CH-CH_3$

д) $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$

158. Напишите структурные формулы следующих углеводородов: а) изопропилаллена; б) 2,4-гексадиена; в) 2,3-диметил-1,3-бутадиена; г) 2-метил-1,4-гексадиена; д) 2,5-диметил-1,5-гексадиена.

159. Напишите структурные формулы изомерных диеновых углеводородов состава C_5H_8. Углеводороды назовите.

160. Напишите структурные формулы всех диеновых углеводо-

родов состава C_6H_{10}, главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов. Углеводороды назовите.

161. Получите дивинил и изопрен дегидрогенизацией соответствующих смесей предельных и этиленовых углеводородов.

162. Дивинил получите из ацетилена с промежуточным образованием: а) уксусного альдегида; б) пропаргилового спирта; в) винилацетилена.

163. Получите изопрен: а) из ацетилена по методу Фаворского; б) из изобутилена и формальдегида.

164. По способу Лебедева получите дивинил. Напишите для дивинила реакции гидрирования, бромирования и гидробромирования.

*165. Напишите схему образования изопрена из изопентилового спирта и реакцию гидрохлорирования изопрена.

166. Проведите реакцию бромирования 2,4-гексадиена в присутствии перекиси алкила и покажите механизм этой реакции.

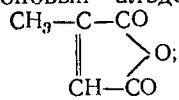
167. Для 1,3-пентадиена, 2,4-гексадиена, 3-метил-1,4-гептадиена напишите реакцию озонолиза.

168. Присоедините HCl (1 моль) а) к 1,3-пентадиену; б) к 2,3-диметил-1,3-бутадиену; в) к 1,4-пентадиену. Укажите углеводород, наиболее реакционноспособный в реакции присоединения. Продукты присоединения подвергните озонолизу.

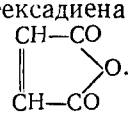
169. Напишите реакции 2-метил-1,3-пентадиена с бромом и бромистым водородом. Рассмотрите механизм последней реакции.

170. Для 1,3-пентадиена, изопрена и хлоропрена напишите реакции димеризации.

171. Напишите реакции диенового синтеза: а) для дивинила и изопрена, применяя в качестве диенофилов кротоновый альдегид $CH_3—CH=CH—CHO$ и цитраконовый ангидрид



б) для 2,4-гексадиена с акрилонитрилом $CH_2=CHCHO$ и малеиновым ангидридом



172. Напишите схему получения 2-хлор-1,3-бутадиена (хлоропрена) из ацетилена, реакцию полимеризации хлоропрена. Используйте озонолиз для доказательства строения полимера.

*173. Получите 2,3-диметил-1,3-бутадиен и представьте схему его полимеризации.

174. Напишите формулы строения *цис*-полибутадиена и *транс*-полиизопрена, если полимеризация происходит как 1,4-присоединение.

175. Напишите реакции 1,4-полимеризации: а) 2-метил-1,3-бутадиена; б) 1,3-пентадиена. Используйте озонолиз для доказательства строения полученных полимеров. На примере (а) покажите структуру стереорегулярного полимера.

176. Какие полимерные материалы могут быть получены на основе сополимеризации дивинила а) с этиленом; б) с пропиленом; в) с изобутиленом? На примере (а) рассмотрите механизм реакции.

177. Напишите структурную формулу углеводорода состава C_6H_{10}, если известно, что в результате озонолиза его получаются: а) формальдегид CH_2O и янтарный альдегид $OHCCH_2CH_2CHO$; б) формальдегид и диацетил $CH_3COCOCH_3$.

***178.** Напишите формулу строения углеводорода состава C_5H_8, если в результате его озонолиза получаются формальдегид CH_2O, уксусный альдегид CH_3CHO и глиоксаль $OHC—CHO$.

***179.** Установите строение диенового углеводорода состава C_6H_{10}, если известно, что, присоединяя одну молекулу брома, он образует продукт состава $C_6H_{10}Br_2$, в результате озонолиза которого получается бромацетон $CH_2BrCOCH_3$.

***180.** При окислении углеводорода C_8H_{14} образуются ацетон CH_3COCH_3 и щавелевая кислота $HOOC—COOH$. Какова структура этого углеводорода?

5. Галогенопроизводные

181. Расположите в порядке возрастания дипольного момента следующие моногалогенопроизводные: хлористый этил, бромистый этил, иодистый этил.

182. Какие дипольные моменты из перечисленных ниже ($6{,}25\times\times10^{-30}$; $6{,}08\cdot10^{-30}$; $5{,}51\cdot10^{-30}$ Кл · м) имеют иодистый метил, бромистый метил, хлористый метил?

183. Какое из соединений каждой пары имеет больший дипольный момент: а) $CH_3CH_2—Br$ и $CH_2=CH—Br$; б) $CH_2=CHCH_2—Br$ и $CH_3CH=CH—Br$; в) $CH_3CH_2CH_2—Br$ и $CH_2=CHCH_2—Br$? Дайте объяснение, рассмотрев взаимное влияние атомов в молекуле.

184. Расположите в ряды по возрастанию температуры кипения и плотности следующие галогеналкилы: хлористый бутил, бромистый бутил, бромистый пропил, бромистый *втор*-бутил, бромистый *трет*-бутил, иодистый пропил, иодистый изопропил, иодистый бутил, фтористый бутил.

185. Какое соединение имеет более высокую температуру кипения: 1-бром-1-бутен или 1-бром-2-бутен?

186. Назовите следующие соединения:

а) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}—CH_2Br$ б) $CH_3—CHBr—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}——\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}—CH_3$

в) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CBr}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}—CH=CH_2$ г) $CHCl=CCl_2$ д) $CH_2=CCl—CH=CH_2$

е) $CH_3CHBrCBr(CH_3)\,CH_2CH_3$

187. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 3-метил-2-хлорпентана; б) 2,2-диметил-3-хлоргексана; в) 5-метил-2,4-дихлоргептана; г) хлористого тетраметилена; д) хлористого про-

пилидена; е) 3-хлор-1-бутена; ж) 4-бром-4-метил-2-гексена; 3) 5-иод-5-метил-1-гексина.

188. Напишите структурные формулы изомерных галогенопроизводных состава C_4H_9Br и назовите их.

189. Напишите структурные формулы соединений состава $C_5H_{11}Cl$, главная цепь которых состоит из четырех углеродных атомов, и назовите их.

190. Напишите все возможные первичные изомерные хлорпроизводные галогеналкила состава $C_6H_{13}Cl$.

191. Напишите структурные формулы изомерных хлорпроизводных состава $C_5H_{11}Cl$. Укажите первичные, вторичные и третичные галогенопроизводные и назовите их.

192. Напишите структурные формулы галогенопроизводных состава $C_5H_{13}Br$, содержащих бром у третичного атома углерода, и назовите их по систематической номенклатуре.

193. Напишите проекционные формулы геометрических (Z- и E-) изомеров для 1,2-дихлорэтена и 2,3-дихлор-2-бутена. Сравните значения дипольных моментов для Z- и E-изомеров.

194. Представьте проекциями Ньюмена 1,2-дибромэтан в анти- и скошенных конформациях.

195. С помощью каких реагентов можно из бутилового спирта получить хлористый бутил? Укажите наиболее удобный метод получения.

196. Из изобутилового спирта, применяя красный фосфор и иод, получите 1-иод-2-метилпропан. Используйте этот галогеналкил для получения 2,5-диметилгексана.

***197.** Объясните, почему при взаимодействии этилового спирта с концентрированной HCl получается хлористый этил, а при взаимодействии с HI — этан. Воспользуйтесь значениями энергий диссоциации связей из задач 29 и 30.

198. Предложите схемы получения следующих галогенопроизводных: а) иодистого изопентила; б) 2-бромбутана; в) 3-метил-1-хлорбутана; г) 3,3-диметил-2-хлорбутана; д) 1,2-дибромпентана.

199. Получите бромистый изопропил из следующих соединений: пропана, пропена, пропина, пропилового спирта, изопропилового спирта.

200. Используя в качестве основного исходного продукта 1-бутен, предложите схемы синтезов: 1-бромбутана, 2-бромбутана, 3-бром-1-бутена, 1,2-дибромбутана, 2,2-дибромбутана.

201. Напишите схемы получения:

а) 2,2-дихлорбутана из 2,3-дихлорбутана;

б) 2-бром-3-метилбутана из бромистого изопентила;

в) бромистого *втор*-бутила из бромистого бутила;

г) хлористого изопропила из пропилового спирта;

д) иодистого *трет*-бутила из изобутилового спирта;

е) 1-бром-2-метилбутана из 2-метил-1-бутена;

ж) 1,2-дихлорэтана из этилового спирта.

202. Какие галогенопроизводные получатся при реакции бромистого водорода со следующими веществами: а) 1-бром-1-пентеном в

присутствии перекиси алкила, б) 1-пентином в условиях электрофильного присоединения (A_E)?

203. Предложите наиболее рациональный способ получения иодистого этила.

204. Укажите возможные способы получения фтористого пропила с использованием в качестве исходного продукта хлористого пропила.

205. Из 3-метил-1-бутена получите 2-бром-3-метилбутан. Напишите для последнего реакции с водным и спиртовым растворами щелочи.

206. Получите любым способом хлористый изобутил и напишите для него реакции: с цианистым калием, аммиаком, этилатом натрия, спиртовым и водным растворами щелочи. Рассмотрите механизм реакции гидролиза.

207. Из соответствующего непредельного углеводорода получите 2-бром-4-метилгексан. Напишите для последнего реакции с аммиаком, нитритом серебра и ацетатом натрия.

208. Из каких иодистых алкилов при действии спиртового раствора щелочи могут быть получены 2-метил-2-бутен и 1-пентен?

209. Какой углеводород получится при действии спиртового раствора щелочи на 3-бром-2-метилпентан?

210. Исходя из ацетилена, получите бромистый этил, напишите для последнего реакции: а) с нитритом серебра; б) с магнием в среде абсолютного эфира.

*__211.__ Предложите схемы превращений ацетилена в следующие галогенопроизводные: *а) $CH_3CHBrCH_2CH_3$; б) $CH_3CHBrCHBrCH_3$; в) $CH_2BrCHBrCH_2CH_3$; г) $CH_2{=}CHCl$; д) CH_3CHCl_2.

212. Для хлористого изобутила напишите реакцию со спиртовым раствором щелочи. Рассмотрите механизм реакции. Укажите образование побочных продуктов.

213. Расположите галогеналкилы в порядке изменения реакционной способности в реакциях, протекающих по S_N2 механизму: а) 1-бромпентан, 2-бромпентан, 2-бром-2-метилбутан; б) 1-бром-3-метилпентан, 2-бром-3-метилпентан, 3-бром-3-метилпентан.

214. Расположите в ряд по легкости дегидрогалогенирования (спиртовым раствором KOH) следующие галогеналкилы: а) 1-бром-4-метилгексан, 2-бром-4-метилгексан, 2-бром-2-метилгексан, 2-бром-2,3-диметилпентан; б) $CH_3CH_2CH_2F$, $CH_3CH_2CH_2Cl$, $CH_3CH_2CH_2Br$, $CH_3CH_2CH_2I$.

215. Из соответствующего этиленового углеводорода получите 2-иод-2-метилпентан и напишите реакции его с иодистым водородом, магнием в среде абсолютного эфира.

216. Используйте 1-бутен для получения бромистого бутила, напишите реакцию аммонолиза последнего и укажите механизм.

217. Напишите реакцию гидролиза для следующих галогенопроизводных: а) 1-хлорбутана; б) 1,1-дихлорбутана; в) 3-метил-2,2-дихлорпентана; г) 4-метил-1,2-дихлорпентана; д) 1,1,1-трихлорбутана.

218. Для 3-метил-1,3-дихлорбутана напишите реакции со спиртовым и водным растворами щелочи. Укажите механизм реакций.

219. С какими из перечисленных галогеналкилов реакция алкого-

лиза будет протекать наиболее вероятно по механизму S_N1: бромистый этил, бромистый пропил, бромистый *трет*-пентил, 2-бромпентан, 2-бром-2-метилгексан?

*220. Какие продукты получатся из: а) 1-бром-3-метилпентана, б) 3-бром-4,4-диметил-3-этилгексана при обработке их этилатом натрия в этиловом спирте? Рассмотрите механизм образования продуктов, дайте обоснование протекания реакций по S_N1 или S_N2, E1 и E2 механизму. Для какого из соединений будет преобладающей реакция элиминирования?

221. Какой из нижеследующих реагентов будет способствовать превращению бромистого бутила по реакции S_N2, а какой по реакции E2: а) CH_3NH_2; б) I^-; в) OH^-; г) CH_3O^-?

222. Из какого галогеналкила и с помощью каких реакций можно получить следующие соединения: пропан, пропилен, пропиловый спирт, пропилпропионат, пропиламин, пропилцианид и бромистый пропилмагний?

223. Напишите схемы следующих превращений:

а) $CH_3—CH_2—CHBr—CH_2Br \rightarrow CH_3—CH_2—CBr_2—CH_3$

б) $CH_3—CH_2—CBr_2—CH_3 \rightarrow CH_3—CHBr—CHBr—CH_3$

в) $CH_3—CH_2—CHBr_2 \longrightarrow \begin{cases} \rightarrow CH_3—CBr_2—CH_3 \\ \rightarrow CH_3—CHBr—CH_3 \end{cases}$

Укажите вицинальные и геминальные галогенопроизводные.

224. Получите 1-хлорпропан, 3-хлор-1-пропен и 2-хлор-1-пропен; сравните реакционную способность галогена хлорпроизводных на примере реакции с водным раствором щелочи.

*225. Проведите гидролиз 1-хлор-2-бутена. По какому механизму вероятнее всего будет протекать реакция?

226. Сравните скорость протекания реакции гидролиза по механизму S_N1 для 2-метил-2-хлорбутана и 3-метил-3-хлор-1-бутена.

227. Напишите формулы строения промежуточных и конечного продуктов в следующих схемах:

а) $CH_3—CH=CH_2 \xrightarrow{HBr} A \xrightarrow[\text{(абс. эфир)}]{Mg} B \xrightarrow{H_2O} C$

б) $CH_3—CH_2—CH_2—CHBr_2 \xrightarrow{KOH\ (изб.,\ спирт.\ р\text{-}р)} A \rightarrow$

$\xrightarrow{HBr\ (изб.)} B \xrightarrow{NaOH\ (водн.\ р\text{-}р)} C$

228. Напишите реакцию полимеризации: а) хлористого винила, б) хлоропрена (типа 1,4-присоединения); в) тетрафторэтилена. Укажите применение этих полимеров.

229. Определите структурную формулу вещества состава $C_6H_{13}Br$, которое при гидролизе дает третичный спирт, а при дегидробромировании — олефин, образующий при озонолизе ацетон (CH_3COCH_3) и пропаналь (CH_3CH_2CHO).

230. Установите строение соединения, которое после обработки цинковой пылью превращено в вещество, обесцвечивающее бромную воду и образующее при окислении в жестких условиях ацетон.

***231.** Определите строение соединения состава $C_5H_{11}Br$, которое при гидролизе в растворе спирта образует три продукта (на хроматограмме три пика): продукт I состава $C_5H_{12}O$ легко дегидратируется в кислой среде в продукт II; в ИК-спектре продукта I имеется широкая полоса в области 3550 —3450 $см^{-1}$. Продукты II и III обесцвечивают бромную воду; в ИК-спектре продукта II имеются полосы в области 1670 и 830 $см^{-1}$, в ПМР-спектре один винильный протон. В ИК-спектре продукта III имеется полоса в области 1650 $см^{-1}$; в ПМР-спектре — два винильных протона. Напишите механизм образования продуктов I, II и III.

232. Установите строение соединения C_3H_5Cl по ИК- и ПМР-спектрам, представленным на рис. 1 и 2.

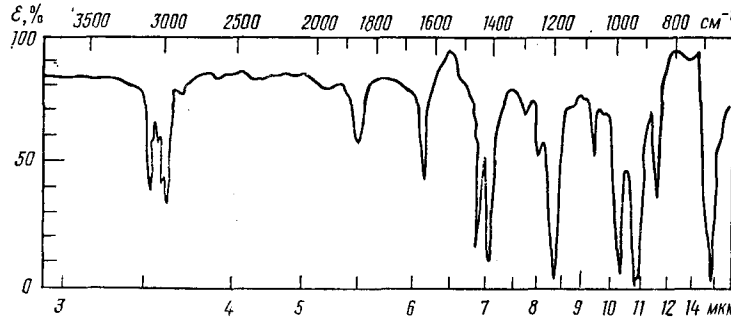


Рис. 1

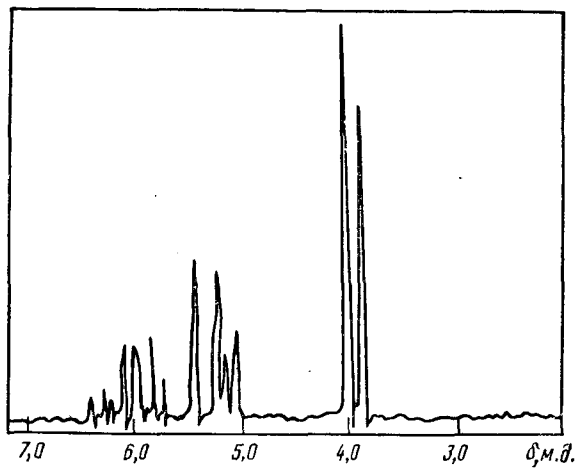


Рис. 2

6. Одноатомные и многоатомные спирты

233. Какие виды ковалентных связей имеются в следующих молекулах: $CH_3CH_2CH_2OH$, $CH_3CHOHCH_2CH_3$, $CH_2{=}CHCH_2OH$?

234. Покажите поляризацию связей в следующих соединениях: $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$, $CH_3CH_2CH{=}CH_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$, $CH_3CH{=}CHCH_2OH$.

235. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:

а) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CHOH{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_3$

б) $CH_3{-}CH(CH_3){-}COH(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_3$

в) $CH_3{-}C(CH_3)(CH_3){-}CH_2OH$

г) $CH_2OH{-}CHOH{-}CH(CH_3){-}CH_3$

д) $CH_2{=}CH{-}CHOH{-}CH_3$

е) $CH_3{-}CH(CH_3){-}COH(CH_3){-}C{\equiv}CH$

236. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 2-метил-3-пентанола; б) 2,3-диметил-2-бутанола; в) 2,2,4-триметил-3-пентанола; г) 2-метил-1-бутанола; д) 3-бутен-2-ола; е) 2-пропин-1-ола; ж) 2-метил-3-бутин-2-ола; з) 2-метил-2,3-бутандиола; и) 2,3-диметил-2,3-пентандиола; к) 4,4-диметил-1-пентен-3-ола.

237. Напишите структурные формулы следующих соединений и назовите их по систематической номенклатуре: а) бутиловый спирт; б) изопентиловый спирт; в) *втор*-бутиловый спирт; г) *трет*-бутиловый спирт; д) *трет*-пентиловый спирт; е) изобутиловый спирт; ж) аллиловый спирт; з) глицерин; и) триметиленгликоль; к) пропиленгликоль.

238. Назовите структурные формулы спиртов состава $C_5H_{11}OH$ и назовите их. Укажите, какие из изомеров содержат асимметрические атомы углерода.

239. Напишите структурные формулы первичных, вторичных и третичных спиртов состава $C_6H_{13}OH$ и назовите их.

240. Напишите структурные формулы непредельных спиртов состава C_4H_7OH и C_5H_9OH и назовите их по систематической номенклатуре.

241. Напишите структурные формулы α-гликолей состава $C_5H_{12}O_2$ и назовите их по систематической номенклатуре.

242. Расположите по возрастанию температуры кипения следующие спирты: 1-бутанол, 2-метил-1-пропанол, 1-пентанол, 2-пентанол, 2-метил-1-бутанол, 2-метил-2-бутанол.

243. Какое соединение из каждой пары будет иметь более высокую температуру кипения: а) 2-пропанол и 1,2-пропандиол; б) пропиловый спирт и метилэтиловый эфир; в) бутиловый спирт и хлористый бутил? Дайте обоснование.

244. Получите гидратацией соответствующих этиленовых углеводородов следующие спирты: 3,3-диметил-2-бутанол; 2-метил-2-пентанол; 3-метил-2-гексанол.

245. Какие спирты образуются в результате щелочного гидролиза: а) бромистого *втор*-бутила; б) 1-иод-4-метилпентана; в) 3-бром-1-бутена; г) этиленхлоргидрина; д) 2,3-дибромбутана? Назовите полученные соединения.

246. Какие одноатомные спирты получаются при восстановлении следующих соединений:

а) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHO$ б) $CH_3-CH_2-CO-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

в) $CH_3-CO-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

Для полученных спиртов напишите реакции дегидратации.

247. Напишите схемы следующих превращений: а) хлористого бутила в 2-бутанол; б) 2-бром-3-метилпентана в 3-метил-3-пентанол; в) хлористого изопентила в 3-метил-2-бутанол.

248. С помощью каких реакций можно осуществить превращение:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CHBr_2 \rightarrow CH_3-CHOH-CH_2-CH_3$$

249. Получите спирты реакцией Гриньяра, исходя: а) из формальдегида и бромистого изопропилмагния; б) уксусного альдегида и бромистого *втор*-бутилмагния; в) метилэтилкетона и бромистого пропилмагния.

250. Используя магнийорганический синтез, получите первичные и третичные спирты состава C_4H_9OH, вторичные спирты состава $C_5H_{11}OH$.

251. Реакцией Гриньяра получите спирты следующего строения:

а) $CH_3-CH_2-CHOH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ б) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{COH}}-CH_2-CH_3$

в) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2OH$

Для этих спиртов напишите реакции окисления.

252. Какие галогеналкилы и какие карбонильные соединения мо-

гут быть использованы для получения 4,5-диметил-4-гептанола реакцией Гриньяра? Напишите схемы синтезов для всех возможных вариантов.

253. Исходя из бромистого этилмагния и любого второго подходящего компонента, получите реакцией Гриньяра следующие спирты: пропиловый, бутиловый, 3-пентанол, 3-метил-3-пентанол.

254. Напишите схемы синтеза *втор*-бутилового спирта: а) из галогеналкила; б) из алкена; в) магнийорганическим синтезом.

255. Используя в качестве исходных веществ пропилен и этилен, получите 3-метил-2-бутанол и 2-метил-2-бутанол.

***256.** Напишите схемы превращений (с использованием только неорганических реактивов): а) пропилена в 2,3-диметил-2-бутанол; б) бутилена в 3,4-диметил-3-гексанол.

***257.** Используйте этиловый спирт для получения 3-метил-3-пентанола.

258. Предложите схемы получения пентилового спирта, используя в качестве одного из исходных продуктов: а) пропиловый спирт; б) бутиловый спирт.

259. Какие методы используются в промышленности для получения спиртов: метилового, этилового, изопропилового, *втор*-бутилового, *трет*-бутилового?

260. Напишите реакции гидратации 1-бутена и 3-метил-1-пентена в присутствии серной кислоты. Полученные соединения назовите и докажите строение их окислением.

261. Получите из соответствующих непредельных соединений: изопентиловый спирт, 4-метил-2-пентанол, 2-метил-2-бутанол. Для полученных спиртов напишите реакции: окисления, дегидрирования и дегидратации.

262. Сравните отношение к HCl: *н*-бутилового, *трет*-бутилового и неопентилового спиртов. Укажите спирт (спирты), который взаимодействует с HCl только в присутствии $ZnCl_2$; объясните роль катализатора и механизм реакции.

263. Какие соединения можно получить при взаимодействии пропилового спирта с серной кислотой на холоду и при нагревании?

264. Какие продукты могут образоваться из пропилового спирта и бромистого натрия в присутствии серной кислоты? Рассмотрите механизм реакции.

***265.** Сравните активность 1-пропанола и 1-хлорпропана в реакции нуклеофильного замещения с иодистым водородом. Напишите механизм реакций.

266. Расположите следующие соединения в порядке увеличения их кислотности: 2-метил-2-бутанол, 2-пентанол, 3-метил-1-бутанол, вода, метанол, аммиак, ацетилен.

267. Какой спирт из каждой пары будет проявлять более сильные кислотные свойства: а) $NO_2CH_2CH_2OH$ и CH_3CH_2OH; б) CH_3CH_2OH и CH_2OHCH_2OH; в) $CH_3CH_2CH_2OH$ и $CH_3CHClCH_2OH$; г) $CH_3CHOHCH_3$ и $CH_2OHCHOHCH_2OH$?

268. Напишите примеры реакций, характеризующие кислотные и основные свойства бутилового спирта.

269. Какие продукты получатся при дегидратации следующих соединений:

а) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH$ б) $CH_3-CHOH-CH_2-CH_2-CH_3$

в) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{COH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ г) $CH_3-CHOH-CH_2OH$

д) $HOCH_2-CHOH-CH_2OH$

Укажите, для каких из приведенных одноатомных спиртов реакция дегидратации протекает легче. Какие дегидратирующие агенты вы знаете?

270. Расположите в ряд по легкости дегидратации следующие спирты: 1) 4-метил-1-пентанол; б) 3-метил-2-бутанол; в) 3-метил-3-пентанол.

***271.** Используя в качестве исходного вещества ацетилен, напишите схемы получения: а) 1-бутанола; б) 2-бутанола; в) пропилового спирта; г) изопропилового спирта.

***272.** Каким способом можно осуществить превращения: а) 3-метил-1-бутанола в 2-метил-2-бутанол; б) изобутилового спирта в изопентиловый спирт? Напишите реакции окисления и дегидрирования всех спиртов.

273. Используйте изопентиловый спирт для получения 4-метил-2-пентанола. Для изопентилового спирта напишите реакции: с треххлористым фосфором, пятихлористым фосфором, хлористым тионилом.

274. Получите любым способом изобутиловый спирт и напишите реакции его с трехбромистым фосфором, красным фосфором и иодом.

275. Напишите реакцию первичного, вторичного и третичного спиртов состава $C_5H_{12}O$ с уксусной кислотой (в присутствии серной кислоты). Сравните скорость реакции этерификации.

***276.** Предложите схему превращения изобутилового спирта в хлористый *трет*-бутил. Для доказательства превращения напишите механизм реакции.

277. Получите любым способом 2,2,4-триметил-3-пентанол и напишите реакции спирта с иодистым метилмагнием, бромистоводородной кислотой, уксусной кислотой в присутствии H_2SO_4. Для реакции спирта с HBr напишите механизм и образование побочных продуктов.

278. По какому механизму (S_N1 или S_N2) будут протекать реакции 1-пропанола, 3-метил-3-пентанола и 2-пентанола с бромистым водородом? Для какого из спиртов наиболее вероятна конкурирующая реакция элиминирования — E1 и E2?

279. Какие реакции используются в промышленности для получения из этилового спирта диэтилового эфира, хлористого этила, диэтилсульфата, дивинила и хлораля?

280. Напишите реакции и приведите механизм внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации бутилового спирта.

281. Напишите схемы реакций окисления вторичного бутилового спирта и 2-метил-1-бутанола.

282. Предложите для следующих соединений схемы синтеза, исходя из пропилового спирта и других необходимых неорганических реагентов: пропилена, изопропилового спирта, ацетона, бромистого изопропила, дипропилового эфира, 2,3-диметил-2-бутанола, 2-метил-2-пентанола, пропилпропионата.

283. Используя реакцию Фаворского, получите следующие спирты: 3-этил-1-пентин-3-ол, 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ол. Укажите их применение.

***284.** Используя магнийорганический синтез, получите пропинол (пропаргиловый спирт). Какими реакциями можно установить наличие в спирте гидроксила и конечной ацетиленовой группировки?

285. Проведите реакцию гидратации для пропинола и 3-бутин-1-ола.

286. Какие два продукта присоединения получатся при реакции бромистого водорода: а) с 2-бутен-1-олом- и б) с 3-бутен-2-олом? Напишите механизм реакции (а).

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

$$C_2H_5MgBr \xrightarrow{CH{\equiv}CH} A \xrightarrow{CH_3CHO} B \xrightarrow{\text{гидролиз}} C \xrightarrow{NaNH_2} D \xrightarrow{CH_3CH_2Br} E$$

288. С помощью каких реакций можно осуществить превращение этилена в «динитрогликоль» и «этилцеллозольв?» Укажите применение полученных соединений.

289. Продукт дегидратации 2-пентанола окислен разбавленным раствором перманганата калия (реакция Вагнера). Полученное соединение обработано уксусным ангидридом. Напишите реакции и назовите все соединения.

290. Напишите и назовите соединения, получающиеся в результате следующих превращений:

а) $CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_2I \xrightarrow{KOH\ (\text{спирт. р-р})} A \xrightarrow{HI} B \rightarrow$

$$\xrightarrow{KOH\ (\text{спирт. р-р})} C \xrightarrow{KMnO_4\ (2\%\ \text{р-р})} D$$

б) $CH_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{C_6H_5\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}O{-}H} A \xrightarrow[H^+]{H_2O} B \xrightarrow[(H^+)]{2CH_3COOH} C$

291. Используя магнийорганический синтез, получите 2-метил-3-пентанол. Дегидратируйте его. Продукт дегидратации окислите разбавленным водным раствором $KMnO_4$.

292. При окислении гликоля получены диметилпропановая кислота и изопропилметилкетон. Напишите структурную формулу гликоля и назовите его по систематической номенклатуре.

293. Проведите дегидратацию в присутствии кислых катализато-

ров следующих диолов: 1,2-бутандиола; 2-метил-1,2-бутандиола; 3,4-гександиола; 4,4-диметил-2,3-пентандиола. Напишите механизм дегидратации.

*294. Какие соединения получатся при внутримолекулярной дегидратации 2-метил-1,4-бутандиола в присутствии кислых катализаторов?

*295. Из пропилена получите пинакон (2,3-диметил-2,3-бутандиол) и напишите схему его превращений под влиянием серной кислоты.

296. Глицерин получите из пропилена и напишите для глицерина реакции с уксусной и азотной кислотами.

*297. Из глицерина получите аллиловый спирт. Укажите области его применения.

*298. Используя неорганические реагенты, напишите схемы получения: а) 3-этил-3-пентанола; б) 3,4-диметил-3-гексанола.

299. Предложите схемы следующих превращений:

а) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2OH \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-CH_3$

б) $CH_3-CH_2-CHOH-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$

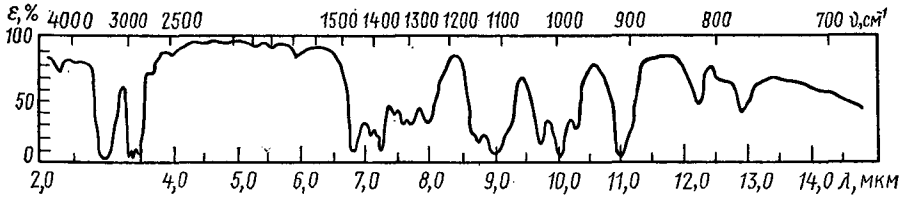


Рис. 3

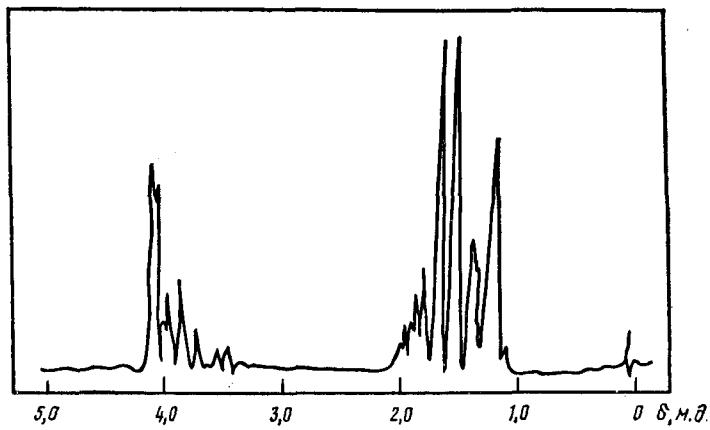


Рис. 4

300. С помощью каких реакций можно выделить 1-гексанол из смеси с гексаном и 1-гексеном?

301. Определите строение соединения состава $C_4H_{10}O$ по ИК- и ПМР-спектрам, представленным на рис. 3 и 4.

302. Синтезируйте спирт, который при окислении вначале образует кетон состава $C_5H_{10}O$, а при дальнейшем окислении — ацетон CH_3COCH_3 и уксусную кислоту CH_3COOH.

303. Напишите структурную формулу вещества состава $C_5H_{12}O$, если известно, что оно реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, при окислении дает кетон состава $C_5H_{10}O$, а при дегидратации образует 2-метил-2-бутен.

304. Вещество состава $C_5H_{12}O$ при нагревании с уксусной кислотой в присутствии небольшого количества H_2SO_4 дает соединение $C_7H_{14}O_2$; при окислении на первой стадии образует соединение $C_5H_{10}O$, при последующем окислении которого образуется смесь уксусной и пропионовой кислот. Определите строение вещества $C_5H_{12}O$ и напишите все перечисленные реакции.

305. Установите строение спирта состава $C_6H_{14}O$, который взаимодействует с концентрированной соляной кислотой, превращаясь в хлорпроизводное, окисляется $KMnO_4$ только в присутствии кислоты, главными продуктами окисления являются метилэтилкетон и уксусная кислота.

306. Спирт строения $C_7H_{16}O$ вступает в реакцию этерификации; при нагревании с Al_2O_3 образует соединение состава C_7H_{14}, озонолизом которого получены метилэтилкетон и пропионовый альдегид; установите строение спирта.

307. Установите строение вещества состава $C_5H_{12}O$, которое при взаимодействии с иодистым метилмагнием выделяет метан, а при окислении образует альдегид, обладающий оптической активностью.

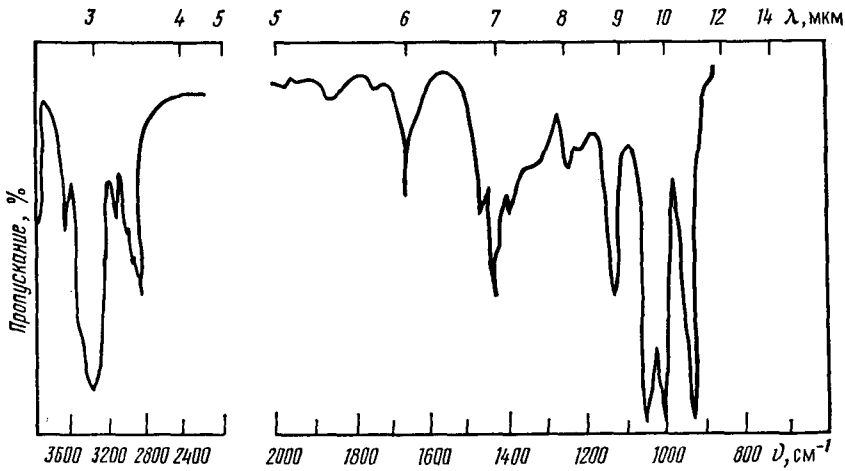


Рис. 5

308. Напишите структурную формулу вещества состава C_4H_8O, если известно, что оно обесцвечивает бромную воду, реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, а при осторожном окислении образует 3-бутеналь.

309. Вещество состава C_3H_6O обесцвечивает бромную воду, при взаимодействии с CH_3MgI выделяет метан, имеет ИК-спектр, приведенный на рис. 5. Установите структурную формулу вещества.

310. Установите строение вещества состава C_3H_4O, образующего осадок с аммиачным раствором оксида серебра, в ИК-спектре вещества имеются полосы 1050, 2130 и 3400—3300 $см^{-1}$.

311. Установите строение соединения состава $C_5H_{12}O_2$, которое при действии PCl_5 образует дигалогенопроизводное, при взаимодействии с металлическим натрием выделяет водород, с уксусной кислотой дает сложные эфиры, а при окислении образует ацетон и уксусную кислоту.

312. Вещество состава $C_4H_{10}O_2$ реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, при окислении образует двухосновную кислоту $C_4H_6O_4$; при озонолизе продукта дегидратации образуются глиоксаль и формальдегид. Напишите формулу строения этого вещества.

7. Простые эфиры. Окиси

313. Назовите следующие соединения:

а) $CH_3-O-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ б) $\left(CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2\right)_2O$

в) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ г) $CH_3-\underset{\displaystyle H_5C_2O}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH_2}}$

д) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\,\diagup}{CH}}-CH_2$ е) $CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\,\diagup}{CH}}-CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

314. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) бутилэтилового эфира; б) 2-метоксибутана; в) 2-этоксипропана; г) диизопропилового эфира; д) монометилового эфира этиленгликоля; е) бутилвинилового эфира; ж) окиси пропилена; з) 2-метил-1,2-эпоксипропана; и) 3,4-эпокси-1-бутена.

315. Напишите структурные формулы изомерных простых эфиров состава $C_4H_{10}O$ и $C_5H_{12}O$, назовите их.

316. Напишите структурные формулы α-, β-, γ-окисей, содержащих пять углеродных атомов.

317. Получите диэтиловый эфир методом дегидратации этилового спирта в присутствии серной кислоты. Укажите условия и механизм реакции.

318. Напишите реакции, с помощью которых можно отделить диэтиловый эфир от бромистого этила.

319. Из пропилового спирта через стадию образования галогенопроизводного получите смешанный простой эфир.

320. Из пропилена получите диизопропиловый эфир. Укажите области его применения.

321. Какие соединения образуются при пропускании смеси паров этилового и пропилового спиртов над окисью алюминия при различных температурах?

322. Получите диизопентиловый эфир: а) дегидратацией спирта; б) алкилированием. Перечислите дегидратирующие и алкилирующие агенты.

***323.** Исходя из галогеналкила и алкоголята спирта, предложите рациональный способ получения: а) *трет*-бутилэтилового эфира, б) изопропилэтилового эфира. По какому механизму будут проходить эти реакции?

324. Напишите реакцию пропилового эфира с металлическим натрием при нагревании (реакция Шорыгина).

325. На бутиловый спирт подействуйте пятихлористым фосфором, затем на полученное соединение — этилатом натрия. Напишите схемы реакций полученного соединения с HI (при нагревании), металлическим натрием и HCl.

326. Напишите схему получения бутилвинилового эфира, его полимеризации и укажите области применения полимера.

327. Какие вещества образуются при нагревании пропилэтилового эфира с концентрированной иодистоводородной кислотой, взятой в большом избытке? Напишите механизм реакции с HI.

***328.** Напишите схему следующего превращения:

329. Какое соединение образуется при действии влажного оксида серебра на иодистый пропил? Предложите два других способа получения того же соединения.

330. Напишите реакцию образования гидроперекиси при окислении кислородом воздуха следующих эфиров: метилэтилового, диэтилового, дипропилового. Предложите реакции, с помощью которых можно обнаружить присутствие гидроперекисей в эфире.

331. Напишите схему получения моноэтилового эфира этиленгликоля (этилцеллозольва) исходя из этилена. Укажите области его применения.

332. Напишите схему образования соединения, формула которого $HOCH_2—CH_2—O—CH_2CH_2OH$. Как это соединение назвать?

333. Из пропилена получите соответствующий диоксан методом Фаворского.

334. Предложите схему получения окиси этилена различными способами. Напишите реакции окиси этилена с аммиаком, этиламином, иодистым этилмагнием, синильной кислотой.

335. Напишите формулы промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах:

а) $CH_2—CH_2$ (O) $\xrightarrow{BrMgCH(CH_3)_2}$ A $\xrightarrow[HCl]{H_2O}$ B

б) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH=CH_2 \xrightarrow{HOCl}$ A $\xrightarrow{KOH}$ B $\xrightarrow{NH_3}$ C

336. Напишите схемы получения, исходя из окиси этилена, следующих соединений: а) $HOCH_2CH_2SCH_3$; б) $CH_2ClCH_2OC_2H_5$; в) $(ClCH_2CH_2)_3N$.

337. Получите окись тетраметилена (тетрагидрофуран) и укажите область ее применения.

338. Напишите реакции, отличающие простые эфиры от α-окисей.

*339. Установите строение вещества состава $C_7H_{16}O$, не реагирующего с металлическим натрием при обыкновенной температуре. При нагревании с иодистоводородной кислотой оно образует C_2H_5I и $C_5H_{11}I$, после обработки влажным оксидом серебра $C_5H_{11}I$ превращается в изопентиловый эфир.

8. Эфиры неорганических кислот

340. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) изопропилсерной кислоты; б) диэтилсульфата; в) метилпропилсульфата; г) пропилнитрата; д) тринитратглицерина; е) этилфосфорной кислоты; ж) триэтилфосфата.

341. Назовите следующие соединения:

а) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2OSO_3H$

б) $CH_3—CH_2ONO$

в) $CH_3—CH_2—CH_2ONO_2$

г) $CH_3—CH_2OSO_2ONa$

д) $CH_3—CH_2OSO_2O\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3$

342. Из пропилена получите натриевую соль изопропилсерной кислоты.

343. Получите любым способом диметилсульфат и укажите, где он применяется.

*344. Напишите реакции бутилсерной кислоты с водным раствором щелочи, этиловым спиртом (при нагревании до 140°С), реакцию гидролиза. Какие продукты получатся, если бутилсерную кислоту нагреть выше 160°С?

345. Напишите схему образования диэтилсульфата и реакции взаимодействия его с избыточным количеством раствора едкого натра.

346. Напишите реакции образования трибутилфосфата, используя хлорокись фосфора и соответствующий спирт.

347. Из этилена получите динитрат этиленгликоля и укажите область его применения.

348. Получите тринитрат глицерина. Где он применяется?

9. Тиолы и сульфиды

349. Назовите следующие соединения:

а) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-SH$ б) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-SNa$

в) $CH_3-S-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$

350. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) этантиола; б) 2-бутантиола; в) пропантиолята натрия; г) диметилсульфида; д) 1-метилтиопропана; е) β, β′-дихлордиэтилсульфида (иприт).

351. Получите из соответствующих галогенопроизводных бутантиол, диметилсульфид, метилэтилсульфид.

352. Напишите реакцию, которая происходит при пропускании паров бутилового спирта в смеси с сероводородом над окисью тория при 400°С.

353. Получите этантиол любым способом. Напишите реакции его с едким натром и оксидом ртути (II).

354. Сравните свойства этантиола и этилового спирта; объясните, почему тиолы в отличие от спиртов обладают кислыми свойствами.

355. Из соответствующего спирта через стадию образования галогенопроизводного получите дипропилсульфид. Для дипропилсульфида напишите схемы реакций окисления его пероксидом водорода и дымящей азотной кислотой.

356. Получите 2-пропантиол из соответствующего непредельного углеводорода. Напишите для 2-пропантиола реакции образования тиолята натрия и окисления.

357. Получите из бутилового спирта через натриевую соль алкилсерной кислоты 1-бутантиол. Что с ним произойдет при длительном воздействии воздуха? Поясните схемой.

358. Какое соединение получится при действии иода на этантиолят калия? Напишите реакцию восстановления полученного соединения водородом в момент выделения.

359. Напишите схемы образования дихлордиэтилсульфида (иприта) и действия на него окислителей ($CaOCl_2$).

10. Альдегиды и кетоны

360. Какую электронную конфигурацию имеет углеродный атом в молекуле формальдегида?

361. Укажите σ- и π-связи в молекулах следующих соединений: CH_3CH_2CHO, $CH_3COCH_2CH_3$, $CH_2=CHCOCH_3$.

362. Какие электронные эффекты будут проявляться в следующих молекулах: CH_3CHO, $ClCH_2CHO$, CH_3COCH_2Cl, $CH_2=CHCHO$, O_2NCH_2CHO, CCl_3CHO?

***363.** Объясните, почему отличаются значения дипольных момен-

тов пропионового ($9{,}1 \cdot 10^{-30}$ Кл · м) и акрилового ($10{,}14 \cdot 10^{-30}$ Кл · м) альдегидов.

364. Почему температура кипения бутаналя (76°С) ниже температуры кипения бутилового спирта (118°С), хотя молекула бутаналя более полярна ($\mu = 9{,}08 \cdot 10^{-30}$ Кл · м), чем молекула бутилового спирта ($\mu = 5{,}44 \cdot 10^{-30}$ Кл · м)?

365. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:

а) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHO$

б) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHO$

в) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-CH_2-CH_3$

г) $CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_2-CHO$

д) $CH_2=CH-CO-CH_3$

е) $OHC-CH_2-CHO$

ж) $CH_3-CO-CO-CH_2-CH_3$

366. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) изомасляного альдегида; б) изобутилметилкетона; в) 2-метилпентаналя; г) метилбутанона; д) 3-метилгексаналя; е) 5,5-диметил-3-гексанона; ж) 2,2,6-триметил-4-гептанона; з) 3-метил-2-бутеналя; и) 2-метил-2-гептен-4-она; к) диметилглиоксима; л) 2,4-пентандиона.

367. Напишите структурные формулы изомерных альдегидов и кетонов общей формулы $C_5H_{10}O$ и назовите их.

368. Напишите структурные формулы изомерных непредельных альдегидов состава C_4H_6O и назовите их.

369. Напишите структурные формулы кетонов состава $C_7H_{14}O$, содержащих главные цепи из пяти атомов углерода, и назовите их.

370. Какие карбонильные соединения получатся в результате окисления или каталитического дегидрирования: а) 1-бутанола; б) 2-бутанола; в) 2-метил-1-бутанола; г) 2,4-диметил-1-пентанола; д) 3-метил-1-гексанола; е) 2-метил-3-пентанола; ж) 4,4-диметил-3-гексанола; з) триметиленгликоля; и) 2,4-пентандиола; к) 2,5-гептандиола?

371. Окислением каких спиртов можно получить следующие карбонильные соединения: метилбутанон; *трет*-бутилэтилкетон; 3-метилбутаналь; 3,4-диметилгексаналь; 2,5-гександион?

372. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:

а) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CHCl_2 \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-CH_3$

б) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_2OH \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CO-CH_3$

373. Из соответствующих дигалогенопроизводных получите следующие карбонильные соединения: а) пропаналь; б) 4,4-диметилпентаналь; в) метилбутанон.

374. Напишите реакции гидролиза следующих дигалогенопроизводных: 1,1-дибром-3-метилпентана; 3,3-дибром-2-метилпентана. Назовите полученные соединения.

375. Пиролизом соответствующих органических кислот получите следующие соединения: метилпропаналь, пентаналь, изопропилметилкетон.

376. Какое соединение получится при сухой перегонке ацетата кальция?

377. Какие карбонильные соединения получатся при пиролизе смесей карбоновых кислот: а) HCOOH и $(CH_3)_2CHCH_2COOH$; б) CH_3CH_2COOH и $(CH_3)_2CHCOOH$; в) CH_3COOH и $CH_3CH_2CH_2COOH$?

378. Какие альдегиды можно получить из пропилена реакцией оксосинтеза? Укажите условия реакции.

379. Из какого этиленового углеводорода реакцией оксосинтеза можно получить 3-метилбутаналь и диметилпропаналь?

380. Проведите гидролиз соединений, полученных взаимодействием этилового эфира муравьиной кислоты: а) с бромистым этилмагнием; б) с иодистым изопропилмагнием; в) с бромистым изобутилмагнием.

381. Используя магнийорганический синтез, получите 2-метилбутаналь, 3,3-диметилбутаналь.

*382. Какие соединения образуются при гидролизе продуктов присоединения иодистого метилмагния к следующим соединениям:

а) $CH_3—CH_2—COOC_2H_5$ б) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—COCl$ в) $CH_3—C\equiv N$

383. Получите 3-пентанон: а) окислением спирта; б) гидролизом дигалогенпроизводного; в) гидратацией ацетиленового углеводорода; г) пиролизом органических кислот; д) магнийорганическим синтезом.

384. Используйте изопентиловый спирт и неорганические реагенты для получения 2,6-диметил-4-гептанона.

385. Предложите схемы получения ацетона из следующих исходных веществ: а) этилового спирта; б) пропилового спирта; в) пропилена.

386. Напишите схемы образования метилэтилкетона из следующих веществ: а) этилового спирта; б) бутилового спирта; в) метилового спирта и пропионового альдегида; г) этилацетилена.

387. Напишите реакции, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

а) $CH_2=CH—CH_2—CH_2—CH_3 \rightarrow CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_3$

б) $CH_3—CH_2—CH_2—CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}—CH_3 \rightarrow \begin{cases} CH_3—CH_2—CH_2—CHO \\ CH_3—CO—CH_3 \end{cases}$

388. Получите 3-метилпентаналь окислением соответствующего спирта. Напишите для альдегида реакции с хлоридом фосфора (V),

хлором, синильной кислотой, аммиаком. Приведите механизм реакции 3-метилпентаналя с HCN; почему реакция может происходить только в щелочной среде?

389. Реакцией Гриньяра получите: 2-метилбутаналь; 5-метил-2-гексанон. Напишите реакции для полученных соединений с гидроксиламином. Приведите механизм.

390. Напишите реакцию изопропилметилкетона с гидросульфитом натрия и покажите разложение гидросульфитного соединения разбавленной соляной кислотой или карбонатом натрия при нагревании.

***391.** Какими методами можно получить пинаколин $(CH_3)_3C—COCH_3$ из следующих соединений: а) 2,3-диметил-2,3-бутандиола (пинакона); б) диметилбутина? Приведите для пинаколина примеры реакций с производными гидразина.

392. Какие карбонильные соединения могут быть получены из 1,2-бутандиола и 2-метил-2,3-пентандиола в результате пинаколиновой перегруппировки?

393. Используя изобутилен, через стадию пинаколиновой перегруппировки 2-метил-1,2-пропандиола получите изомасляный альдегид.

394. Из 1-бутина получите бутанон и напишите для него реакции с хлоридом фосфора (V), синильной кислотой, гидросульфитом натрия и гидроксиламином. Приведите механизм последней реакции.

395. 3-Метил-2-пентанон получите, исходя из алкина соответствующего строения. Для кетона напишите реакцию бромирования и схему окисления.

396. Из пропионового альдегида получите 1,1-диметоксипропан. Напишите механизм реакции.

397. Гидратацией соответствующего ацетиленового углеводорода получите 4,4-диметил-2-пентанон и напишите для кетона реакции образования семикарбазона и фенилгидразона.

398. Расположите в ряд по увеличению реакционной способности в реакциях нуклеофильного присоединения: формальдегид, уксусный альдегид, ацетон, хлоруксусный альдегид.

399. Какое из соединений каждой пары будет проявлять бóльшую активность в реакциях нуклеофильного присоединения:

а) NO_2CH_2CHO и CH_3CHO в) $CH_2=CHCHO$ и CH_3CH_2CHO

б) $ClCH_2COCH_3$ и CH_3COCH_3 г) $HOCH_2CHO$ и CH_3CHO

400. Получите любым способом метилбутанон, напишите реакцию его с гидразином. Что произойдет с гидразоном кетона при нагревании с едким кали (реакция Кижнера)?

***401.** Предложите способы получения ацетона и метилэтилкетона с использованием в качестве основного исходного вещества ацетилена.

***402.** Предложите схему превращения бутаналя в бутанон.

403. Напишите реакции альдольной и кротоновой конденсации для следующих альдегидов: пропаналя, бутаналя, метилпропаналя, 2-метилбутаналя, 2,2-диметилпропаналя. Укажите, все ли перечис-

ленные альдегиды будут участвовать в альдольной и кротоновой конденсации. На одном из примеров приведите механизм конденсации в слабощелочной среде.

404. Из каких карбонильных соединений и в каких условиях могут быть получены следующие соединения: а) 3-гидрокси-2-пропилгептаналь; б) 2-пропил-2-гептеналь; в) 3-гидрокси-2-изопропил-5-метилгексаналь; г) 2-изопропил-5-метил-2-гексеналь?

***405.** Используя продукты альдольной конденсации в качестве промежуточных, покажите, как можно получить: а) из уксусного альдегида 1,3-бутандиол, 2-бутен-1-ол, 3-хлорбутаналь; б) из бутаналя *втор*-бутилпропилкетон.

406. Напишите реакцию альдольной конденсации продуктов озонолиза 2-метил-2-гексена.

407. Проведите альдольную конденсацию: а) уксусного альдегида с формальдегидом; б) уксусного альдегида с избытком формальдегида; в) формальдегида с изомасляным альдегидом.

408. Напишите схемы превращения хлористого бутила: а) в бутаналь; б) в бутанон.

409. Используя формальдегид и пентаналь, предложите схему получения 2-метилпентаналя.

410. Напишите схему *сложноэфирной конденсации* Тищенко для бутаналя и рассмотрите механизм конденсации.

411. В какие соединения превратятся формальдегид, диметилпропаналь под влиянием концентрированного раствора щелочи?

412. Какое соединение образуется при каталитическом действии алкоголята алюминия на пентаналь?

***413.** Предложите схему превращения

$$CH_3CH{=}CH_2 \rightarrow CH_3CH_2CHO$$

***414.** Какие соединения образуются, если метилэтилкетон подвергнуть конденсации типа альдольной?

415. Для пропионового альдегида напишите реакции конденсации со следующими соединениями: а) CH_2O; б) CH_3COCH_3; в) $CH_3C{\equiv}CH$; г) $CH_3CH_2NO_2$.

416. Какие карбанионы образуются при действии основания на следующие вещества: а) ацетон; б) 2,2-диметил-3-гексанон; в) 3-пентеналь; г) метилпропаналь?

417. Напишите схемы окисления кетонов: а) бутанона; б) 2-метил-3-пентанона; в) 2,2-диметил-3-гексанона.

418. Напишите формулы строения кетонов по продуктам их окисления:

а) $(CH_3)_2CHCOOH$, CH_3CH_2COOH, $(CH_3)_2CHCH_2COOH$, CH_3COOH;

б) $CH_3CH_2CH(CH_3)COOH$, CH_3COOH, CH_3CH_2COOH;

в) $(CH_3)_3CCOOH$, CH_3CH_2COOH;

г) $CH_3CH_2C(CH_3)_2COOH$, CH_3COCH_3

419. Напишите формулы строения промежуточных и конечных соединений в следующих схемах:

а) $HC\equiv CH \xrightarrow[[C_4H_9ONa]]{C_4H_9OH} A \xrightarrow[H^+]{H_2O} B \xrightarrow{NH_2OH} C$

б) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2Br \xrightarrow{KOH\ (спирт.\ р\text{-}р)} A \xrightarrow{HCl} B \xrightarrow{NaOH\ (водн.\ р\text{-}р)} C \xrightarrow{[O]} D \xrightarrow{C_6H_5NH-NH_2} E$

в) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-CH_3 \xrightarrow{2[H]} A \xrightarrow{HBr} B \xrightarrow[(абс.\ эфир)]{Mg} C \xrightarrow[(абс.\ эфир)]{CH_2O} D \xrightarrow[HCl]{H_2O} E \xrightarrow{PCl_5} F$

420. Какими реакциями можно отличить бутаналь от бутанола, ацетон от изомерного ему пропаналя?

421. Предложите химический метод, с помощью которого можно отделить: а) гексаналь от гексана, б) бутаналь от диэтилацеталя бутаналя, в) пентаналь от диэтилкетона.

422. Напишите реакцию полимеризации пропионового альдегида (образование тримера). Укажите условия реакции.

423. Проведите реакцию альдольной конденсации уксусного альдегида с ацетоном. Полученное соединение дегидратируйте.

424. Получите из глицерина акриловый альдегид, для которого напишите реакции: с гидросульфитом натрия, хлористым водородом, гидроксиламином.

425. Используя в качестве исходного вещества ацетилен, получите 2-бутеналь и напишите для альдегида реакцию с синильной кислотой.

426. Получите винилметилкетон, исходя из следующих веществ: а) ацетилена и неорганических реагентов; б) ацетона и формальдегида. Напишите реакцию полимеризации винилметилкетона и взаимодействие кетона с бромистым водородом.

*427. Реакцией конденсации сложного эфира и кетона (Клайзен) получите пропионилацетон. Напишите его таутомерные формы.

428. Предложите схему превращения 2-бутанола в диацетил.

429. Для диацетила напишите реакцию с избытком гидроксиламина. Где применяется полученное соединение?

*430. Предложите схемы, с помощью которых можно осуществить превращения ацетилена: а) в этилэтаноат, б) в 2,4-пентандион.

431. С помощью каких реакций можно отличить: а) метилкетен и акриловый альдегид; б) винилметилкетон и 2-бутеналь?

432. Напишите структурную формулу вещества состава C_4H_8O, если известно, что оно дает гидросульфитное соединение, реагирует с гидроксиламином, дает реакцию серебряного зеркала и окисляется в изомасляную кислоту.

433. Определите строение вещества состава $C_5H_{10}O$, которое реагирует с гидроксиламином и гидросульфитом натрия, не дает реак-

ции серебряного зеркала, а главными продуктами его окисления являются уксусная кислота и ацетон.

434. Установите строение соединения $C_6H_{12}O$, которое образует оксим, окисляется аммиачным раствором оксида серебра, а под воздействием концентрированного раствора КОН превращается в два вещества состава $C_6H_{11}OK$ и $C_6H_{14}O$; последнее при взаимодействии с металлическим натрием выделяет водород.

435. Соединение состава $C_7H_{14}O$ образует фенилгидразон и оксим; при действии фуксинсернистой кислоты окрашивания не дает, при окислении образует пропионовую и масляную кислоты. Определите строение исследуемого соединения. Напишите уравнения реакций.

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

437. В ИК-спектре вещества состава $C_5H_{10}O$ имеется полоса при 1715 $см^{-1}$; в ПМР-спектре (ПМР-спектр подтверждает отсутствие ароматических или олефиновых протонов) имеется триплет в области 1 м. д. и квадруплет в области 3,5 м. д. (относительно ТМС); вещество образует оксим, присоединяет синильную кислоту и не реагирует с гидросульфитом натрия. Определите строение исследуемого соединения.

***438.** Соединение состава $C_6H_{14}O_2$ гидролизуется концентрированной серной кислотой на два вещества: вещество состава C_2H_4O, в ИК-спектре которого имеются полосы в области 1700 и 2720 $см^{-1}$, и вещество C_2H_6O, в ИК-спектре которого присутствует широкая полоса в области 3200—3400 $см^{-1}$. Установите строение соединения $C_6H_{14}O_2$.

439. На рис. 6 представлен ПМР-спектр (относительно ТМС) со-

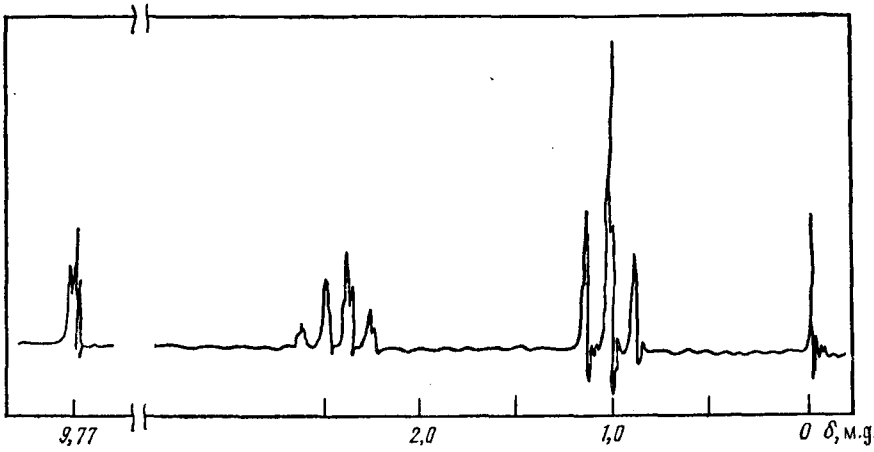


Рис. 6.

единения состава C_3H_6O. Определите строение соединения и проведите отнесение каждой группы линий спектра.

11. Одноосновные и многоосновные карбоновые кислоты. Производные карбоновых кислот

440. Какова электронная конфигурация атома углерода в карбоксильной группе и карбоксилат-ионе?

441. Изобразите пространственное строение карбоксилат-иона.

442. Какие электронные эффекты проявляются в следующих молекулах: CH_3CH_2COOH, $CH_3CHClCOOH$, $CH_2=CHCOOH$, $CH_3CH(NO_2)COOH$.

443. Назовите следующие соединения:

а) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH$

б) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$

в) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$

г) $HOOC-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH$

д) $HOOC-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-COOH$

е) $CH_3-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-COOH$

ж) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-COOH$

з) $CH_3-CH_2COOC_2H_5$

и) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CONH_2$

к) $CH_3-CH_2-C\equiv N$

л) $CH_3-CH_2-CO-O-CO-CH_2-CH_3$

м) CH_3-CH_2-COCl

н) $ClOC-CH_2-CH_2-COCl$

о) $CH_3COO-CH=CH_2$

п) $CH_2=CH-COONa$

444. Напишите структурные формулы соединений: а) 2,2-диметилпропановой кислоты; б) 2-метилбутановой кислоты; в) 2,3-диметилбутановой кислоты; г) 3,3-диметилбутановой кислоты; д) 2,4-диметилпентановой кислоты; е) изовалериановой кислоты; ж) 2-метил-2-пропеновой кислоты; з) 2,3-диметилбутандиовой кислоты; и) гександиовой кислоты; к) метилового эфира изомасляной кислоты; л) этилформиата; м) бромангидрида α-бромпропионовой кислоты; н) акрилонитрила; о) 2,3-диметилбутанамида; п) хлористого бутирила; р) динитрила метилянтарной кислоты; с) оксалата кальция.

445. Назовите ацилы следующих кислот: $HCOOH$, $CH_3CH_2CH_2COOH$, $(CH_3)_2CHCOOH$, $(CH_3)_3CCOOH$, $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$.

446. Напишите структурные формулы кислот состава $C_5H_{10}O_2$ и назовите их.

447. Напишите структурные формулы кислот состава $C_7H_{14}O_2$, содержащих главные цепи из пяти и шести атомов углерода. Назовите кислоты по систематической номенклатуре.

448. Напишите структурные формулы изомерных кислот состава $C_5H_8O_4$ и назовите их.

449. Какие кислоты получатся при окислении следующих веществ: изобутилового спирта, 3-метилбутаналя, 2-гексанона?

450. Представьте схемы окисления следующих соединений (укажите окислители и условия): а) изобутилового спирта; б) 2-гексанона; в) 3-метилбутаналя; г) 2-метил-3-гексена; д) 2-метил-1,5-гександиола.

451. Получите изомасляную кислоту, используя реакции окисления этиленового углеводорода, спирта, альдегида, кетона.

452. Из бромистого этила получите пропионовую кислоту.

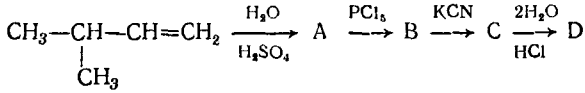
453. Получите бутановую кислоту, исходя из пропилового спирта.

454. Напишите реакции, с помощью которых ацетон можно превратить в изомасляную кислоту.

455. С помощью магнийорганического синтеза получите следующие кислоты: валериановую, 2-метилбутановую, 3-метилбутановую.

456. Какие кислоты получатся реакцией Гриньяра, если наряду с диоксидом углерода использовать: бромистый изопропилмагний, бромистый пентилмагний, бромистый изопентилмагний?

457. Напишите и назовите соединения, получающиеся в результате следующих превращений:



Напишите схему получения соединения D реакцией Гриньяра.

458. Оксосинтезом получите следующие кислоты: 2,3-диметилбутановую, 3-метилбутановую, 2-метилбутановую.

459. Из соответствующих непредельных углеводородов, применяя реакцию оксосинтеза, получите следующие кислоты: а) 2,3-диметилпентановую, б) 3-метилпентановую, в) 2,4-диметилгексановую. Напишите формулы строения кислот, которые будут получаться наряду с указанными.

460. Какие кислоты можно получить методом оксосинтеза, если в качестве исходного углеводорода использовать 3,3-диметил-1-бутен?

461. Напишите схемы следующих превращений:

а) $CH_3-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$

б) $CH_3-CH_2-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-COOH$

в) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2 \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-COOH$

462. Исходя из малонового эфира, получите 3-метилбутановую и 2,3-диметилпентановую кислоты. Для этих кислот напишите реакцию с аммиаком. Полученные соединения подвергните нагреванию.

463. Из уксусной кислоты получите диэтиловый эфир малоновой кислоты.

464. Получите изобутилметилмалоновый эфир. Напишите реакцию его гидролиза и последующего декарбоксилирования.

465. Исходя из малонового эфира, получите этилбутандиовую и пентандиовую кислоты.

466. 2-Метилбутановую, 3,3-диметилбутановую, метилбутандиовую кислоты получите, исходя из ацетоуксусного эфира.

467. Из ацетоуксусного эфира получите адипиновую кислоту и напишите реакцию образования ее диамида.

468. Для получения валериановой кислоты используйте следующие соединения: а) пентиловый спирт; б) бутиловый спирт; в) 1-гексен; г) 1-бутен; д) 2-метил-3-гептанон.

469. Расположите в порядке уменьшения кислотных свойств соединения: H_2O, $HC{\equiv}CH$, C_2H_5OH, $HCOOH$, CH_3CH_2COOH, CH_3COOH.

470. У какого соединения из каждой пары сильнее выражены кислотные свойства: а) CH_3CH_2COOH и $CH_3CHClCOOH$; б) $CH_3CH_2CH_2COOH$ и $CH_3CH_2CH(NO_2)COOH$; в) $(CH_3)_3CCOOH$ и $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$; г) CH_3COOH и CCl_3COOH? Дайте объяснение.

471. Из бутилового спирта получите валериановую кислоту и напишите реакции образования ее хлорангидрида и амида.

472. Из бромистого изобутила получите 3-метилбутановую кислоту и напишите для кислоты реакции с аммиаком, пятихлористым фосфором и этиловым спиртом (в присутствии небольшого количества серной кислоты).

473. Пропановую кислоту получите из 1-хлорпропана и напишите реакцию кислоты с хлористым тионилом.

474. Получите любым способом 2-метилбутановую кислоту и напишите реакцию ее с пропиловым спиртом в присутствии серной кислоты. Рассмотрите механизм реакции этерификации.

***475.** Расположите следующие кислоты в порядке возрастания реакционной способности в реакции этерификации этилового спирта: $HCOOH$, CH_3COOH, $(CH_3)_2CHCOOH$, $(CH_3)_3CCOOH$.

476. Напишите для метилпропановой кислоты реакции образования ангидрида и хлорангидрида всеми возможными способами.

477. Для 3-метилбутановой кислоты напишите реакции образования амида и этилового эфира различными способами.

478. Путем каких реакций можно осуществить превращение 3-метил-1-бутена в хлорангидрид 2,2-диметилбутановой кислоты?

***479.** Окислите 2-бутен концентрированным раствором перманганата калия; полученный продукт обработайте: а) гидроксидом кальция и водным раствором аммиака, продукты реакции подвергнуть нагреванию; б) водным раствором щелочи; что образуется, если одну часть полученного раствора подвергнуть электролизу, а другую часть выпарить и сплавить с натронной известью?

480. Из бутилового спирта получите хлористый бутирил и напишите реакцию последнего с ацетатом натрия.

481. Получите изопентилацетат любым способом и укажите его применение.

*482. Напишите формулы строения промежуточных и конечного продуктов в следующей схеме многостадийного синтеза:

$$CH_3{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 \xrightarrow{2[H]} A \xrightarrow{SOCl_2} B \xrightarrow[\text{(абс. эфир)}]{Mg} C \rightarrow$$

$$\xrightarrow[\text{(абс. эфир)}]{CO_2} D \xrightarrow[HCl]{H_2O} E \xrightarrow{NH_3} F \xrightarrow{\text{нагревание}} G \xrightarrow{KOBr} H$$

483. Для изопентилового спирта напишите реакции с пропионовым ангидридом, хлористым ацетилом, бутилбутиратом.

484. Напишите реакции гидролиза следующих соединений:

а) $CH_3{-}COOC(CH_3)_3$

б) $CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}C{\equiv}N$

в) $NC{-}CH_2{-}COOC_2H_5$

г) $H_2NOC{-}CH_2{-}CH_2{-}CONH_2$

*485. Получите уксусноэтиловый эфир, используя в качестве исходного вещества ацетилен.

*486. Из метилового спирта и неорганических реагентов получите ацетамид.

487. Напишите реакции, отличающие муравьиную кислоту от других органических кислот.

488. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}COOH \longrightarrow \begin{cases} CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CO{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 \\ CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}NH_2 \\ CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}NH_2 \end{cases}$$

489. Напишите реакции получения следующих соединений из бутановой кислоты: а) хлористый бутирил; б) этилбутаноат; в) бутирамид; г) ангидрид масляной кислоты; д) 1-бутанол.

*490. Расположите следующие соединения в ряд по увеличению реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения: хлористый пропионил, пропионовая кислота, метилпропионат, пропионовый ангидрид, амид пропионовой кислоты.

*491. Сравните механизмы нуклеофильного замещения на примере реакции гидролиза хлористого бутила и хлористого бутирила; отметьте общее в этих механизмах.

492. Представьте механизм гидролиза уксусного ангидрида и ацетамида в щелочной и кислой среде, укажите роль катализатора.

493. Напишите реакцию переэтерификации этилбутирата бутиловым спиртом; рассмотрите механизм реакции в кислой и щелочной среде.

*494. Используя ацетилен и другие необходимые реагенты, получите поливинилацетат, на который подействуйте метиловым спиртом в присутствии серной кислоты. Какое практическое значение имеет конечный продукт реакции?

*495. Рассмотрите механизм гидролиза метилпропионата в условиях кислотного и щелочного катализа. В чем преимущество щелочного катализа?

*496. Следующие сложные эфиры расположите в ряд по увеличению реакционной способности в реакции щелочного гидролиза: этилформиат, этилизобутират, этилбутират, этил-2-2-диметилбутаноат.

497. Для метилбутаноата напишите реакции со следующими веществами: а) водным раствором серной кислоты при нагревании; б) водным раствором КОН при нагревании; в) пропиловым спиртом в присутствии серной кислоты.

498. Используя химические свойства производных кислот, получите 3-метилбутановую кислоту из 4-метилпентановой кислоты.

499. Из *втор*-бутилового спирта получите амид 2-метилбутановой кислоты и дегидратируйте его.

500. Используйте хлористый изобутил для получения нитрила изовалериановой кислоты, последний гидролизуйте и для полученного соединения напишите реакцию с хлористым тионилом.

*501. Используя только неорганические реагенты, напишите реакции превращения ацетилена в следующие соединения: а) этилбутаноат; б) амид изомасляной кислоты; в) хлористый ацетил.

502. Какое соединение образуется при пиролизе ацетона? Для полученного соединения напишите реакции с метиламином, пропиловым спиртом, масляной кислотой.

503. Какое соединение получится в результате взаимодействия кетена с этиловым спиртом? Напишите для полученного соединения реакцию с пентиловым спиртом.

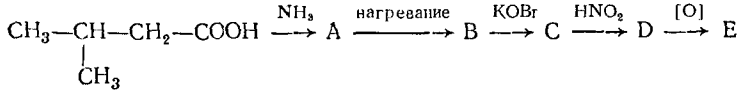
504. Напишите схемы получения муравьиной и уксусной кислот из неорганических реагентов.

505. Из ацетона через кетен получите следующие соединения: уксусную кислоту, уксусный ангидрид, ацетамид, хлоруксусную кислоту.

506. Напишите реакции этилпропионата со следующими веществами: водным раствором щелочи, 1-гексанолом, бромистым этилмагнием.

507. Сравните механизм реакций: а) цианид-иона с хлористым ацетилом и уксусным альдегидом; б) бромистого этилмагния с метилэтаноатом и ацетоном.

*508. Напишите и назовите соединения, получающиеся в результате следующих превращений:

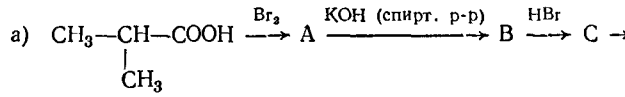


509. Предложите химические методы для разделения смесей: а) масляная кислота и бутиловый спирт; б) валериановая кислота и

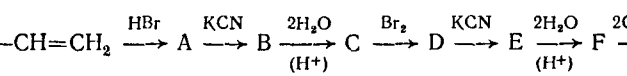
метилпентаноат; в) натриевая соль гексановой кислоты и 1-гексанол; г) хлористый пропил и хлористый пропионил.

510. Предложите способы получения янтарной кислоты: а) из этилена; б) из акрилонитрила.

511. Напишите формулы строения промежуточных и конечного веществ в следующих схемах синтезов:



а) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-COOH \xrightarrow{Br_2} A \xrightarrow{KOH\ (спирт.\ р\text{-}р)} B \xrightarrow{HBr} C \xrightarrow{KCN} D \xrightarrow[(H^+)]{2H_2O} E \xrightarrow{нагревание} F$



б) $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{HBr} A \xrightarrow{KCN} B \xrightarrow[(H^+)]{2H_2O} C \xrightarrow{Br_2} D \xrightarrow{KCN} E \xrightarrow[(H^+)]{2H_2O} F \xrightarrow[(H^+)]{2C_2H_5OH} G$

***512.** С помощью каких реакций можно осуществить превращение малоновой кислоты в сукцинимид?

513. Укажите промышленные способы получения адипиновой кислоты и ее применение.

514. Напишите реакцию конденсации натриймалонового эфира с этиловым эфиром α-бромизовалериановой кислоты. Полученное соединение подвергните гидролизу с последующим нагреванием.

515. Как относятся к нагреванию щавелевая, метилмалоновая, этилянтарная и адипиновая кислоты.

516. Из ацетилена получите акрилонитрил и метиловый эфир акриловой кислоты. Напишите реакции полимеризации полученных соединений.

517. Получите 3-бутеновую кислоту, исходя из следующих веществ: а) $CH_2Br-CHBr-CH_2-COOH$; б) $CH_2=CH-CH_2Br$.

***518.** Какое соединение получится при взаимодействии этилового спирта с хлорангидридом акриловой кислоты?

519. Получите из ацетилена реакцией Иоцича пропиновую (пропиоловую) кислоту.

520. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:

а) $HCOOH \rightarrow HOOC-COOH$; б) $HOOC-CCOH \rightarrow HCOOH$

521. Путем последовательных реакций из пропилового спирта получите акриловую кислоту. Напишите для кислоты реакции с NaOH, HCl, $H_2O(H^+)$.

522. С помощью каких реакций можно превратить этиловый спирт в 2-бутеновую кислоту? Напишите реакции этой кислоты с хлористым тионилом. Представьте формулу кислоты в Z- и E-стереоизомерных формах.

523. Напишите схему получения метакриловой кислоты из изомасляной кислоты. Какие производные метакриловой кислоты находят техническое применение?

524. Предложите метод выделения масляной кислоты из смеси ее с бутиловым спиртом и хлористым бутилом.

525. Из этилена получите хлорангидрид β-хлорпропионовой кислоты, используя реакцию теломеризации.

526. Из масляной кислоты получите хлорангидрид α-броммасляной кислоты.

527. С помощью каких реакций можно превратить масляную кислоту в этилмалоновую?

528. Получите этилацетат, исходя из ацетонитрила. Приведите два других метода получения этилацетата.

529. Используйте изомасляную кислоту для получения изопропилметилкетона через стадию образования: а) хлорангидрида кислоты; б) нитрила кислоты.

*530. Как будет изменяться кислотность соединения CH_2XCOOH при введении следующих заместителей (X): OH, Br, CN?

531. Вещество состава $C_4H_4O_4$ обладает кислым характером, при гидрировании образует янтарную кислоту, а при нагревании выделяет воду с образованием соединения $C_4H_2O_3$, обесцвечивающего бромную воду и водный раствор перманганата калия. Напишите формулу строения вещества $C_4H_4O_4$.

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

533. В ИК-спектре вещества состава $C_5H_{10}O_2$ имеется широкая полоса в области 3350 $см^{-1}$ и сильная полоса при 1740 $см^{-1}$; с хлористым тионилом вещество образует соединение C_5H_9OCl, которое при взаимодействии с бромистым этилмагнием превращается в 5-метил-3-этил-3-гексанол. Напишите формулу строения вещества $C_5H_{10}O_2$.

534. Установите строение соединения состава $C_8H_{16}O_2$, которое после кипячения с водным раствором щелочи превращено в два вещества: $C_4H_7O_2K$ и $C_4H_{10}O$. Из $C_4H_7O_2K$ электролизом получен гексан, а из $C_4H_{10}O$ под воздействием серной кислоты — изобутилен.

535. На рис. 7 представлен ИК-спектр пропионовой кислоты. Проведите отнесение полос, обусловленных деформационными и валентными колебаниями.

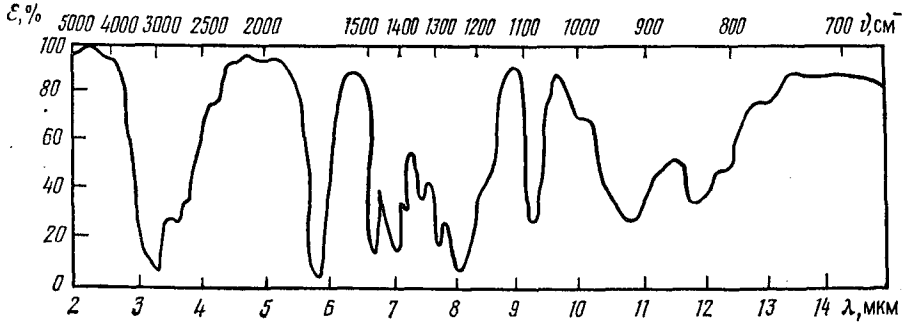


Рис. 7

12. Нитросоединения

536. Изобразите структуры нитрометана, нитроэтана и 2-нитробутана с помощью октетных формул и укажите вид химической связи в этих соединениях.

537. Какие электронные эффекты будут проявляться в следующих соединениях: CH_3CH_2Cl, $CH_2{=}CHCl$, CH_3CH_2OH, CH_3CHO, CH_3COOH, $CH_3CH_2NO_2$?

538. Назовите следующие соединения:

а) $CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$ б) $CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}{-}NO_2$

в) $CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}NO_2$

г) $CH_3CH_2CH(NO_2)\,CH_2CH_3$ д) $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2CH(NO_2)\,C_2H_5$

539. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 2-нитробутана; б) 4,4-диметил-2-нитропентана; в) 3,5-диметил-2-нитрогексана; г) 4-нитро-2-пентена.

540. Напишите структурные формулы нитросоединений, изомерных бутиловому эфиру азотистой кислоты. Укажите первичные, вторичные и третичные нитросоединения.

541. Напишите структурные формулы нитросоединений состава $C_5H_{11}NO_2$ и назовите их.

542. Представьте схему нитрования этана, пропана и метилпропана азотной кислотой по Коновалову. На примере нитрования пропана рассмотрите механизм реакции.

543. Предложите схему перехода от метана к нитрометану. Какой продукт получится при восстановлении последнего?

544. Какие нитропроизводные получатся при нитровании бутана в газовой фазе?

545. Получите 1-нитробутан из иодистого бутила: рассмотрите механизм реакции и объясните, почему наряду с нитросоединением получается бутилнитрит.

***546.** Какой способ наиболее целесообразно применить для получения 2-нитробутана, используя в качестве основного исходного продукта этилен? Назовите образующийся побочный продукт и приведите реакцию, с помощью которой можно доказать его присутствие.

547. Напишите аци-нитро-таутомерные формы для следующих соединений:

а) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}NO_2$ б) $CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}NO_2$ в) $CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}NO_2$

С помощью каких реакций можно доказать наличие таутомерных форм?

548. Какие нитросоединения способны к таутомерным превращениям: 2-нитропентан, 1-нитропентан, 2-метил-2-нитробутан?

*549. Используя ацетилен в качестве основного исходного продукта, получите: а) 2-нитропропан; б) 1-нитробутан; в) 2-нитробутан.

550. Получите из изобутилового спирта 1-нитро-2-метилпропан.

551. Предложите схему получения нитроэтана из ацетилена. Напишите реакцию конденсации нитроэтана с формальдегидом и ацетальдегидом.

552. Из пропилена получите 2-нитропропан и напишите для последнего реакцию с азотистой кислотой.

*553. Напишите реакцию восстановления соединения, полученного в результате конденсации 2-нитробутана с уксусным альдегидом.

*554. Проведите реакцию дегидратации соединения, полученного конденсацией 2-нитропропана с пропаналем.

555. Из соответствующего галогенопроизводного получите 3-метил-2-нитробутан и напишите для него реакцию с азотистой кислотой.

556. С помощью каких реакций из 2-нитропентана можно получить следующие соединения:

а) $CH_3CH_2CH_2CH(NH_2)CH_3$

б) $CH_3CH_2CH_2-\underset{\displaystyle NO_2}{\overset{\displaystyle NO}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$

в) $CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle NO_2}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}(CH_3)CH(OH)CH_3$

*557. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения: а) 1-нитропропана в пропаналь; б) 3-нитропентана в 3-пентанон; в) 1-нитробутана в бутановую кислоту? Какая из этих реакций используется в промышленности для получения гидроксиламина?

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

559. Для 2-нитробутана напишите реакции со следующими веществами: а) масляным альдегидом; б) водородом; в) азотистой кислотой; г) едким натром (разбавленным).

560. С помощью каких реакций можно отличить следующие изомерные соединения: $CH_3CH_2CH_2CH_2NO_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2ONO$, $CH_3CH_2CH(ONO)CH_3$?

561. Определите строение соединения $C_3H_7O_2N$ по ПМР-спектру, представленному на рис. 8.

562. Напишите формулу строения соединения состава $C_4H_9NO_2$, которое не взаимодействует с азотистой кислотой, не растворяется в щелочи, а при восстановлении образует вещество состава $C_4H_{11}N$.

*563. Установите строение соединения состава $C_6H_{13}O_2N$, которое легко гидролизуется разбавленными кислотами, при восстановле-

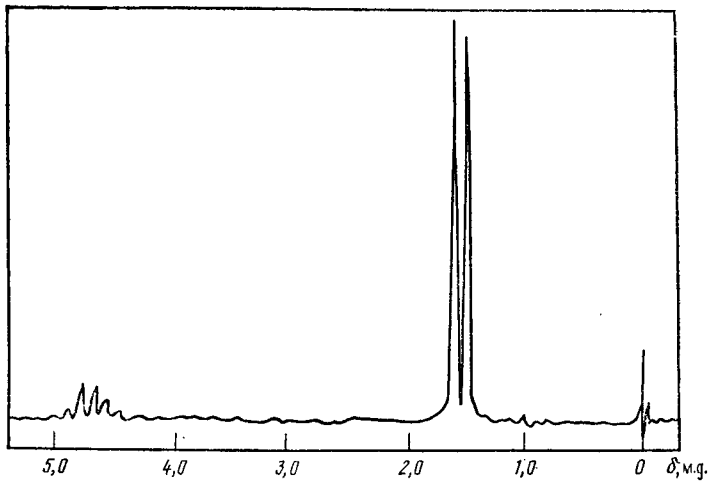


Рис. 8

нии превращается в гидроксиламин и спирт. Последний окисляется только в кислой среде, образуя смесь пропионовой кислоты и ацетона.

564. Дегидратацией продукта конденсации нитросоединения с карбонильным получен 3-нитро-3-гексен. Установите строение нитросоединения и карбонильного и напишите реакцию конденсации.

13. Амины

565. Какова электронная конфигурация атома азота в триметиламине и пространственное строение триметиламина?

566. Представьте строение соединений с помощью октетных формул: а) солянокислого этиламина; б) этиламина; в) гидроокиси тетраэтиламмония. Укажите вид химической связи в этих соединениях.

567. Назовите следующие соединения:

а) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-NH_2$ б) $CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$

в) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-N(\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{}})-CH_2-CH_3$ г) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

д) $CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_3$ е) $(C_2H_5)_4\,NOH$

ж) $(CH_3CH_2CH_2)_2NH_2Cl$ з) $(CH_3CH_2CH_2CH_2)\,NHCOCH_3$

568. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) изопентиламина; б) бутилметиламина; в) изобутилдиметиламина; г) диметилпентиламина; д) 2-метил-1,5-пентандиамина.

569. Напишите все возможные структурные формулы аминов состава C_3H_9N и $C_4H_{11}N$. Укажите первичные, вторичные и третичные амины.

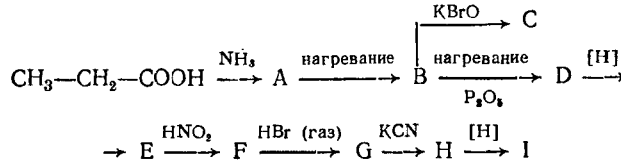
570. Напишите реакции, с помощью которых из этилена можно получить: а) этиламин; б) пропиламин; в) триэтиламин; г) пропилэтиламин; д) хлористый тетраэтиламмоний.

571. Предложите схему превращения изобутилена в *трет*-бутиламин.

572. Напишите реакции, с помощью которых масляную кислоту можно превратить в бутиламин.

*573. Получите триметиламин, используя в качестве исходных веществ: а) метиловый спирт; б) формальдегид.

574. Напишите формулы промежуточных и конечных продуктов в следующей схеме:



575. Получите изобутиламин, используя в качестве исходных веществ: а) изопропиловый спирт; б) изомасляную кислоту; в) изовалериановую кислоту.

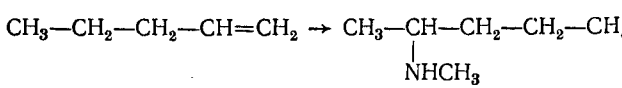
576. Напишите реакции получения изопентиламина из следующих веществ: а) хлористого изопентила; б) изобутилового спирта; в) 4-метилпентановой кислоты.

577. Из диметилпропановой кислоты получите 2,2-диметилпропиламин (неопентиламин).

578. Используя в качестве исходного вещества изовалериановый альдегид, получите изопентиламин.

579. Используя ацетилен в качестве основного исходного продукта, получите метиламин, этиламин, пропиламин.

*580. С помощью каких реакций можно осуществить следующее превращение:



581. Расположите следующие соединения в порядке возрастания их основных свойств: метиламин, триметиламин, гидроокись тетраметиламмония, мочевина, сукцинимид.

582. Сравните основные свойства следующих соединений:

$CH_3CONHCH_2CH_3$; *н*-$C_4H_9NH_2$; $CH_3CH_2N(CH_3)_2$; $(C_2H_5)_2NH$

583. Из 1-хлорбутана получите 2-бутанамин, проалкилируйте его иодистым пропилом. Сравните основные свойства полученных аминов и покажите отношение к азотистой кислоте.

584. Используйте пропиловый спирт для получения метилпропиламина; для амина напишите реакцию с азотистой кислотой.

585. Получите из пропионовой кислоты пропиламин и бутил-

амин, для одного из аминов напишите реакцию с хлористым ацетилом и рассмотрите механизм.

586. Предложите схему получения 2-бутанамина из бутанона. Для амина напишите по одному примеру реакций алкилирования и ацилирования.

587. Получите любым способом 2-пентанамин и напишите для него реакции с соляной кислотой, азотистой кислотой и уксусным ангидридом.

588. Предложите схемы следующих превращений:

а) этиленовый углеводород → 3-метил-2-бутанамин;

б) предельный углеводород → метил-*трет*-пентиламин.

Приведите реакции, характерные для каждого из этих аминов.

589. Из пропилена получите изопропиламин. Напишите для последнего реакции с хлороформом в щелочной среде, хлористым ацетилом, хлористым изопропилом.

590. Из бромистого *трет*-бутила получите *трет*-бутилметиламин. Напишите для амина реакции с азотистой кислотой, уксусным ангидридом.

591. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения: а) 1-нитропропана в 1-пропанол; б) 1-бутанамина в бутаналь; в) бутанона в 2-метилбутиламин?

*592. Предложите схему синтеза 1-нитробутана из ацетилена. 1-Нитробутан восстановите и для продукта восстановления напишите реакцию с азотистой кислотой; рассмотрите механизм последней реакции.

*593. Смесь каких продуктов может образоваться при взаимодействии нитрита натрия и соляной кислоты: а) с пентиламином; б) с неопентиламином. Дайте объяснение.

594. Напишите схему превращения 1,4-дибромбутана в 1,6-гександиамин. Проведите конденсацию 1,6-гександиамина с адипиновой кислотой и укажите применение полученного соединения.

595. Используйте ацетон для получения изопропиламина. Напишите для изопропиламина реакции с хлористым ацетилом и азотистой кислотой.

596. Предложите химические методы выделения в чистом виде: а) трипропиламина из смеси с пропиламином и дипропиламином; б) бутиламина из смеси с гексаном; в) триэтиламина из смеси с амидом масляной кислоты.

597. Из масляного альдегида получите оксим, восстановите его, для образовавшегося соединения напишите реакции: а) с серной кислотой; б) с хлористым бутирилом.

598. На 2,2-диметил-3-пентанон подействуйте гидроксиламином, полученное соединение восстановите. Для продукта восстановления напишите реакции с иодистым бутилом, соляной и азотистой кислотами.

599. Превратите *втор*-бутиловый спирт во *втор*-бутиламин двумя способами.

600. Превратите гептиловый спирт в гексиловый, используя реакцию Гофмана.

*601. Получите иодистый тетраэтиламмоний, подействуйте на него влажным оксидом серебра, полученное соединение подвергните нагреванию.

602. Напишите формулы строения промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах синтезов:

а) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-NH_2 \xrightarrow{HNO_2} A \xrightarrow{PCl_5} B \xrightarrow{KCN} C \xrightarrow{4\,[H]} D$

б) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2 \xrightarrow{HBr} A \xrightarrow{AgCN} B \xrightarrow{4\,[H]} C \xrightarrow{HNO_2} D$

в) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2Br \xrightarrow{KCN} A \xrightarrow[C_2H_5OH]{Na} B \xrightarrow[KOH]{CHCl_3} C \xrightarrow{4\,(H)} D$

г) $CH_3-CH_2-NH_2 \xrightarrow{HNO_2} A \xrightarrow{PCl_5} B \xrightarrow{KCN} C \xrightarrow[H^+]{H_2O} D \xrightarrow{PCl_5} E$

603. С помощью каких химических реакций можно различить следующие пары соединений: а) пропиламин и метилэтиламин; б) бутиламин и диметилэтиламин; в) диэтиламин и пропионилметиламин?

*604. При действии азотистой кислоты на амин состава $C_6H_{15}N$ выделяется азот и образуются спирт $C_6H_{14}O$ и алкен C_6H_{12}, озонолизом последнего получают ацетальдегид и метилэтилкетон. Установите строение амина.

605. Определите строение соединения состава $C_5H_{13}N$, взаимодействующего с хлороводородом, не вступающего в реакции с азотистой кислотой и хлористым ацетилом. В ИК-спектре этого соединения имеются валентные колебания в области 1030—1230 $см^{-1}$ (дублет).

606. Установите строение вещества состава $C_4H_{11}N$, которое при взаимодействии с азотистой кислотой превращается в соединение $C_4H_{10}O$, окисляющееся главным образом в бутаналь. Исходное вещество имеет ИК-спектр, представленный на рис. 9.

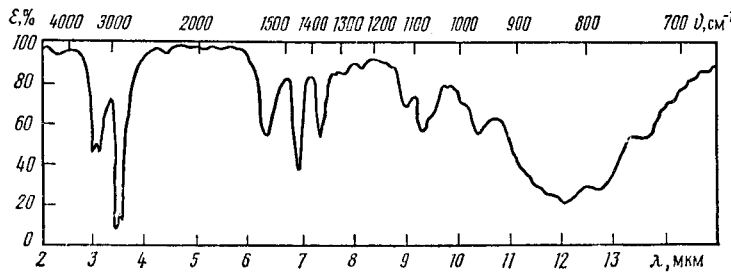


Рис. 9

СОЕДИНЕНИЯ СО СМЕШАННЫМИ ФУНКЦИЯМИ

1. Гидроксикислоты

607. Назовите следующие соединения:

а) $CH_3—CH—CHOH—COOH$
$\quad\quad\quad | $
$\quad\quad CH_3$

б) $CH_3—CHOH—CH—COOH$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad | $
$\quad\quad\quad\quad\quad CH_3$

в) $CH_3—COH—CH_2—CH_2—COOC_2H_5$
$\quad\quad\quad | $
$\quad\quad CH_3$

г) $CH_2OH—COCl$

д) $CH_3—CH—CH_2—CH_2—CO$
$\quad\quad\quad |\text{———————O———————}|$

е) $CH_3—CH—CH_2—COOH$
$\quad\quad\quad | $
$\quad\quad OCH_3$

608. Для гидроксиэтановой, 2-гидроксипропановой, 2,3-дигидроксипропановой и гидроксибутандиовой кислот напишите структурные формулы и приведите тривиальные названия.

609. Напишите структурные формулы гидроксикислот состава $C_4H_8O_3$ и назовите их по систематической номенклатуре.

610. Для гидроксикислот состава $C_5H_{10}O_3$ напишите структурные формулы, укажите в формулах асимметрические атомы углерода. Гидроксикислоты назовите по систематической номенклатуре.

611. Напишите структурные формулы изомерных гидроксикислот: а) состава $C_5H_8O_6$ двухосновных четырехатомных; б) состава $C_4H_8O_4$ одноосновных трехатомных. Гидроксикислоты назовите по систематической номенклатуре.

612. Какие из следующих соединений оптически активны:

а) $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH$ б) $CH_3—CH_2—CHOH—CH_3$

в) $HOCH_2—CHOH—CHO$ г) $HOOC—CH_2—CHBr—COOH$

д) $HOOC—CHOH—CH_2—COOH$ е) $CH_3—CHOH—CH_2—CH_2—COOH$

ж) $CH_2OH—CH_2—CH_2—COOH$

613. Напишите проекционные формулы R- и S-глицериновой и R- и S-яблочной кислот.

614. Сколько оптически активных форм возможно для следующих соединений:

а) $CH_3—CH_2—CH—CH_2OH$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad | $
$\quad\quad\quad\quad\quad CH_3$

б) $CH_3—CH_2—CHOH—COOH$

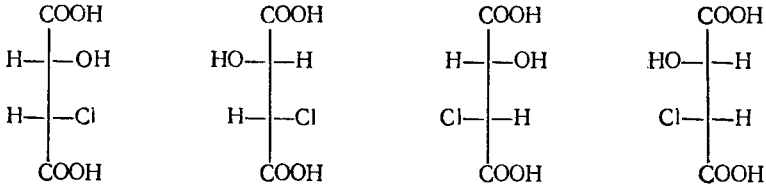
в) $CH_3—CHBr—CHBr—CH_2—CH_3$ г) $CH_3—CHOH—CH_2—CHO$

д) $HOOC—CHBr—CHBr—CONH_2$

615. Напишите проекционные формулы оптических изомеров для 2,3-дихлорбутандиовой и 2,3-дигидроксипентандиовой кислот. Укажите оптически недеятельные формы и объясните, почему они оптически недеятельны.

616. Среди соединений, изображенных проекционными формула-

ми, найдите пары оптических антиподов (энантиомеров) и диастереоизомеров:

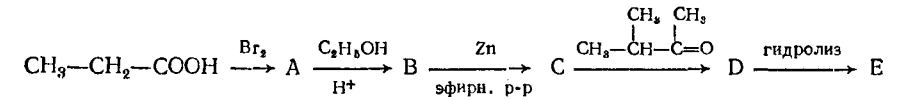


1 2 3 4

617. Для формальдегида, метилпропаналя, метилбутанона и 4-метил-3-гексанона напишите реакции с синильной кислотой. Проведите гидролиз продуктов присоединения и назовите полученные вещества.

618. Получите циангидринным синтезом 2-гидрокси-3,3-диметилбутановую и 2-гидрокси-2,4-диметилпентановую кислоты. Для полученных гидроксикислот напишите реакции с HCl и NaOH.

619. Напишите структурные формулы промежуточных и конечного продуктов в следующей схеме:



620. Реакцией Реформатского получите гидроксикислоты: а) 3-гидрокси-3-метилпентановую; б) 3-гидроксибутановую; в) 3-гидрокси-2,4,4-триметилпентановую.

621. Получите по реакции Реформатского β-гидроксикислоты, исходя из следующих веществ: а) изомасляного альдегида и этилового эфира хлоруксусной кислоты; б) метилэтилкетона и этилового эфира α-хлорпропионовой кислоты.

622. Напишите реакции, с помощью которых можно осуществить следующие превращения: а) этилена в 3-гидроксипропановую кислоту; б) ацетилена в 2-гидроксипропановую и 3-гидроксипропановую кислоты; в) акриловой кислоты в 3-гидроксипропановую кислоту; г) метилацетилена в 3-гидроксиметилпропановую кислоту; д) пропилена в 2-гидроксиметилпропановую кислоту.

623. Получите из пропионовой кислоты молочную и напишите для последней реакции: а) с уксусным ангидридом; б) с хлоридом фосфора (V); в) с этиловым спиртом (в присутствии минеральной кислоты).

624. Получите любым способом 4-гидроксипентановую кислоту. В какое соединение превратится эта кислота при нагревании?

625. Напишите реакцию окиси этилена с синильной кислотой, проведите гидролиз полученного соединения. Получите конечное вещество из аминокислоты соответствующего строения.

***626.** Предложите схемы следующих превращений:

а) $CH_3-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-CHOH-CH_2-COOH$

б) $CH_3—CH_2—CH_2OH \rightarrow CH_3—CH_2—CHOH—COOH$

в) $CH_3—CH_2—COOH \rightarrow CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle CH_2—CH_3}{\underset{|}{C}}OH—COOH$

г) $CH_3—CH_2—COCl \rightarrow CH_3—CH_2—CHOH—COOH$

д) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H—CH=CH_2 \rightarrow CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H—CHOH—CH_2—COOH$

627. Из изовалериановой кислоты получите α-метоксиизовалериановую.

628. Напишите формулы строения промежуточных и конечного продуктов в следующей схеме:

$$CH_3—CH_2—CH_2—COCl \xrightarrow{NaOC_2H_5} A \xrightarrow{Br_2} B \xrightarrow{NaOC_2H_5} C \xrightarrow{NaOH\ (водн.\ р\text{-}р)} D$$

629. Получите γ-валеролактон и напишите реакции его с раствором едкого натра и соляной кислотой.

630. Из 4-гидроксибутанамида получите бутиролактон.

***631.** Предложите схему превращения этилового спирта в яблочную кислоту.

***632.** Используя в качестве основного исходного вещества пропилен, предложите схему синтеза лимонной кислоты. В какое соединение лимонная кислота превратится при нагревании (перегонке) в присутствии серной кислоты?

633. Какое соединение образуется при нагревании 2-гидрокси-2-метилбутановой кислоты в присутствии серной кислоты?

634. Какое свойство α-гидроксикислот нужно использовать, чтобы из молочной кислоты получить этиловый спирт?

***635.** Предложите схему синтеза винной кислоты из этилена и неорганических реагентов.

636. Какие соединения получатся при нагревании следующих кислот: 3-гидроксипропановой, 2-гидроксибутановой, 4-гидроксипентановой, 4-гидрокси-5-метилгексановой?

637. Проведите циангидринный синтез с 2-метилбутаналем. Для полученного соединения напишите реакции с соляной кислотой, хлоридом фосфора (V), гидроксидом натрия, аммиаком.

638. Получите α-гидроксикислоту из пропионового альдегида. В какое соединение превратится кислота при нагревании?

639. Из масляной кислоты получите α-гидроксимасляную. Для гидроксикислоты напишите реакцию с PCl_5, а полученное соединение гидролизуйте водой.

640. Из пропионового альдегида через продукт альдольной конденсации получите 3-гидрокси-2-метилпентановую кислоту и напишите реакции ее: а) с уксусным ангидридом; б) с этиловым спиртом в присутствии серной кислоты.

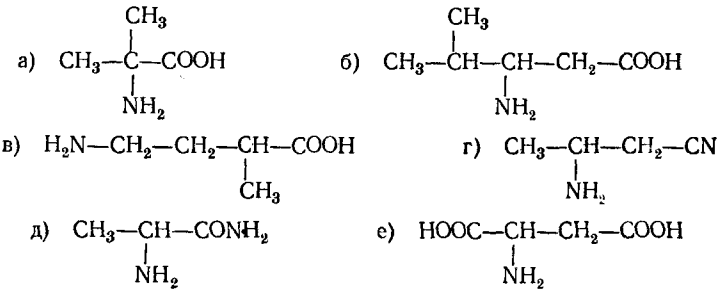
641. Гидратацией соответствующей непредельной кислоты получите β-гидроксиизовалериановую кислоту, для последней напишите реакцию с NaOH, а для полученного соединения — с $н\text{-}C_4H_9Br$.

*642. Определите строение оптически активного вещества состава $C_6H_{12}O_3$, образующего с основаниями соли. При нагревании оно дает соединение $C_6H_{10}O_2$, которое окисляется в смесь изомасляной, щавелевой, малоновой кислот и ацетона.

*643. Напишите структурную формулу вещества $C_4H_8O_3$, которое обнаруживает кислую реакцию, обладает оптической активностью. При взаимодействии с HCl образует соединение состава $C_4H_7O_2Cl$, а при действии PCl_5 — соединение состава $C_4H_6OCl_2$. При нагревании исследуемого соединения с разбавленной серной кислотой образуется альдегид.

2. Аминокислоты

644. Назовите следующие соединения:

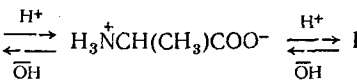


645. Напишите структурные формулы следующих соединений: аланина, 2-аминобутановой кислоты, 3-амино-2-метилпропановой кислоты, 3-амино-3-метилбутановой кислоты, 2-амино-3-метилпентановой кислоты, 2-аминобутанамида, аминобутандинитрила.

646. Напишите структурные формулы аминокислот состава $C_4H_9O_2N$ и назовите их.

647. Представьте глицин, аланин, валин (α-аминоизовалериановая). лейцин (2-аминоизогексановая) в виде внутренних солей.

648. Рассмотрите равновесие биполярного иона аланина:



649. Приведите по одному примеру аминокислот диаминомонокарбоновой и моноаминодикарбоновой. Назовите их по систематической номенклатуре.

650. Напишите проекционные формулы энантиомеров аланина, валина и лейцина.

651. Для изомасляной кислоты напишите реакцию с бромом, а для полученного соединения — с избытком аммиака. Назовите продукты этих реакций.

652. Действием аммиака на галогенозамещенные кислоты получите следующие аминокислоты: а) 2-амино-3-метилбутановую; б) 2-амино-2-метилбутановую; в) аминобутандиовую; г) 2-амино-5-метилгексановую.

653. Из карбонильных соединений через гидроксинитрилы получите следующие аминокислоты: 2-амино-2-метилбутановую, 2-амино-3,3-диметилбутановую.

654. Получите из 2-оксобутановой кислоты 2-аминобутановую кислоту.

655. Следующие аминокислоты получите способом Родионова:

а) $CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH$ б) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH$

в) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH$

656. Получите β-аминокислоты по способу Родионова, используя в качестве исходных веществ: а) 2,3-диметилбутаналь; б) 2-метилбутаналь; в) пентаналь.

657. Из уксусной кислоты получите глицин и подвергните его нагреванию.

***658.** Предложите схему синтеза аланина из этилена. Что произойдет с аланином при нагревании?

***659.** Приведите возможные схемы превращения ацетилена в 3-аминопропановую кислоту. Напишите для кислоты реакции с едким натром, соляной кислотой и пятихлористым фосфором.

***660.** Используя акриловую кислоту, напишите схему получения 4-аминобутановой кислоты. Какое соединение получится в результате нагревания этой кислоты?

661. Получите любым способом аланин и напишите для него реакции с азотистой кислотой, пятихлористым фосфором.

662. Подвергните нагреванию α-, β- и γ-аминовалериановые кислоты. Назовите полученные соединения.

663. Напишите структурные формулы промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах:

а) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHO \xrightarrow{HCN} A \xrightarrow{NH_3} B \xrightarrow{HCl\ (разб.)} C \begin{cases} \xrightarrow{PCl_5} D \\ \xrightarrow{(CH_3CO_2)_2O} E \end{cases}$

б) $CH_2=CH-CH_2-COOH \xrightarrow{HBr} A \xrightarrow{2NH_3} B \xrightarrow{HCl} C \xrightarrow{нагревание} D$

в) $CH_2=CH_2 \xrightarrow{HOCl} A \xrightarrow{KCN} B \xrightarrow{HBr} C \xrightarrow{NH_3} D \xrightarrow{гидролиз} E$

г) $CH_3-CH=CH-COOH \xrightarrow{HBr} A \xrightarrow{KCN} B \xrightarrow{4[H]} C$

664. Предложите схему синтеза 2-аминопентановой кислоты из бутилового спирта. Для аминокислоты напишите реакции с HCl и NaOH.

665. Напишите реакцию диметилпропаналя с малоновой кислотой в присутствии аммиака. Что образуется при нагревании полученного соединения?

666. Из иодистого пентила получите 2-аминогексановую кислоту. Для аминокислоты напишите реакцию с этиловым спиртом в присутствии серной кислоты.

667. Используя *втор*-бутиловый спирт, получите 2-амино-2-метилбутановую кислоту. Напишите реакции этой кислоты с PCl_5, CH_3I и $(CH_3CO)_2O$.

668. Напишите реакцию глицина с хлорангидридом монохлоруксусной кислоты, полученное соединение обработайте аммиаком.

669. Для α-аминомасляной кислоты напишите реакции: а) алкилирования; б) ацилирования; в) этерификации.

670. Используя в качестве исходного вещества ацетилен, предложите схемы получения: а) глицилглицина; б) глицилаланина.

671. Представьте схемы образования следующих дипептидов:

а) $CH_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—CO—NH—CH_2—COOH$

б) $CH_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—CO—NH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—COOH$

Дипептиды назовите.

672. Напишите структурные формулы дипептидов, которые могут быть получены из следующих аминокислот: а) глицина и валина; б) аланина и валина; в) глицина и лейцина; г) аланина и лейцина. Дипептиды назовите.

673. Напишите реакции хлорангидрида α-хлоризовалериановой кислоты с аланином; на полученный продукт подействуйте аммиаком.

674. Определите строение вещества состава $C_3H_7O_2N$, которое обладает амфотерными свойствами, при реакции с азотистой кислотой выделяет азот, с этиловым спиртом образует соединение состава $C_5H_{11}O_2N$, а при нагревании переходит в вещество $C_6H_{10}O_2N_2$.

675. Напишите формулу строения соединения состава $C_5H_{11}O_2N$, если известно, что оно растворяется в щелочах и кислотах, с этиловым спиртом образует продукт состава $C_7H_{15}O_2N$. Исследуемое вещество при нагревании выделяет аммиак и переходит в соединение, при окислении которого образуются ацетон и щавелевая кислота.

3. Альдегидо- и кетонокислоты

676. Назовите следующие соединения:

а) $OHC-CH_2-COOH$ б) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-COOH$

в) $CH_3-CO-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$ г) CH_3-COCN

677. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 3-оксобутановой кислоты; б) 3-оксопентановой кислоты; в) 3,3-диметил-2-оксобутановой кислоты; г) 3-метил-4-оксобутановой кислоты; д) 2-метил-4-оксопентановой кислоты; е) 3-оксопентандиовой кислоты; ж) этилового эфира глиоксиловой кислоты.

678. Напишите реакции гидролиза 3,3-дибромбутановой и 2,2-дибромметилпентановой кислот.

679. Какие вещества образуются при обработке хлористого пропионила, бромистого бутирила, бромистого изовалерила и бромацетона цианистым калием с последующим гидролизом?

680. Из этиленгликоля получите глиоксиловую кислоту и напишите для нее реакции с гидросульфитом натрия, синильной кислотой и гидроксиламином.

681. Напишите схемы получения пировиноградной кислоты из следующих соединений:

а) CH_3-CH_2-COOH б) $CH_3-CH=CH_2$

в) $HOOC-CHOH-CHOH-COOH$ г) CH_3-CH_2OH

Какое вещество получится при нагревании пировиноградной кислоты в присутствии серной кислоты?

682. Напишите реакцию и приведите механизм сложноэфирной конденсации (Клайзен): а) для этилпропионата; б) этилбутирата; в) этилформиата с этилацетатом; г) этилацетата с ацетоном.

683. Предложите схемы синтеза ацетоуксусного эфира, используя следующие исходные вещества: а) этилен; б) кетен.

684. Напишите реакцию мягкого окисления продукта гидролиза γ-валеролактона. Для полученного соединения напишите реакции с KOH и $C_6H_5NH-NH_2$.

685. Напишите реакцию бромирования ацетоуксусного эфира и рассмотрите ее механизм.

686. Представьте механизм таутомерных превращений ацетоуксусного эфира в кислой и щелочной среде.

687. Напишите для ацетоуксусного эфира реакции со следующими веществами: синильной кислотой, гидросульфитом натрия, гидроксиламином, пятихлористым фосфором, хлористым ацетилом, аммиаком, иодистым метилмагнием.

688. Из ацетоуксусного эфира получите: изопропилацетоуксусный эфир, бутилацетоуксусный эфир, диэтилацетоуксусный эфир, метилпропилацетоуксусный эфир.

689. Для *втор*-бутилацетоуксусного эфира покажите кето-енольную таутомерию и приведите реакции для таутомерных форм.

690. Напишите схемы кислотного и кетонного расщепления: этилацетоуксусного эфира, *втор*-бутилацетоуксусного эфира, диметилацетоуксусного эфира, метилэтилацетоуксусного эфира.

691. На примере этилацетоуксусного эфира рассмотрите механизм кислотного и кетонного расщепления.

692. Какие соединения получатся из пропилацетоуксусного эфира, пропилэтилацетоуксусного эфира при реакции: а) с разбавленным раствором КОН и б) концентрированным раствором КОН?

693. Проведите кислотное и кетонное расщепление продуктов, полученных реакцией сложноэфирной конденсации Клайзена: а) этилпентаноата; б) этилформиата с этилпропионатом.

694. Из метилацетоуксусного эфира и второго подходящего компонента получите следующие соединения: а) метилпропановую кислоту; б) метилбутанон; в) 2,3-диметилбутандиовую кислоту.

695. Используя ацетоуксусный эфир и этилакрилат получите 5-оксогексановую кислоту.

696. Из ацетоуксусного эфира, этилена и других неорганических реагентов получите адипиновую кислоту.

697. Исходя из ацетоуксусного эфира, получите следующие соединения: изовалериановую кислоту, 2,3-диметилбутановую кислоту, 3,4-диметил-2-пентанон, изобутилметилкетон, 2,4-пентандион, 2,5-гександион, метилбутандиовую кислоту, глутаровую кислоту, 4-оксопентановую кислоту.

4. Углеводы

698. Напишите в двух таутомерных формах следующие моносахариды: D-глюкозу; D-маннозу; D-фруктозу.

699. Напишите проекционные формулы α- и β-D-галактозы, α- и β-D-фруктозы.

700. Напишите проекционные формулы моноз, эпимерных D-глюкозе, D-галактозе, D-арабинозе.

701. Напишите формулы следующих соединений: метил-α-D-глюкопиранозида; метил-β-L-глюкопиранозида; метил-α-D-фруктофуранозида; метил-2,3,4,6-тетра-О-метил-α-D-глюкопиранозида.

702. Сколько оптических изомеров соответствует полуацетальным формам альдогексозы и кетогексозы?

703. Получите альдогексозу, исходя из следующих веществ: а) гексита; б) альдопентозы.

704. Напишите реакции окисления и восстановления следующих моноз: L-глюкозы, D-маннозы, D-галактозы.

705. Из каких моноз и с помощью каких реакций можно получить следующие соединения: арабоновую, ксилоновую, галактаровую (слизевую), рибаровую, глюконовую кислоты, маннит, сорбит?

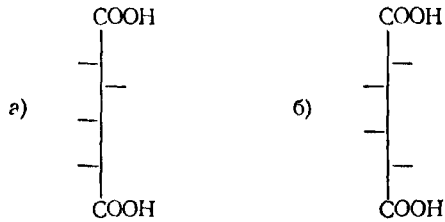
706. Приведите реакции, с помощью которых можно отличить D-глюкозу от D-фруктозы.

707. С помощью каких реакций можно отличить D-арабинозу от D-маннозы?

708. Какая альдогексоза образует при восстановлении гексит строения

Является ли эта форма оптически активной?

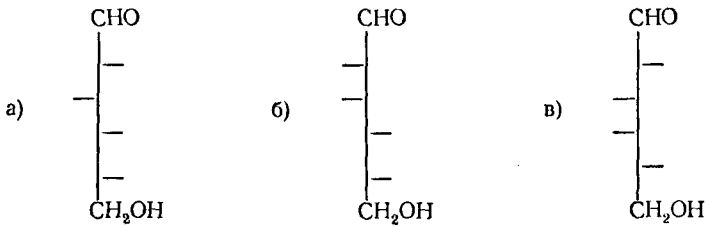
709. Из каких альдоз и в каких условиях можно получить следующие кислоты:



Кислоты назовите и определите их оптическую активность.

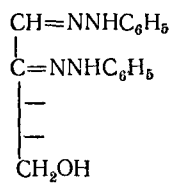
710. Напишите реакцию D-арабинозы с избытком фенилгидразина.

711. Получите озазоны следующих моносахаридов:



712. Напишите реакцию образования фруктоозазона.

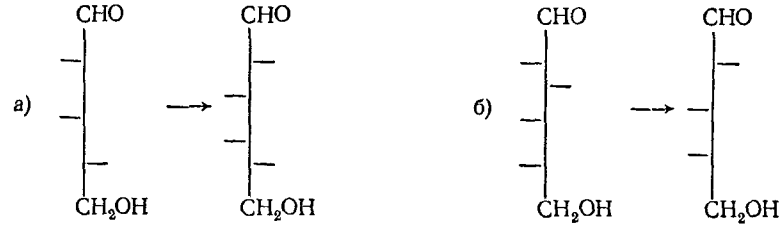
713. Какие монозы образуют озазон строения



714. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения: а) D-арабинозы в D-глюкозу; б) D-маннозы, D-галак-

тозы в соответствующие пентозы; в) D-глюкозы в D-фруктозу; г) D-фруктозы в D-глюкозу? На примере (а) отметьте асимметрические атомы углерода в исходном и конечном продуктах.

715. Напишите схему следующих превращений:



***716.** Какие превращения происходят с D-глюкопиранозой и D-маннопиранозой при мутаротации? Напишите схему превращений.

717. На примере D-маннозы рассмотрите цикло-цепную таутомерию и приведите по одной реакции, характерной для обеих таутомерных форм.

718. Напишите реакции D-галактозы со следующими веществами: уксусным ангидридом, гидроксиламином, метиловым спиртом (в присутствии HCl).

719. Получите α-D-маннопиранозилпентаацетат из D-маннозы и α-D-фруктофуранозилпентаацетат из D-фруктозы.

720. Получите метил-α-D-фруктофуранозид из D-фруктозы и этил-β-D-глюкопиранозид из D-глюкозы. Будут ли полученные соединения мутаротировать в водном растворе?

721. Допишите реагенты в следующей схеме реакций: метил-α-D-глюкопиранозид → метил-2,3,4,6-тетра-О-метил-α-D-глюкопиранозид → 2,3,4,6-тетра-О-метил-α-D-глюкопираноза.

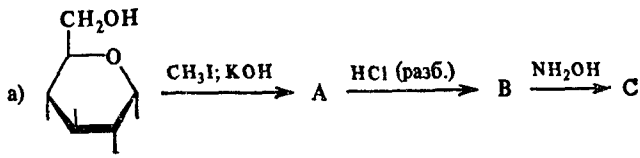
722. Какая из моноз: метил-2,3,4,6-тетра-О-метил-α-D-галактопиранозид или 2,3,4,6-тетра-О-метил-α-D-галактопираноза будет мутаротировать в водном растворе?

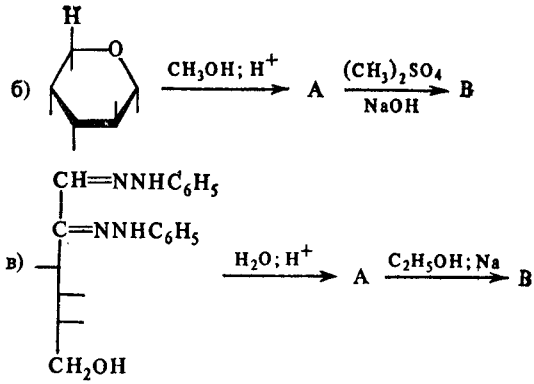
723. Представьте схему превращения любых альдопентозы и альдогексозы под воздействием разбавленной серной кислоты.

724. Напишите схему превращения D-глюкозы в 4-оксопентановую (левулиновую) кислоту.

725. Получите пентаметилглюкозу и пентаметилфруктозу.

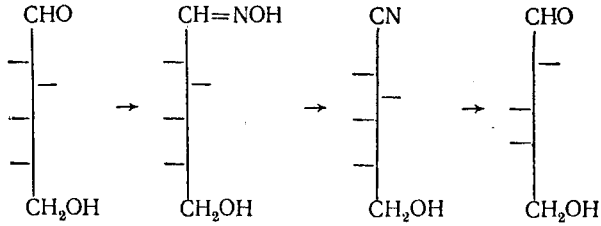
726. Допишите следующие схемы реакций:





727. Напишите реакции фруктозы со следующими веществами: синильной кислотой, гидроксиламином, фенилгидразином, уксусным ангидридом.

728. С помощью каких реактивов можно осуществить следующие превращения:



*729. Из монозы состава $C_6H_{12}O_6$ получен гидроксинитрил, продукт гидролиза которого при восстановлении дал 2-метилгексановую кислоту. Установите строение монозы.

*730. Какая альдоза D-ряда при нагревании с разбавленной серной кислотой образует 2-фуральдегид (фурфурол), при окислении азотной кислотой — двухосновную пятиатомную гидроксикислоту, а при восстановлении — оптически деятельный спирт?

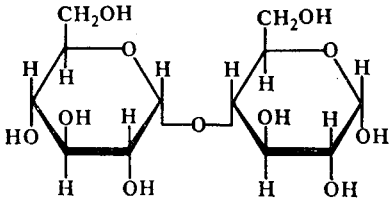
*731. Предложите строение монозы, которая взаимодействует с реактивом Фелинга, при обработке разбавленными кислотами (HCl, H_2SO_4) образует 4-оксопентановую (левулиновую) кислоту, а при восстановлении — оптически недеятельный спирт.

732. Напишите формулами Хеуорса следующие биозы: а) 4-(α-D-глюкопиранозил)-D-глюкопиранозу; б) α-D-глюкопиранозил-α-D-глюкопиранозид; в) 4-(β-D-галактопиранозил)-D-глюкопиранозу.

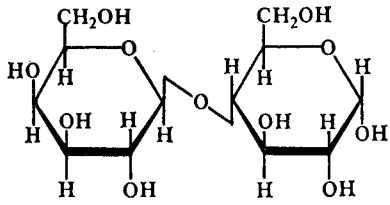
733. Покажите цикло-цепную таутомерию мальтозы, лактозы, целлобиозы.

734. Сахарозу подвергните гидролизу. Для полученных соединений напишите реакцию с избытком фенилгидразина. Какие из соединений будут обладать свойствами мутаротации?

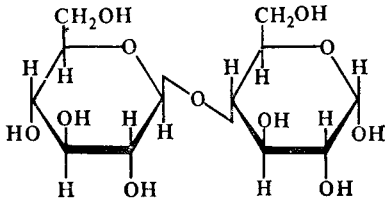
735. Проведите гидролиз следующих биоз:



мальтоза



лактоза



целлобиоза

736. Подвергните окислению мальтозу, лактозу, целлобиозу.

737. Напишите реакции лактозы со следующими веществами: уксусным ангидридом, гидроксиламином, фенилгидразином.

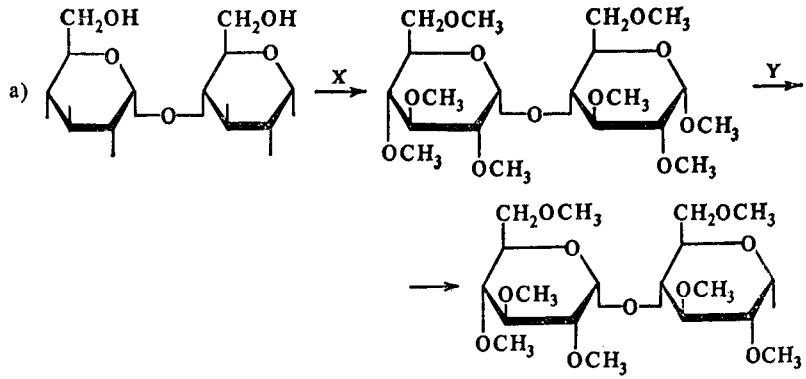
738. Представьте схему образования озазона целлобиозы.

739. С помощью каких реакций можно отличить сахарозу от мальтозы?

740. Напишите реакцию гидролиза целлюлозы.

741. Получите ацетилцеллюлозу.

742. Допишите следующие схемы реакций:



б) Крахмал $\xrightarrow{\text{гидролиз}}$ Декстрины $\xrightarrow{\text{гидролиз}}$ A $\xrightarrow{\text{гидролиз}}$ B + C

743. Какие эфиры клетчатки находят техническое применение? Назовите их и напишите формулы.

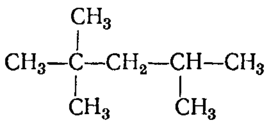
IV. ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

744. Изобразите структуры этана, пропена, пропина, бутаннитрила, пропилизоцианида, гидрохлорида этиламина с помощью октетных формул и укажите вид химической связи в этих соединениях.

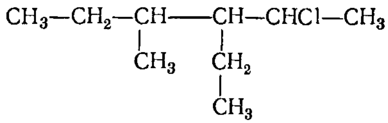
745. Какие виды химической связи имеются в следующих соединениях: а) 1,3-гексадиене; б) 4-оксогексановой кислоте; в) нитриле изовалериановой кислоты; г) 2-нитропентане; д) ангидриде янтарной кислоты.

746. Напишите структурные формулы всех изомерных соединений, обладающих молекулярными формулами $C_4H_{10}O$, $C_4H_8O_2$, $C_3H_7NO_2$. Назовите эти соединения.

747. Назовите следующие соединения:

а) 

б) $CH_3—CH=CH—CH=CH_2$

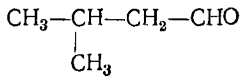
в) 

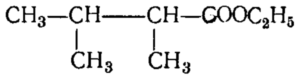
г) $CH_2=CH—CH_2OH$

д) $HOH_2C—C\equiv C—CHOH—CH_2—CH_3$

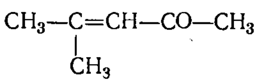
е) $HOCH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—CH_3$

ж) $CH_3—CHCl—CO—CH_2—CH_3$

з) 

и) 

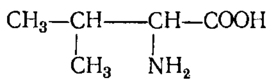
к) $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—O—CH=CH_2$

л) 

м) $ClOC—CH_2—CH_2—CH_2—COCl$

н) $CH_3—CH_2—CHBr—COOH$

о) $CH_3—CO—CH_2—CH_2—COOH$

п) 

748. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 2,3-диметил-3-гексена; б) 4-бром-2,3-диметил-2-гексена; в) бромистого бутилидена; г) 2,3-диметил-2-пентанола; д) 2-бутен-1-ола; е) 3-метилбутановой кислоты; ж) 2-метилпентадиовой кислоты; з) 2-гидроксибутандиовой кислоты; и) 2-оксобутановой кислоты; к) диметилизопропиламина; л) гексаметилендиамина; м) 1-бутантиола; н) адипинальдегидовой кислоты; о) 2-амино-2-метилбутановой кислоты; п) адипиноилдихлорида; р) малонилдиамида.

749. Напишите структурные формулы одного из представителей соединений, принадлежащих к следующим классам: а) бромистого алкила; б) алкенина; в) алкенола; г) бромистого ацила; д) алкоксиалкана; е) α-кетонокислоты; ж) гидроксикислоты; з) алкиламина; и) ангидрида двухосновной кислоты.

750. Укажите, каким видом стереоизомерии обладают следующие соединения:

а) $CH_3—CH_2—CH=CH—CH_2—CH_3$

б) $HOOC—CHBr—CH_2—COOH$

в) $HOCH_2—CH=CH—CH_2OH$

г) $CH_2=CH—CH=CH_2$

д) $CH_3—CHOH—CHOH—CH_3$

е) $HOOC—CHOH—CH_2—COOH$

ж) $CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH$

Напишите проекционные формулы стереоизомеров.

751. Какие из следующих природных соединений могут существовать в оптически активных формах:

$CH_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH$ аланин

$H_2N—CH_2—COOH$ глицин

$H_2N—CO—NH_2$ мочевина

$HOOC—CHOH—CH_2—COOH$ яблочная кислота

$HOOC—CH_2—CH_2—COOH$ янтарная кислота

$HOCH_2—CHOH—CH_2OH$ глицерин

$HOOC—CH_2—\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}}—CH_2—COOH$ лимонная кислота

В оптически активных соединениях укажите хиральный центр.

752. Изобразите проекционными формулами мезо-структуру и энантиомеры для: а) 2,3-диметилгексана; б) 2,3,4,5-тетрагидроксигександиовой кислоты; в) полного метилового эфира винной кислоты $(CHOHCOOCH_3)_2$.

753. Напишите проекционные формулы оптических изомеров простейшего тетраола. Укажите диастереоизомеры, антиподы (энантиомеры) и мезоструктуры.

754. Расположите в ряд по убыванию кислотных свойств следующие соединения: аммиак, вода, этан, этилен, ацетилен, этиловый спирт, уксусная кислота, монохлоруксусная кислота, трихлоруксусная кислота, гликолевая кислота.

755. Из ниже перечисленных реагентов выпишите электрофильные и нуклеофильные реагенты: H_2O, H_3O^+, NH_3, CH_3CH_2OH, $\overline{O}C_2H_5$, Br_2, HBr, $\overline{C}N$, $CH_3C\overline{O}CHCOOC_2H_5$, $CH_3—CH_2\overline{C}(NO_2)—CH_3$.

756. Получите пропан и 2,3-диметилпентан, используя реакции Вюрца, Гриньяра и Кижнера.

757. Приведите две схемы образования «изооктана»: димеризацией и алкилированием изобутилена. Рассмотрите механизм этих реакций.

758. Укажите все исходные вещества, которые можно использовать для получения следующих соединений: а) $CH_3CH_2CHBr_2$; б) $(CH_3)_2CHCHBrCHBr_2$, в) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(OH)CH_3$; г) $(CH_3)_2CH(CH_3)CH_2COOH$; д) $CH_3CH_2COCH(CH_3)CH_2CH_3$; е) $(CH_3)_2CHCH_2COOH$; ж) $CH_3CH_2CH_2NH_2$; з) CH_3CH_2CN.

***759.** Предложите способы получения из пропилового спирта следующих соединений: а) изопропилпропилового эфира; б) 1-пропоксибутана; в) пропилпропионата.

760. С помощью реакции Гриньяра получите: изобутан, изобутиловый спирт, 2-метил-3-пентанол, 5-метил-3-этил-3-гексанол, изомасляный альдегид, метилэтилкетон, 2-метилбутановую кислоту.

761. Напишите уравнения реакций иодистого метилмагния со следующими веществами: а) 1-пропанолом; б) уксусной кислотой; в) амидом уксусной кислоты; г) этиламином; д) метилэтиламином; е) метантиолом; ж) 2-аминобутановой кислотой.

762. Используя в качестве основного исходного продукта этилен, составьте схемы получения: а) *н*-октилового спирта; б) 2-гексанола; в) гексаналя; г) 2-октанона; д) гексановой кислоты.

763. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения: а) 2-пентанона в 2-пентин; б) 4-метил-2-пентанона в 4-метил-2-пентанамин; в) изопентилового спирта в изопропилметилкетон; г) 1-бутена в бутаналь; д) 2-метил-1-пропанола в 4-метил-1-пентанол?

764. *втор*-Бутиловый спирт превратите в 2-метилбутановую кислоту всеми известными способами.

***765.** С помощью каких реакций и реактивов можно превратить 3-метил-1-пентен в следующие соединения: а) 3-метил-2-пентен; б) 3-метил-2-пентанон; в) хлорангидрид 2-метил-2-этилбутановой кислоты; г) 2,3-диметилпентиламин?

***766.** Напишите схемы получения следующих веществ, используя в качестве исходных материалов только неорганические соединения: а) этилбутирата; б) N-этилацетамида; в) метилэтилкетона; г) 2-этоксипропана; д) пропионилхлорида; е) *трет*-бутилового спирта; ж) 3-метилбутаналя.

767. С помощью каких реакций метилэтилкетон можно превратить в бутан?

***768.** С помощью каких реакций и реагентов можно осуществить превращение пропаналя в 2-бутен и 2-метил-2-бутен?

769. Напишите структурные формулы всех промежуточных и конечных веществ в следующих схемах синтезов:

а) $CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} A \xrightarrow[\text{(абс. эфир)}]{Mg} B \xrightarrow[\text{(абс. эфир)}]{H_2C-CH_2\ (O)} C \xrightarrow[HCl]{H_2O} D \xrightarrow[\text{(нагревание)}]{H_2SO_4} E \xrightarrow[Co\ (CO)_4]{CO;\ H_2} F$

б) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHCl-CH_3 \xrightarrow{KOH\ (спирт.\ р\text{-}р)} A \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} B \xrightarrow{PBr_5}$

$\rightarrow C \xrightarrow{KCN} D \xrightarrow{H_2O} E \xrightarrow[HCl\ (разб.)]{H_2O} F \xrightarrow{SOCl_2} G$

в) $HC\equiv CH \xrightarrow{NaNH_2} A \xrightarrow{C_2H_5Br} B \xrightarrow[Hg^{2+},\ H_2SO_4]{H_2O} C \xrightarrow{[H]} D \xrightarrow{SOCl_2}$

$\rightarrow E \xrightarrow{KCN} F \xrightarrow{[H]} G$

г) $CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{Na} A \xrightarrow{CH_3I} B \xrightarrow{Na} C \xrightarrow{CH_2BrCOOC_2H_5} D \xrightarrow[нагревание]{H_2O} E$

д) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CHBr}} \xrightarrow[(абс.\ эфир)]{Mg} A \xrightarrow{CH_3-CH_2-CHO} B \xrightarrow[HCl]{H_2O} C \rightarrow$

$\xrightarrow[нагревание]{H_2SO_4} D \xrightarrow[Co\ (CO)_4]{CO,\ H_2O} E$

770. Используя 1-бутин и этилен, получите следующие соединения: а) 3-этил-3-гексанол; б) 3-метил-3-пентанол; в) 2-этоксибутан; г) *втор*-бутилацетат; д) 2-гидрокси-2-этилпентановую кислоту.

771. Получите бутановую кислоту, используя следующие исходные вещества: этилен, пропилен, бутиламин, бромистый пропил, малоновый эфир, ацетоуксусный эфир.

772. С помощью каких реагентов можно получить: а) хлоралкил из соответствующего спирта $R-OH \rightarrow R-Cl$; б) хлорацил из соответствующей карбоновой кислоты $R-COOH \rightarrow R-COCl$?

773. Расположите в ряд по убыванию активности в реакции нуклеофильного замещения, например с гидрокси-анионом, следующие соединения: $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$, $CH_3CH=CHCH_2Cl$, $CH_3CH=CClCH_3$, $CH_3CH_2CH_2COCl$, $CH_3CH_2CH_2CH_2COOC_2H_5$, $CH_3CH_2CH_2CONHCH_3$.

***774.** Допишите схему реакций:

$$CH_3CH_2(CH_3)_2CCl \xrightarrow[H_2SO_4\ конц.]{CO} A \xrightarrow{H_2O} B$$

По какому механизму происходит реакция?

***775.** Какую из приведенных реакций целесообразнее использовать для получения изоамилметилового эфира:

а) $CH_3I + NaOCH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$

б) $CH_3ONa + ICH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$ $\rightarrow CH_3-O-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$

Объясните выбор реакции.

***776.** С помощью каких реакций можно фумаровую кислоту превратить в геометрический изомер — малеиновую кислоту?

777. Предложите схему синтеза 3-метил-2-пентанола, используя неорганические исходные вещества. 3-метил-2-пентанол дегидратируйте.

778. Какие альдегиды и кислоты можно получить реакцией оксосинтеза из 3-метил-1-бутена, 2-пентена, 3,4-диметил-1-пентена?

779. Какие соединения можно получить конденсацией формальдегида со следующими веществами: аммиаком, ацетиленом, уксусным альдегидом, ацетоном, мочевиной, нитрометаном? Укажите применение полученных соединений.

780. Напишите реакции конденсации ацетона с ацетиленом, винилацетиленом, уксусным альдегидом, ацетоном, этилацетатом.

781. Укажите, какие реагенты нужно использовать для проведения следующих превращений:

а) $(CH_3)_2C{=}CH_2 \rightarrow (CH_3)_3CBr \rightarrow (CH_3)_3CCN \rightarrow (CH_3)_3CCH_2NH_2 \rightarrow$
$\rightarrow (CH_3)_3CCH_2OH \rightarrow (CH_3)_3CCH_2Br \rightarrow (CH_3)_3CCH_2MgBr \rightarrow$
$\rightarrow (CH_3)_3CCH_2CHOHCH_3$

б) $(CH_3)_2CO \rightarrow (CH_3)_2CHOH \rightarrow (CH_3)_2CHBr \rightarrow (CH_3)_2CHMgBr \rightarrow$
$\rightarrow (CH_3)_2CH{-}CH_2{-}CH_2OH \rightarrow (CH_3)_2CH{-}CH_2{-}COOH$

в) $(CH_3)_2CO \rightarrow (CH_3)_2C{=}CH{-}CO{-}CH_3 \rightarrow (CH_3)_2CH{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 \rightarrow$
$\rightarrow (CH_3)_2CH{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_3 \rightarrow (CH_3)_2CH{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$

782. Какие вещества получаются при окислении следующих соединений: а) 3,5-диметил-2-гексена; б) 3-метил-1-бутанола; в) 2-метил-3-пентанола; г) 2,3-диметил-3-пентанола; д) 1,2-этандиола; е) 2-гидроксибутановой кислоты; ж) 2-метил-3-гексанона. Укажите, какие окислители нужно применять.

783. Используйте ацетон (через кетен) для получения ацетамида, уксусного ангидрида, хлористого ацетила, ацетоуксусного эфира.

784. Напишите уравнения реакций метилкетена и диметилкетена с водой, этиламином и пропиловым спиртом.

785. Какие непредельные углеводороды из газов крекинга нефти находят техническое применение?

786. Используя продукты переработки нефти, напишите схемы синтезов следующих веществ: дивинила, бромистого этилена, глицерина, метилэтилкетона, бромистого триметилена, малонового эфира.

787. Укажите реагенты, катализаторы и условия протекания для следующих реакций:

а) $CH_3{-}CH{=}CH_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_3$

б) $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$

в) $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow \begin{cases} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \\ CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \end{cases}$

г) $CH_3{-}CHOH{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$

д) $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CHOH{-}CH_2{-}CH_3$

е) $CH_3{-}CH_2CN \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2NH_2$

ж) $CH_3—CH_2—CH_2NO_2 \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2NH_2$

з) $CH_3—CH_2—COOC_2H_5 \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2OH$

788. Напишите схемы следующих превращений, сопровождающихся удлинением углеродной цепи:

а) $CH_3—CH_2Cl \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$

б) $(CH_3)_2CHCl \rightarrow (CH_3)_2CH—COOH$

в) $CH_3—C\equiv CH \rightarrow CH_3—C\equiv C—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3$

г) $CH_3—CHO \rightarrow CH_3—CHOH—COOH$

д) $CH_3—CHO \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—CHO$

е) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—COOH \rightarrow CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CO—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3$

ж) $CH_2=CH_2 \rightarrow H_2NCH_2—CH_2—CH_2—CH_2NH_2$

з) $CH_3—COCl \rightarrow CH_3—CO—COOH$

789. Напишите схемы следующих превращений, сопровождающихся укорачиванием углеродной цепи:

а) $C_2H_5CH(COOH)_2 \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—COOH$

б) $CH_3—CH_2—CHOH—COOH \rightarrow CH_3—CH_2—CHO$

в) $CH_3—CH_2—CONH_2 \rightarrow CH_3—CH_2NH_2$

г) $CH_3—CO—COOH \rightarrow CH_3—CHO$

д) $CH_3—CH=CH—CH_3 \rightarrow CH_3—COOH$

е) $CH_3—CO—CH_3 \rightarrow CHCl_3$

ж) $O_2NCH_2—COOH \rightarrow CH_3NO_2$

з) $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2OH$

790. Напишите реакции гидратации следующих соединений: а) 1-бутена; б) 2-метил-2-бутена; в) ацетилена; г) 1-бутина; д) 1,2-эпоксипропана; е) пентаннитрила; ж) пропилизоцианида; з) кетена; и) дикетена; к) метилпропеновой кислоты. Рассмотрите механизм реакции для а), г), д), е).

791. Какие соединения получатся в результате дегидратации следующих веществ (укажите дегидратирующие агенты): а) этанола; б) 2-бутанола; в) 2-метил-3-пентанола; г) этиленгликоля; д) глицерина; е) 3-гидроксибутановой кислоты; ж) 1,4-бутандиола; з) оксима пропаналя; и) 2,3-диметил-2,3-бутандиола; к) 1,2-бутандиола?

792. Какие соединения получаются в результате взаимодействия с азотистой кислотой следующих веществ: а) 1-пентанола; б) этиламина; в) диэтиламина; г) триэтиламина; д) нитроэтана; е) 2-нитропропана; ж) α-аминопропионовой кислоты; з) пропанамида; и) метилэтилкетона; к) мочевины?

793. Приведите примеры реакции ацилирования (хлористым ацетилом, уксусным ангидридом, хлористым пропионилом и др.) спирта, амина, α-аминокарбоновой кислоты, моносахарида.

794. Напишите схемы гидролиза следующих веществ: а) бромистого этила; б) хлористого бутирила; в) сукцинилдихлорида; г) ацетамида; д) 2,2-диметоксипропана; е) 2,2-дибромбутана; ж) диэтилацеталя; з) 2-бромпропановой кислоты; и) метил-α-D-глюкопиранозида; к) ангидрида пропионовой кислоты; л) этилпропионата; м) бутирилцианида.

795. Какие превращения будут претерпевать следующие соединения при действии на них водного раствора щелочи: а) уксусная кислота; б) уксусный альдегид; в) формальдегид; г) нитроэтан; д) 2-нитропропан; е) этилацетат; ж) малоновый эфир; з) ацетоуксусный эфир; и) хлористый метиламмоний; к) хлорид этилового эфира аминоуксусной кислоты; л) аланин?

796. Для каких из приведенных ниже соединений возможна таутомерия: а) $CH_3COCHCH_3COOCH_3$; б) $CH_3CH_2COC(CH_3)_2COOC_2H_5$; в) $CH_3CH_2CH(NO_2)CH_3$; г) $(CH_3)_2CHCCH_3(NO_2)CH_2CH_3$.

***797.** Представьте реакции линейной полимеризации следующих соединений: а) пропилена; б) дивинила; в) пропаналя; г) метилвинилкетона; д) акрилонитрила; е) метилметакрилата; ж) бутилвинилового эфира. На примере (а) рассмотрите механизм радикальной полимеризации.

798. Представьте схемы сополимеризации этилена с пропиленом, дивинила с акрилонитрилом.

799. Напишите примеры следующих реакций: а) реакции Канниццаро; б) альдольной конденсации с участием альдегида и кетона; в) синтеза третичного спирта реакцией Гриньяра двумя методами; г) образования двух разных полимеров одного и того же альдегида; д) реакции сложноэфирной конденсации Тищенко; е) реакции сложноэфирной конденсации Клайзена.

800. Напишите по одному примеру реакций электрофильного присоединения (A_E) для следующих соединений: 1-бутена; 2-метил-1,3-бутадиена; 1-бутина; 2-хлор-1-пропена; 2-пропен-1-ола; 3-бутен-2-она; 2-бутеналя; 2-пентеновой кислоты; 4-пентин-1-ена.

801. Расположите в порядке увеличения активности в реакции присоединения хлороводорода следующие соединения: 1,3-пентадиен, 3-метил-2-пентен, метилпропен, 1-бутен, этен.

802. Расположите следующие соединения в порядке увеличения их активности в реакциях нуклеофильного присоединения (A_N): пентаналь, метилпропилкетон, метилпентаноат, метиламид валериановой кислоты, хлористый валерил.

803. Для следующих соединений напишите примеры реакций нуклеофильного присоединения: $CH_3C{\equiv}CH$, $CH_2{=}CHCHO$, CH_3CH_2CHO, $CH_3CH_2COCH_3$, $CH_3COCH_2CH_2COOH$, $HC{\equiv}CCOOH$, $OHCCH_2CHO$, $CH_2OHCHOHCHOHCHOHCHO$.

804. Проведите радикальное присоединение (A_R) а) HBr и б) $BrCCl_3$ к следующим соединениям: 1-пентену, 2-метил-2-бутену, 1,3-

пентадиену. Рассмотрите механизм присоединения на примере $BrCCl_3$ к 1-пентену.

805. Чем объяснить тот факт, что: а) метиловый спирт, обладающий меньшей молекулярной массой, чем бромистый метил, является жидкостью, растворим в воде, тогда как CH_3Br — вещество газообразное и нерастворимое в воде; б) диметиловый эфир и этиловый спирт имеют молекулярную формулу C_2H_6O; в то же время первый — вещество газообразное, нерастворимое в воде, а второй — жидкость, растворимая в воде; в) этаналь более полярное вещество (электрический момент диполя $\mu = 7{,}31 \cdot 10^{-30}$ Кл · м), чем этанол ($\mu = 5{,}7 \cdot 10^{-30}$ Кл · м), имеет температуру кипения (21°С) ниже температуры кипения этанола (78°С)?

806. Какими методами можно очистить: а) *н*-пентан от примеси 2-пентена; б) *н*-пентан от примеси 1-пентанола; в) *н*-пентан от примеси пентаналя?

807. С помощью каких реакций можно различить следующие изомерные соединения:

а) $CH_3—CH_2NO_2$ и $CH_3—CH_2ONO$

б) $CH_3—CH_2NH_2$ и $CH_3—NH—CH_3$

в) $CH_3—CH_2—CHOH—COOH$ и $CH_3—CHOH—CH_2—COOH$

г) $CH_3—CH_2—CHBr—COOH$ и $CH_3—CH_2—CHOH—COBr$

д) $CH_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—CH_2—COOH$ и $CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CONH_2$

е) $CH_3—CHBr—CH_2Br$ и $CH_3—CH_2—CHBr_2$

ж) $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH$ и $CH_3—CH_2—O—CH_2—CH_3$

з) $CH_3—CH_2—CH_2—COOH$ и $CH_3—CO—O—CH_2—CH_3$

808. Можно ли только с помощью ИК-спектроскопии различить следующие соединения: а) 1-пентен и 2-пентен; б) 1-пентин и 2-пентин; в) бутаналь и бутанон; г) метилбутаноат и бутановую кислоту?

809. Определите строение углеводорода состава C_5H_8, если известно, что он не реагирует с аммиачным раствором однохлористой меди, при восстановлении образует олефин, озонолизом которого получены уксусный и пропионовый альдегиды. В ИК-спектре углеводорода имеется полоса в области 2200 $см^{-1}$.

810. Установите строение углеводорода состава C_6H_{10}, который с аммиачным раствором оксида серебра дает осадок, а в результате гидратации образует кетон; реакцией Кижнера из кетона получен 2-метилпентан. В ИК-спектре углеводорода имеются полосы в области 3300—3200 и 2140—2100 $см^{-1}$.

811. Напишите формулу строения вещества состава $C_4H_{10}O$, если известно, что оно реагирует с концентрированной соляной кислотой, не взаимодействует с металлическим натрием на холоду, а при нагревании с концентрированной иодистоводородной кислотой образует иодистый метил и иодистый изопропил.

812. Определите строение вещества с молекулярной формулой $C_5H_{12}O$, которое при взаимодействии с металлическим натрием выделяет водород, вращает плоскость поляризованного луча, а при окислении образует метилбутанон.

813. Напишите структурную формулу вещества $C_5H_{12}O$, взаимодействующего с тионилхлоридом с образованием третичного хлорпроизводного; дегидрохлорированием последнего получается олефин, образующий при окислении ацетон и уксусную кислоту.

814. Определите строение вещества с молекулярной формулой $C_4H_8O_2$, в результате нагревания которого с разбавленной кислотой образуются два вещества с формулами C_2H_6O и $C_2H_4O_2$. Первое при взаимодействии с металлическим натрием выделяет водород, а второе окрашивает раствор метилового оранжевого в красный цвет и с NaOH образует вещество $C_2H_3O_2Na$. ПМР- и ИК-спектры исходного соединения представлены на рис. 10 и 11.

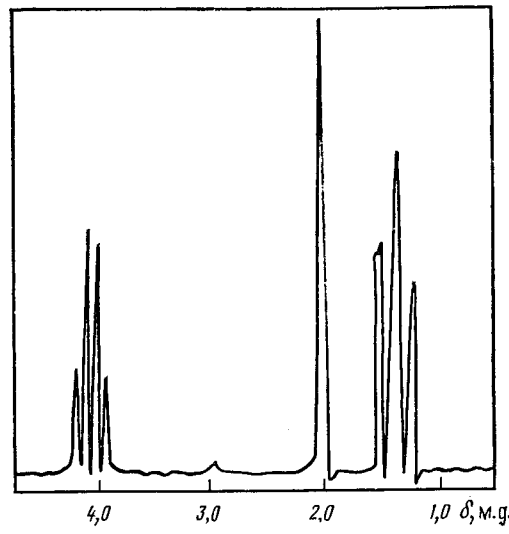


Рис. 10

815. Определите строение вещества молекулярной формулы $C_4H_8O_3$, если известно, что оно растворяется в щелочи, при взаимодействии с избытком PCl_5 образует вещество состава $C_4H_6OCl_2$, а в результате воздействия на него серной кислоты при нагревании образуется кетон.

816. Установите строение вещества состава C_3H_5OCl, которое гидролизуется в вещество $C_3H_6O_2$, а в результате взаимодействия с избытком CH_3MgI образует третичный спирт состава $C_5H_{12}O$.

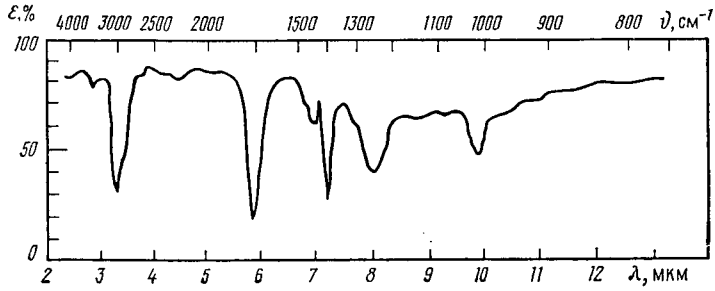


Рис. 11

817. Напишите формулу строения вещества C_4H_8O, если известно, что оно не дает реакции серебряного зеркала, обесцвечивает бромную воду, при взаимодействии с иодистым метилмагнием выделяет метан, а при окислении образует уксусную и щавелевую кислоты.

818. Определите строение соединения состава $C_5H_{10}O$, которое образует гидросульфитное соединение, вступает в реакцию с CH_3MgI без выделения метана, при взаимодействии с PCl_5 образует вещество $C_5H_{10}Cl_2$. а при окислении хромовой смесью — ацетон и уксусную кислоту.

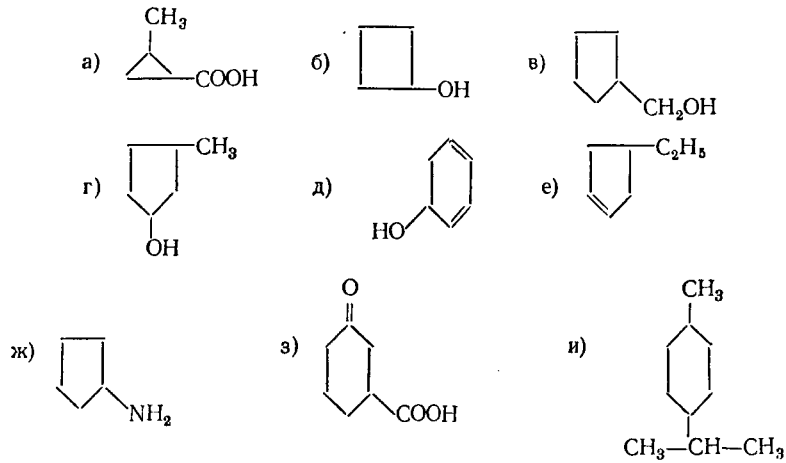
819. Напишите структурную формулу вещества состава $C_4H_9NO_2$, которое взаимодействует с водным раствором щелочи, с соляной кислотой дает соединение состава $C_4H_{10}O_2NCl$, при нагревании выделяет аммиак, образуя вещество $C_4H_6O_2$.

V. КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

А. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

820. Изобразите образование С—С-связей в циклопропане с помощью МО.

821. Назовите следующие соединения и укажите, для каких из них возможна геометрическая и оптическая изомерия:



822. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) метилциклопентана; б) 1,2-диметилциклогексана; в) 3-этил-1-циклогексанола; д) 3-бром-1-циклогексанона; е) циклогексиламина; ж) циклопентилметиламина; з) 2-метилциклобутанкарбоновой кислоты.

823. Напишите структурные формулы изомерных циклоалканов состава C_6H_{12} с шестичленным, пятичленным и четырехчленным кольцом. Назовите эти углеводороды.

824. Напишите структурные формулы стереоизомеров 1,2-циклобутандикарбоновой кислоты.

825. Изобразите конформации «кресла» и «ванны» для циклогексана. Покажите экваториальные и аксиальные связи.

862. Приведите структурные формулы циклогександиолов в следующих конформациях: а) *а*, *а*-1,2-Е-; б) *е*, *е*-1,2-Z-; в) *а*, *е*-1,2-Z-; г) *а*, *е*-1,4-Z-; д) *е*, *е*-1,4-Е-; е) *е*, *е*-1,3-Z-; ж) *е*, *а*-1,3-Е-. Укажите: 1) для каких стереоизомеров возможны энантиомерные и мезо-структуры; 2) наиболее стабильные конформации.

827. Изобразите формулы: а) Z- и Е-1,2-циклопентандиола; б) Z, Е-1,2-дибромциклобутана; в) диэкваториального Е-1,2-диметилциклогексана. Для каких стереоизомеров возможны энантиомерные структуры?

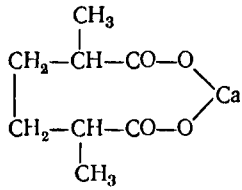
828. Получите из соответствующих галогенопроизводных метилциклопропан, 1,2-диметилциклобутан.

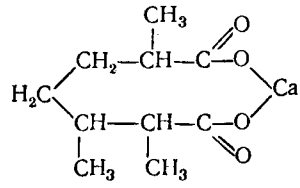
829. Из каких дигалогенопроизводных можно получить диметилциклопропан, 1,3-диметилциклобутан?

830. Предложите схему получения 1,3-диметилциклопентана, исходя из тетраметиленгликоля.

831. Получите пиролизом кальциевых солей соответствующих двухосновных кислот следующие соединения: метилциклопентан, 1,2-диметилциклогексан.

832. Какие соединения получатся, если пиролизу подвергнуть следующие кальциевые соли:

а) 

б) 

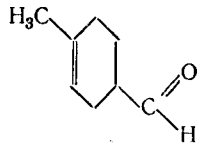
833. Сложноэфирной конденсацией (Дикмана) получите циклопентанкарбоновую кислоту и 2-оксо-1-циклогексанкарбоновую кислоту.

834. Напишите схему получения циклопентанкарбоновой кислоты из циклопентанона через магнийорганическое соединение.

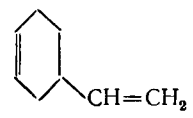
835. Получите, исходя из натриймалонового эфира и соответствующих дигалогенопроизводных, 2,5-диметилциклопентанкарбоновую и циклогексанкарбоновую кислоты.

836. Какие соединения получатся в результате диенового синтеза: а) изопрена с акрилонитрилом; б) изопрена с винилметилкетоном; в) дивинила с малеиновым ангидридом?

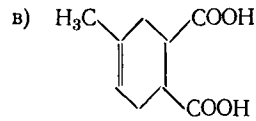
837. Реакциями димеризации и диенового синтеза получите следующие соединения:

а) 

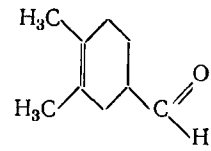
4-метил-3-циклогексенкарбальдегид

б) 

4-винилциклогексен

в) 

4-метил-4-циклогексен-1,2-дикарбоновая кислота

г) 

3,4-диметил-3-циклогексен-карбальдегид

838. Сравните отношение циклопропана и пропилена к разбавленному водному раствору $KMnO_4$.

839. Как будут протекать реакции циклопропана, циклобутана и циклопентана с бромом и бромистым водородом?

840. Напишите схему получения циклогексанона из соответствующей двухосновной кислоты. Для циклогексанона напишите реакции с гидроксиламином и фенилгидразином.

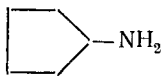
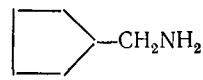
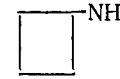
841. Из циклогексанола получите циклогексен и напишите для него уравнение реакции «необратимого катализа» (Зелинского).

842. Какие углеводороды образуются из 3-этилциклогексена при реакции «необратимого катализа»?

* **843.** С помощью каких реакций можно получить из циклогексанола метилциклопентан?

844. Из циклогексанола получите аминоциклогексан и напишите для последнего реакции с HCl и $(CH_3CO)_2O$.

845. Напишите реакцию с азотистой кислотой для следующих алициклических соединений:

а)  б)  в) 

Рассмотрите механизм реакций для (а) и (б).

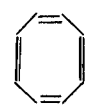
846. В какие соединения может превратиться циклобутилметанол под воздействием бромистоводородной кислоты и дегидратирующих агентов?

* **847.** Используя реакции изомеризации, получите из циклопропилметанола циклопентан.

848. Из циклопентана получите циклопентадиен и напишите для последнего уравнения реакций с бромом, бромистым водородом и ацетоном.

849. Напишите уравнение реакции диенового синтеза циклопентадиена с акриловым альдегидом.

***850.** Используя в качестве основного исходного продукта ацетилен, предложите схемы синтезов следующих веществ:

а) б) 

851. Предложите схемы, с помощью которых можно осуществить следующие превращения: а) циклогексанол → циклопентан; б) циклогексен → циклогексадиен; в) адипиновая кислота → глутаровая кислота.

852. Напишите схемы реакций окисления с разрывом кольца для следующих соединений: а) метилциклопентана; б) циклогексена; в) 2-метилциклогексанона; г) циклооктатетраена; д) циклогептатриена.

853. Для циклогексанола напишите уравнения реакций с уксусной кислотой, иодистым метилмагнием и реакций окисления и дегидратации.

854. Предложите схему превращения циклопентанона в циклогексанон.

855. Напишите структурные формулы промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах многостадийных синтезов:

а) $CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} A \xrightarrow{2KCN} B \xrightarrow{4H_2} C \xrightarrow{2HNO_2} D \xrightarrow{2HBr} E \rightarrow$

$\xrightarrow{2KCN} F \xrightarrow[H^+]{2H_2O} G \xrightarrow{Ca(OH)_2} H \xrightarrow{\text{пиролиз}} I \xrightarrow{NH_2{-}NH_2} K \xrightarrow{KOH} L$

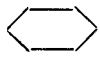
б) $\xrightarrow{[H]} A \xrightarrow{HBr} B \xrightarrow[\text{(абс. эфир)}]{Mg} C \xrightarrow[\text{(абс. эфир)}]{CH_2O} D \xrightarrow[HCl]{H_2O} E$

* **856.** Предложите схему превращения фенола в циклопентанон. Для циклопентанона напишите уравнение реакции с гидроксиламином и синильной кислотой.

* **857.** С помощью каких реакций циклопентанкарбоновую кислоту можно превратить в циклопентиламин? Для циклопентиламина напишите уравнение реакции с азотистой кислотой.

858. С помощью каких химических реакций можно различить следующие пары соединений: а) циклопропан и пропан; б) циклопропан и пропен; в) циклогексан и 1-гексен; г) циклогексан и циклогексен; д) циклогексен и 2-гексен?

859. Напишите формулы строения промежуточных и конечного продуктов в следующей схеме синтеза:

 $\xrightarrow{NH_2OH} A \xrightarrow[\text{перегруппировка Бекмана}]{H_2SO_4} B \rightleftarrows C \xrightarrow{HCl,\ H_2O} D$

Укажите техническое применение полученного продукта.

860. Напишите схему получения полиамидной смолы найлон, исходя из циклогексана. Укажите техническое применение найлона.

861. Определите строение углеводорода состава C_6H_{10}, обесцвечивающего бромную воду, а при окислении азотной кислотой образующего адипиновую кислоту.

862. В результате озонолиза алициклических углеводородов состава C_6H_8 получены: а) янтарный альдегид и глиоксаль; б) малоновый альдегид; в) глиоксаль и метилмалоновый альдегид. Напишите формулы строения углеводородов.

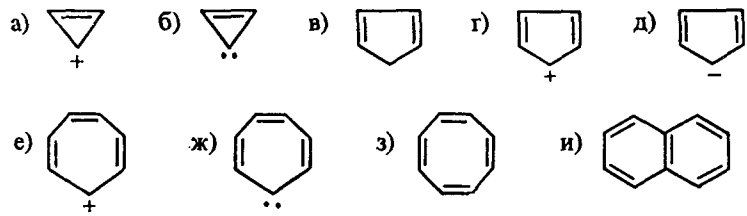
Б. АРОМАТИЧЕСКИЙ РЯД

1. Ароматические углеводороды

863. В каком валентном состоянии находится атом углерода в молекуле бензола? Представьте схематически пространственную конфигурацию бензола.

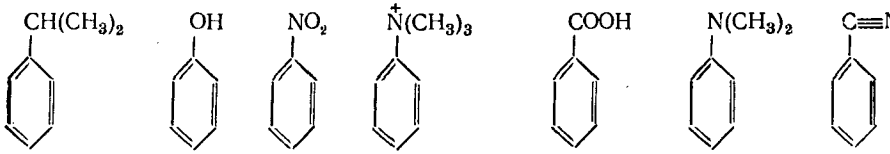
864. Назовите виды химической связи в молекулах бензола, толуола, стирола, фенилацетилена.

865. Какие из приведенных соединений являются ароматическими:

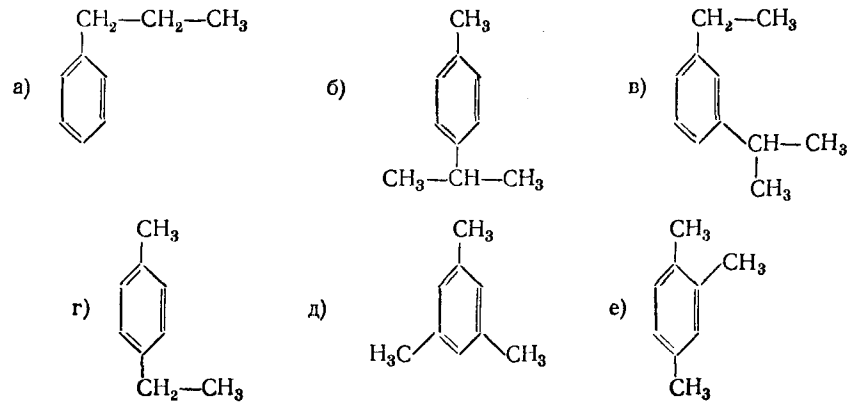


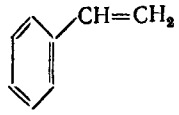
866. Какие электронные эффекты будут проявляться при взаимодействии с бензольным ядром следующих заместителей: а) —Br; б) —CHO; в) $-CH_3$; г) $-\overset{+}{N}H_3$; д)$-OCH_3$; е) $-NHCOCH_3$; ж)— CF_3?

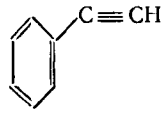
867. Покажите смещение электронной плотности в следующих молекулах:

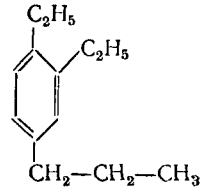


868. Назовите следующие соединения:

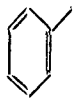


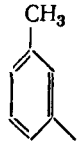
ж) 

з) 

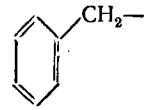
и) 

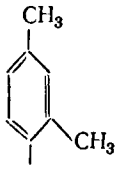
869. Назовите следующие радикалы:

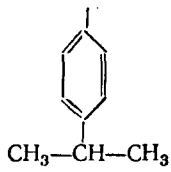
а) 

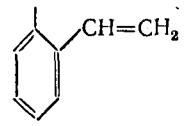
б) 

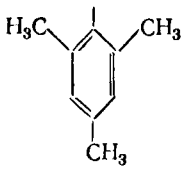
в)

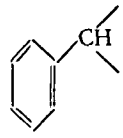
г) 

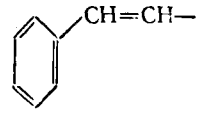
д) 

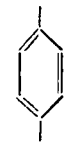
е) 

ж) 

з) 

и) 

к) 

л) 

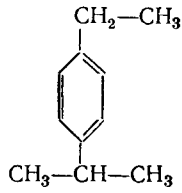
870. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) *о*-ксилол; б) изопропилбензол; в) 1, 2,3-триметилбензол; г) 1-бутил-3-этилбензол; д) *втор*-бутилбензол; е) *п*-этилстирол; ж) 4-пропил-2-этилтолуол.

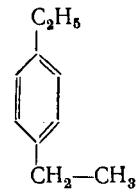
871. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь галогенопроизводных: а) бромбензола и бромистого изопропила; б) хлористого бензила и хлористого этила; в) *п*-бромтолуола и бромистого этила?

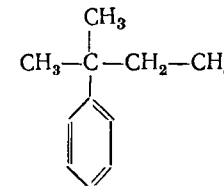
872. Получите реакцией Вюрца — Фиттига следующие углеводороды: *п*-этилтолуол, изобутилбензол, 1,3-диэтилбензол.

***873.** Назовите основные продукты монозамещения, которые получатся реакцией Фриделя — Крафтса — Густавсона из следующих веществ: а) бензола и бромистого этила; б) толуола и бромистого изопропила; в) *м*-ксилола и бромистого этила; г) 1, 3, 5-триметилбензола и иодистого метила; д) бензола и этилена; е) бензола и 1-бутена; ж) толуола и этилена; з) бензола и циклопропана; и) бензола и неопентилового спирта. Для примеров (а), (е), (з) рассмотрите механизм реакции.

874. Какие исходные вещества можно использовать для синтеза реакцией Фриделя — Крафтса — Густавсона следующих углеводородов:

а) 

б) 

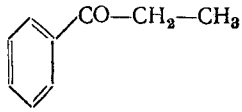
в) 

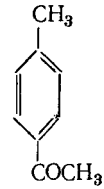
875. Смесь каких углеводородов получится при алкилировании толуола пропиленом в присутствии $AlCl_3$? Образование наиболее вероятного углеводорода докажите реакцией окисления.

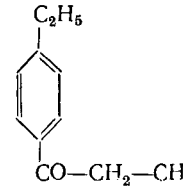
* 876. Какой углеводород получится при алкилировании бензола бромистым изобутилом по реакции Фриделя—Крафтса? Рассмотрите механизм реакции. Предложите другой путь получения изобутилбензола.

877. Проведите алкилирование бензола изопропиловым спиртом в присутствии серной кислоты и рассмотрите механизм реакции.

878. Какие ароматические углеводороды получатся при восстановлении кетонов следующего строения:

а) 

б) 

в) 

879. С помощью каких реакций можно получить ароматические углеводороды из следующих исходных веществ: а) бензола и уксусного ангидрида; б) толуола и хлористого бутирила; в) *м*-бромтолуола и бромистого пропила?

* 880. Предложите схему получения этилбензола из ацетилена и неорганических реагентов.

881. Какие углеводороды получатся, если подвергнуть каталитической ароматизации 2-метилгексан, *н*-гептан, *н*-октан?

882. Напишите схемы получения бензола из следующих исходных веществ: а) ацетилена; б) циклогексана; в) циклогексена; г) бензойной кислоты.

883. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения: а) циклогексадиен → бензол; б) стирол → фенилацетилен; в) гептандиовая кислота → бензол.

884. Предложите схемы получения мезитилена: а) из метилацетилена; б) из пропилена.

* **885.** Используя неорганические реагенты, получите стирол и напишите схему его полимеризации.

886. Напишите схему сополимеризации стирола: а) с дивинилом; б) с акрилонитрилом.

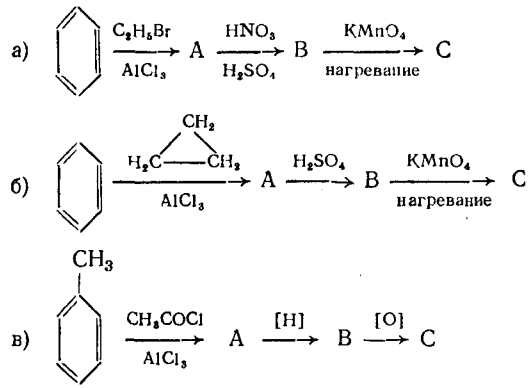
887. Для стирола и фенилацетилена напишите реакции гидрирования, бромирования, гидробромирования и гидратации.

888. Получите реакцией электрофильного замещения (S_E) этилбензол и подвергните его окислению $KMnO_4$.

889. Напишите схемы окисления толуола, бутилбензола, *о*-ксилола, цимола.

890. Из бензола и пропилового спирта получите пропилбензол и изопропилбензол. Полученные углеводороды окислите $KMnO_4$.

891. Напишите формулы строения промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах:



892. Напишите структурные формулы углеводородов состава C_7H_8, C_8H_{10}, которые при окислении образуют бензойную кислоту.

893. Установите строение ароматического углеводорода состава C_8H_{10}, в ПМР-спектре которого имеются сигналы при 2,1 м. д. и 7,1 м. д. (относительно ТМС); при окислении углеводорода получается бензолдикарбоновая кислота, а при нитровании — только одно мононитропроизводное.

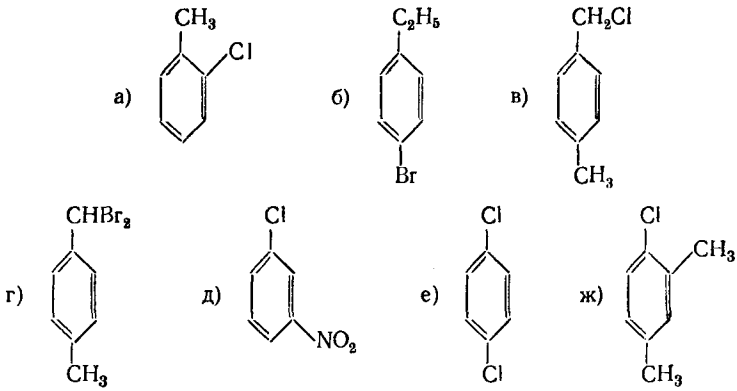
894. Какова формула строения углеводорода состава C_9H_{12}, если при окислении он образует бензолтрикарбоновую кислоту, а при бромировании в присутствии $FeCl_3$ — только одно монобромпроизводное?

895. Напишите структурную формулу углеводорода C_9H_{10}, обесцвечивающего бромную воду, при окислении хромовой смесью образующего бензойную кислоту, а при окислении по Вагнеру — 3-фенил-1,2-пропандиол.

896. Установите строение углеводорода C_8H_6, обесцвечивающего бромную воду, образующего белый осадок с аммиачным раствором окиси серебра, а при окислении дающего бензойную кислоту.

2. Галогенопроизводные ароматических углеводородов

897. Назовите следующие соединения:



898. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) *о*-бромтолуола; б) хлористого бензила; в) 2-этилхлорбензола; г) бензотрихлорида; д) *п*-хлорметилкумола.

899. Проведите хлорирование этилбензола по механизму электрофильного замещения S_E. Почему группа C_2H_5— обладает активирующим действием и является преимущественно *о*- и *п*-ориентантом?

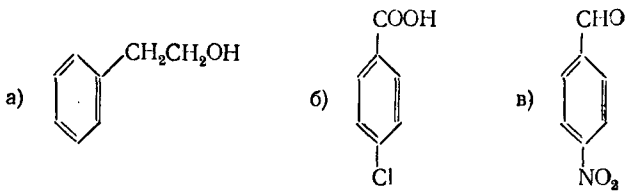
900. Какие галогенопроизводные получатся из бензола в условиях электрофильного замещения при реакции с: а) BrCl; б) ICl?

901. Напишите реакции бромирования (в присутствии катализатора) следующих соединений: этилбензола, нитробензола, бензолсульфокислоты, *о*-нитротолуола, фенола и бромбензола. На примере бромирования этилбензола рассмотрите механизм реакции. Объясните, какое из соединений вступает в реакцию бромирования легче, чем бензол, и почему.

902. Напишите схемы получения *п*-хлортолуола, *п*-нитрохлорбензола, 1-фенил-1-хлорпропана. Сравните реакционную способность хлора этих соединений в реакциях нуклеофильного замещения S_N2.

903. Из толуола получите: а) *о*- и *п*-бромтолуолы; б) бромистый бензил; в) бромистый бензилиден; г) бензотрибромид. Проведите сравнение механизма реакции бромирования для примеров (а) и (б).

904. Из каких галогенопроизводных можно получить следующие соединения:



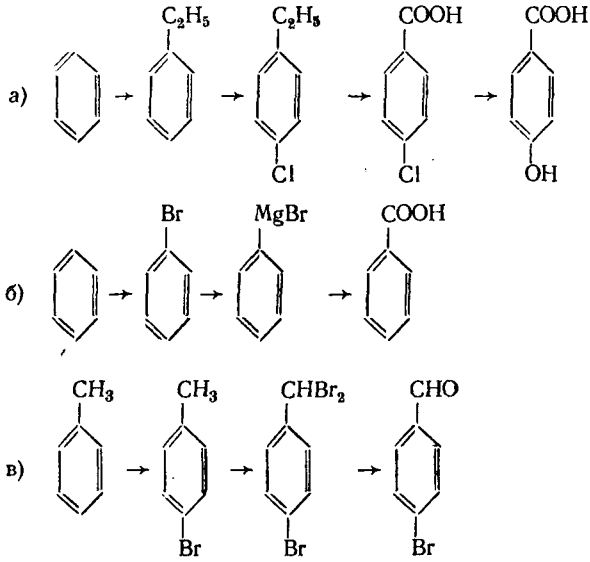
905. Из бензола получите иодбензол и фторбензол.

906. Проведите бромирование пропилбензола в присутствии ка-

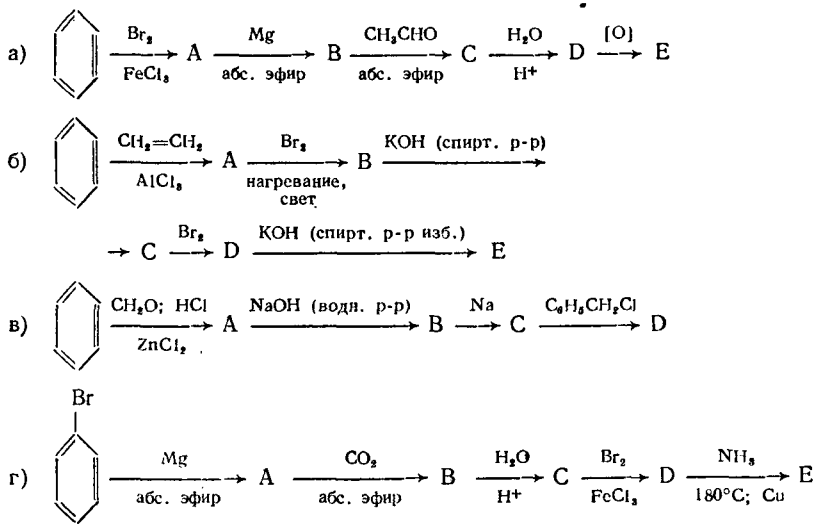
тализатора на холоду и при нагревании на свету; полученные продукты окислите $KMnO_4$.

* **907.** Получите хлористый бензил: а) из бензола (реакцией хлорметилирования) и б) из толуола.

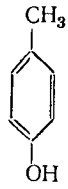
908. С помощью каких реактивов и в каких условиях можно осуществить следующие превращения:

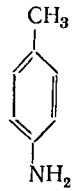


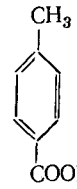
909. Напишите формулы строения промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах:

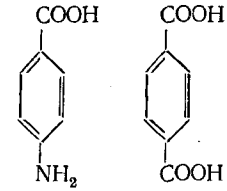


910. Из *n*-бромтолуола получите следующие вещества:

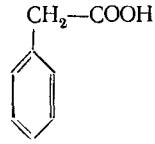
а) 

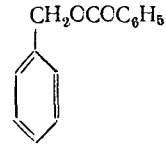
б) 

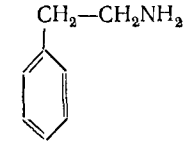
в) 

г) 

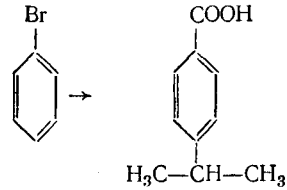
911. Напишите реакции, с помощью которых из хлористого бензила можно получить следующие соединения:

а) 

б) 

в) 

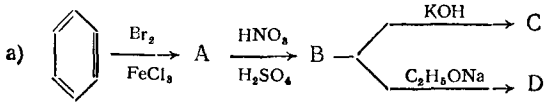
912. Предложите схему превращения:

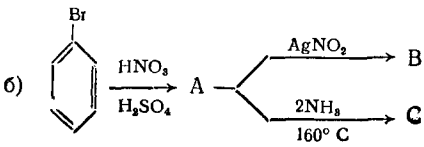


913. Для *n*-бромтолуола и бромистого бензила напишите реакции со следующими веществами: а) водным раствором NaOH; б) CH_3ONa; в) KCN; г) NH_3. Укажите условия реакций. Во всех ли случаях возможны эти реакции? Рассмотрите механизм на примере взаимодействия *n*-бромтолуола и бромистого бензила с водным раствором NaOH.

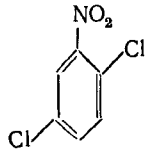
914. Из бензола получите следующие соединения: а) *о*-, *м*-, *n*-нитрохлорбензолы; б) *м*-бромбензойную кислоту; в) *n*-хлортолуол; г) 3, 4-дихлорбензойную кислоту; д) 1-бром-4-этилбензол; е) 2-хлор-5-хлорметилбензойную кислоту; ж) 1-нитро-2,5-дихлорбензол.

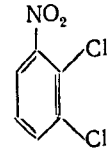
915. Напишите формулы строения промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах:

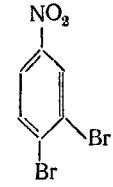
а) 

б) 

916. Какой галоген в следующих соединениях будет преимущественно замещаться при реакции с амидом натрия:

а) 

б) 

в) 

Рассмотрите механизм реакций.

917. Из бензола получите *о*-нитрохлорбензол, для последнего напишите реакцию с этилатом натрия и рассмотрите ее механизм.

918. Расположите в ряд по убыванию реакционной способности в реакции $S_N2_{аром}$ следующие соединения: а) *о*-бромтолуол; б) бромбензол; в) *п*-бромнитробензол; г) 2,4-динитробромбензол.

919. Сравните по активности в реакции с аммиаком следующие пары соединений: а) *п*-иоднитробензол и *п*-нитрохлорбензол; б) *о*-нитрофторбензол и *о*-бромнитробензол; в) *п*-бромбензолсульфокислота и *п*-бромпропилбензол.

920. С помощью каких реакций можно различить следующие соединения: а) *п*-хлортолуол и хлористый бензил; б) 2,4-дихлортолуол и хлористый бензилиден?

921. Соединение состава $C_7H_6Cl_2$ гидролизуется водным раствором щелочи на холоду в соединение C_7H_7OCl, при окислении которого получается *п*-хлорбензойная кислота. Напишите формулу этого соединения.

922. Напишите структурные формулы изомерных соединений состава $C_7H_5Cl_3$, которые гидролизуются водным раствором щелочи в соединения C_7H_5OCl, образующие производные с гидроксиламином и фенилгидразином.

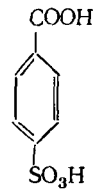
923. Напишите формулу строения вещества состава C_7H_7Cl, которое при хлорировании избытком хлора на свету и при нагревании превращается в соединение $C_7H_4Cl_4$, образующее в результате гидролиза водным раствором щелочи *о*-хлорбензойную кислоту.

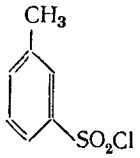
3. Ароматические сульфокислоты

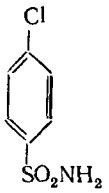
924. Назовите следующие соединения:

а)

б)

в) 

г) 

д) 

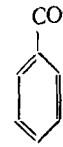
925. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) *п*-хлорбензолсульфокислоты; б) 3-этилбензолсульфокислоты; в) *м*-толуолсульфокислоты; г) *п*-толуолсульфохлорида; д) *п*-толуолсульфамида; е) *м*-сульфобензойной кислоты.

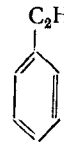
926. Проведите сульфирование бензола: а) серной кислотой; б) серным ангидридом; в) эквимолярным количеством хлорсульфоновой кислоты; г) избытком хлорсульфоновой кислоты. Какие побочные продукты образуются при этом?

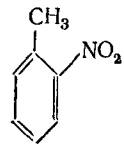
927. Какие сульфокислоты получатся в результате сульфирования следующих соединений:

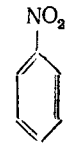
а)

б)

в) 

г) 

д) 

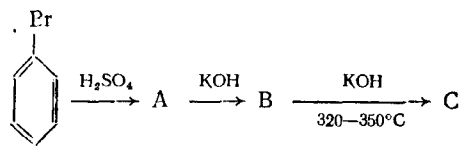
е) 

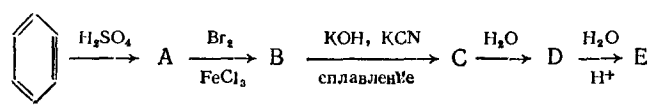
Приведите механизм реакции сульфирования для вещества (г). На примере вещества (в) объясните, почему группа —COOH является *м*-ориентантом и обладает дезактивирующим действием.

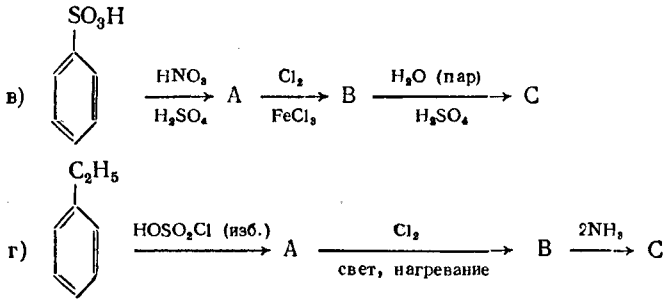
928. Расположите в порядке увеличения активности в реакции сульфирования следующие соединения: толуол, *м*-нитротолуол, бензол, кумол, *п*-хлортолуол, *п*-бромбензойную кислоту.

929. Из толуола получите *п*-толуолсульфокислоту и напишите для нее реакции нуклеофильного замещения сульфогруппы.

930. Напишите формулы строения промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах:

а) 

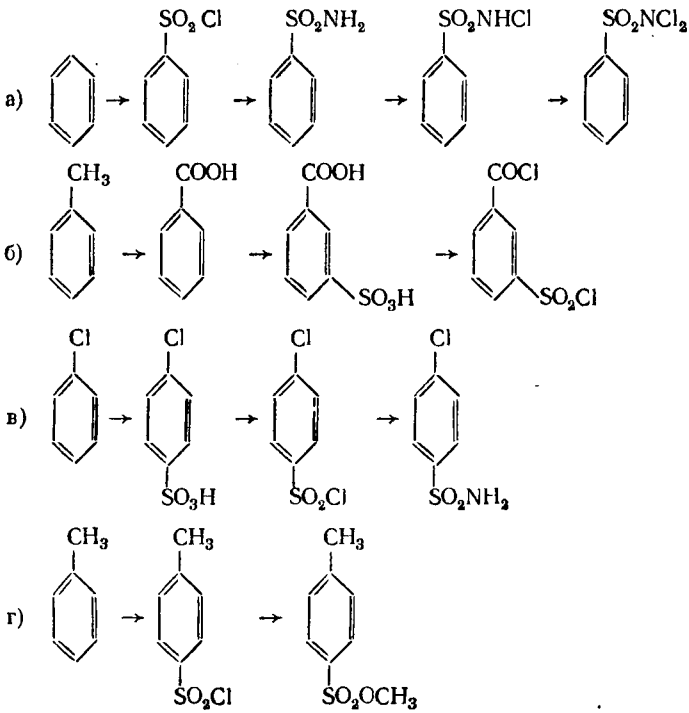
б) 



931. Напишите схемы получения, исходя из бензола, следующих соединений (обратите внимание на последовательность реакций замещения): а) *п*-толуолсульфокислоты; б) 3-бром-4-толуолсульфокислоты; в) 3-бром-5-нитробензолсульфоксилоты; г) 3-нитро-4-хлорбензолсульфокислоты; д) 2-бром-5-нитробензолсульфокислоты; е) *м*-нитробензолсульфохлорида; ж) *п*-хлорбензолсульфамида.

932. Предложите схемы получения из толуола следующих соединений: а) 2-хлор-4-нитробензойной кислоты; б) 4-нитро-2-сульфобензойной кислоты; в) 5-формил-2-хлорбензолсульфокислоты; г) 5-бром-2-толуолсульфокислоты; д) *п*-толуолсульфамида; е) 3,4-ксиленола.

933. С помощью каких реактивов можно осуществить следующие превращения:



934. Из *п*-гидроксибензолсульфокислоты получите *о*-хлорфенол.

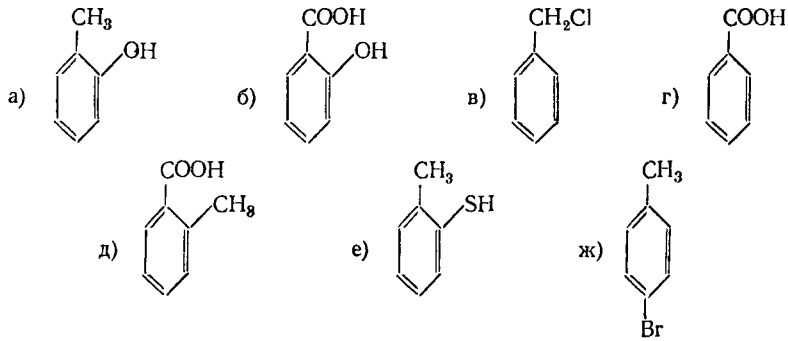
935. Из *п*-толуолсульфокислоты получите *о*-бромтолуол и окислите его перманганатом калия.

936. Из *п*-хлорбензолсульфокислоты получите *о*-нитроанилин, 3,4-дихлорфенол, 3-нитро-4-хлорбензойную кислоту.

937. Напишите для *п*-толуолсульфокислоты реакции со следующими веществами: а) водным раствором NaOH на холоду; б) NaOH (при сплавлении); в) KCN (при сплавлении); г) PCl_5; д) H_2O (перегретый пар в присутствии серной кислоты); е) NH_4OH.

* **938.** Проведите десульфирование следующих соединений: а) *п*-этилбензолсульфокислоты; б) *п*-хлорбензолсульфокислоты; в) *м*-нитробензолсульфокислоты. Рассмотрите механизм реакции десульфирования на примере (а) и укажите, какое из перечисленных соединений будет наиболее активным в реакции десульфирования.

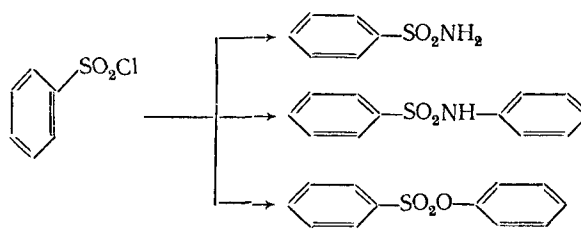
939. Напишите реакции, с помощью которых можно *о*-толуолсульфокислоту превратить в следующие соединения:



* **940.** Из толуола получите метиловый эфир *п*-толуолсульфокислоты и используйте его для алкилирования фенола, анилина, метиланилина.

941. Используя этиловый эфир бензолсульфокислоты в качестве алкилирующего агента, получите: а) фенилэтиловый эфир; б) N-этиланилин; в) бензилэтиловый эфир; г) *п*-толилэтиламин.

942. Напишите уравнения следующих реакций:



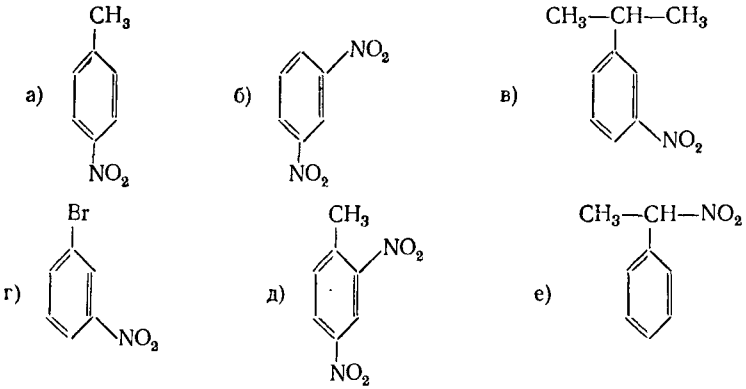
943. Соединение состава $C_7H_8SO_3$ при взаимодействии с PCl_5 превращается в $C_7H_7SO_2Cl$, при перегонке с водяным паром (в присутствии H_2SO_4) — в C_7H_8, а при сплавлении с KOH образует *п*-крезол. Напишите формулу строения исходного соединения.

944. Определите строение соединения состава $C_6H_5O_3SCl$, если известно, что в результате его перегонки с водяным паром в присутствии серной кислоты получается вещество C_6H_5Cl, а при сульфировании — только *один* трехзамещенный *изомер*.

945. Напишите формулу строения соединения состава $C_7H_7O_2SCl$, превращающегося при воздействии аммиака при комнатной температуре в вещество $C_7H_9O_2SN$, которое с гипохлоритом натрия дает «хлорамин Т».

4. Ароматические нитросоединения

946. Назовите следующие соединения:



947. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 2, 4, 6-тринитротолуола; б) *п*-нитроэтилбензола; в) 4-нитро-3-хлортолуола; г) *п*-толилгидроксиламина; д) *п*, *п'*-диметилгидразобензола.

948. Объясните, почему при нитровании кумола получаются преимущественно *о*- и *п*-нитрокумолы, а при нитровании бензойной кислоты — *м*-нитробензойная кислота?

949. Проведите нитрование и укажите нитрующие агенты для следующих соединений: а) хлорбензола; б) этилбензола; в) кумола; г) нитробензола; д) бензойной кислоты; е) фенола; ж) *о*-нитроэтилбензола. Какие из указанных соединений будут нитроваться легче, чем бензол, и почему? Приведите механизм реакции нитрования одного из соединений с помощью нитрующей смеси.

950. Напишите схемы реакций нитрования пропилбензола: а) разбавленным раствором HNO_3 при нагревании (по Коновалову); б) нитрующей смесью. По какому механизму будут протекать реакции (а) и (б)? Рассмотрите механизм для реакции (а).

951. Напишите схемы получения нитрофенилметана и 1-нитро-1-фенилэтана. Для нитросоединений покажите таутомерное превращение.

952. Получите из бензола 1, 3, 5-тринитробензол и напишите для него реакцию с КОН в присутствии окислителя.

953. *м*-Аминофенол получите из *м*-нитробензолсульфокислоты.

954. Из *м*-динитробензола получите: а) *м*-нитроанилин; б) *м*-фенилендиамин.

955. Из бензола получите следующие соединения (обратите внимание на последовательность реакций замещения): а) *о*-, *м*-, *п*-нитротолуолы; б) 1-нитро-2,5-дихлорбензол; в) 5-амино-2-нитрофенол; г) 3-бром-5-нитрофенол; д) *о*-, *м*-, *п*-нитробензойные кислоты; е) 2-бром-4-нитроанилин.

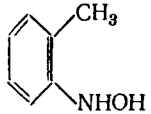
956. Из толуола получите следующие соединения (обратите внимание на последовательность реакций): а) 4-амино-2-бромтолуол; б) 2,4-динитробензойную кислоту; в) *о*-нитрохлорметилбензол; г) *п*-аминобензойную кислоту; д) *о*-, *м*-, *п*-нитробензойные кислоты.

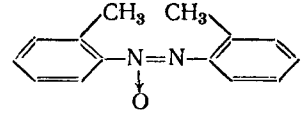
* **957.** Предложите схему получения *п*-динитробензола.

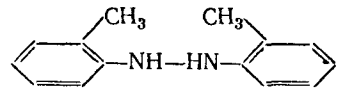
958. Напишите реакции восстановления *п*-нитротолуола в нейтральной, кислой и щелочной среде.

959. В результате восстановления нитросоединения получен 4,4′-дихлоргидразобензол. Напишите строение нитросоединения и схему его восстановления.

960. При восстановлении какого нитросоединения и в каких условиях могут быть получены следующие вещества:

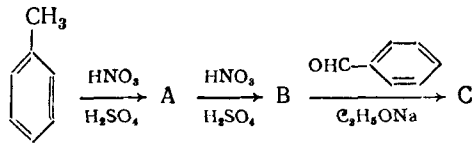
а) 

б) 

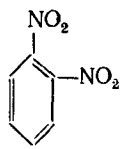
в) 

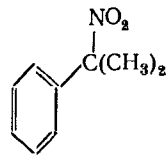
961. Предложите восстанавливающие агенты в следующих схемах: а) *п*-динитробензол → *п*-нитроанилин; б) 2,4-динитротолуол → 4-метил-3-нитроанилин; в) *м*-динитробензол → *м*-фенилендиамин.

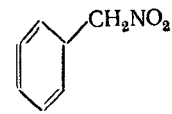
962. Напишите формулы строения промежуточных и конечных продуктов в следующей схеме:

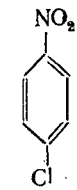


963. Какие из приведенных ниже соединений будут вступать в реакцию с водным раствором щелочи (без нагревания и катализатора):

а) 

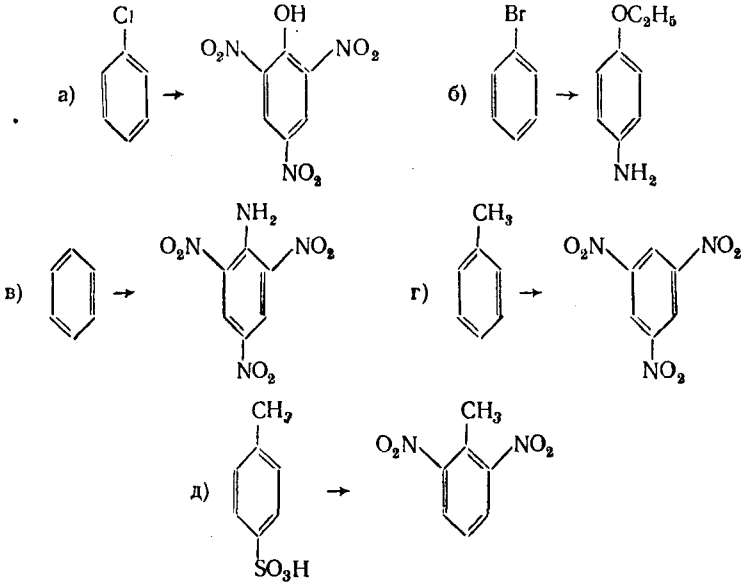
б) 

в) 

г) 

964. Для *п*-бромнитробензола напишите: пример реакции электрофильного замещения; пример реакции нуклеофильного замещения.

* **965.** С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:



966. С помощью какой реакции можно различить нитро-*п*-этилбензол и 1-нитро-1-фенилэтан?

967. Определите строение вещества состава $C_7H_6O_2NBr$ с резким раздражающим запахом, которое при кипячении с водным раствором соды превращается в спирт $C_7H_7O_3N$, а при окислении — в *п*-нитробензойную кислоту. Получите это вещество любым способом.

* **968.** Напишите формулу строения нитросоединения состава $C_8H_9NO_2$, которое при взаимодействии с водным раствором щелочи образует соль, восстанавливается в вещество $C_8H_{11}N$, окисляющееся в терефталевую кислоту.

969. Какого строения должно быть динитропроизводное, если в результате реакции с 5%-ным раствором NaOH получается нитрофенол?

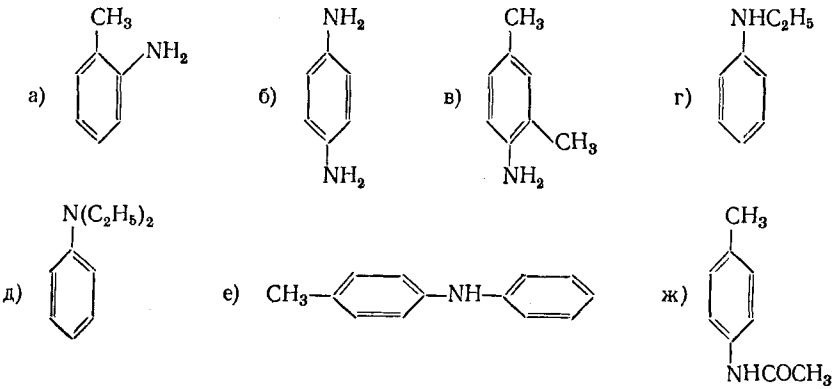
970. Определите строение соединения состава $C_7H_6O_2NCl$, превращающегося при нагревании со щелочью в соединение $C_7H_7O_3N$, при окислении которого получается кислота состава $C_7H_5NO_4$. При галогенировании исходного продукта получается один изомер.

5. Ароматические амины

971. Объясните уменьшение основности ароматических аминов по сравнению с алифатическими на основе современных представлений о строении анилина.

972. Рассмотрите равновесие с участием иона анилиния в водном растворе.

973. Назовите следующие соединения:



974. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) диметиланилина; б) *п*-толуидина; в) бензиламина; г) ди-*п*-толиламина; д) *м*-фенилендиамина; е) *м*-бромацетанилида; ж) *п*-нитрозодиэтиланилина; з) солянокислого диметиланилина.

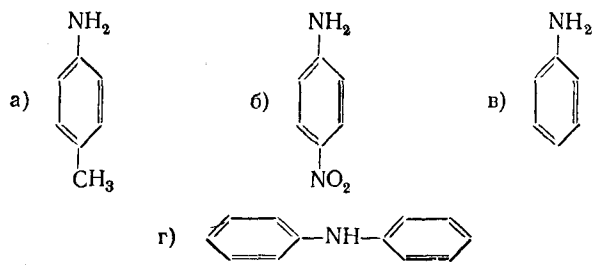
975. Назовите амины, которые можно получить восстановлением следующих нитросоединений: а) *п*-нитрохлорбензола; б) *м*-нитроэтилбензола; в) *п*-нитротолуола; г) *п*-метоксинитробензола; д) *м*-динитробензола; е) *о*-нитрофенола.

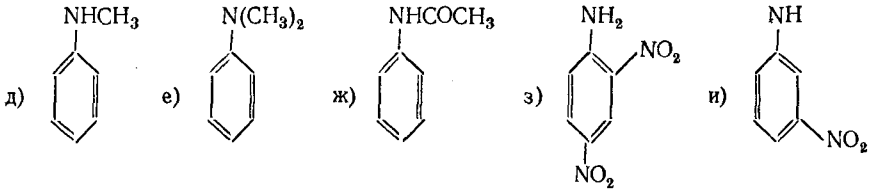
976. Представьте схемы получения следующих аминов: *о*-толуидина, 2, 3-ксилидина, *м*-фенилендиамина, бензиламина, дифениламина.

977. Получите бензиламин из хлористого бензила, бензонитрила, оксима бензальдегида и фенилуксусной кислоты.

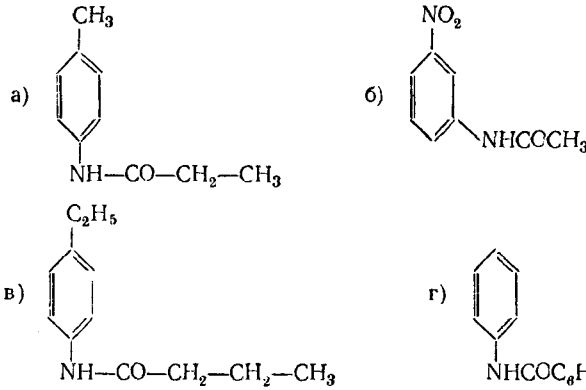
978. Используя толуол в качестве основного исходного продукта, получите следующие соединения: а) анилин; б) *м*-броманилин; в) 2-фенил-1-этиламин; г) бензиламин; д) бензилдиметиламин; е) *п*-броманилин; ж) 4-амино-2-нитробензойную кислоту; з) 3-бром-4-метиланилин.

979. Расположите следующие соединения в порядке уменьшения основных свойств:





980. Напишите схемы получения следующих соединений и укажите ацилирующие агенты:



981. Из толуола получите любым способом *п*-толуидин и напишите для последнего реакции с хлористым ацетилом, щавелевой кислотой, хлороформом в присутствии спиртового раствора щелочи.

982. Из бензола любым способом получите *м*- и *п*-нитроанилины и напишите для одного из них реакцию с иодистым пропилом.

983. Получите *м*-толуидин двумя методами — из *м*-нитротолуола и из *м*-хлортолуола. Напишите для *м*-толуидина реакции солеобразования и ацилирования.

984. Получите бензилэтиламин и напишите для него реакцию с азотистой кислотой.

985. Из бензола получите иодистый фенилтриэтиламмоний. Что получится в результате реакции иодистого фенилтриэтиламмония с гидроксидом серебра?

986. Из хлорбензола получите *п*-хлоранилин. Напишите реакции *п*-хлоранилина с HCl, $NaNO_2$ (в среде HCl), CH_3COCl.

987. Напишите реакции *п*-нитроанилина, N-метиланилина, диметиланилина с азотистой кислотой.

988. С помощью каких реакций можно различить *п*-толуидин, N-этиланилин, диэтиланилин, бензиламин?

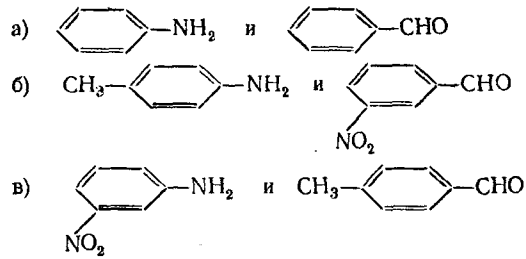
989. Предложите реакции, с помощью которых можно разделить смеси следующих веществ: а) анилин и бензол; б) *п*-толуидин и *п*-нитротолуол; в) анилин и циклогексиламин.

990. Из бензола получите сульфаниловую кислоту.

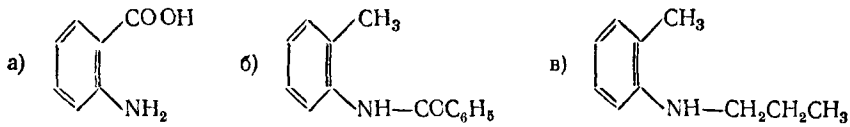
* **991.** С помощью каких реакций из анилина можно получить: а) *п*-аминобензолсульфамид (белый стрептоцид); б) 2,6-дибромани-

лин; в) *м*- и *п*-броманилины; г) асимм-N, N-диметил-*п*-фенилендиамин; д) *п*-нитрозо-N-этиланилин?

992. Напишите реакции образования оснований Шиффа из следующих веществ:



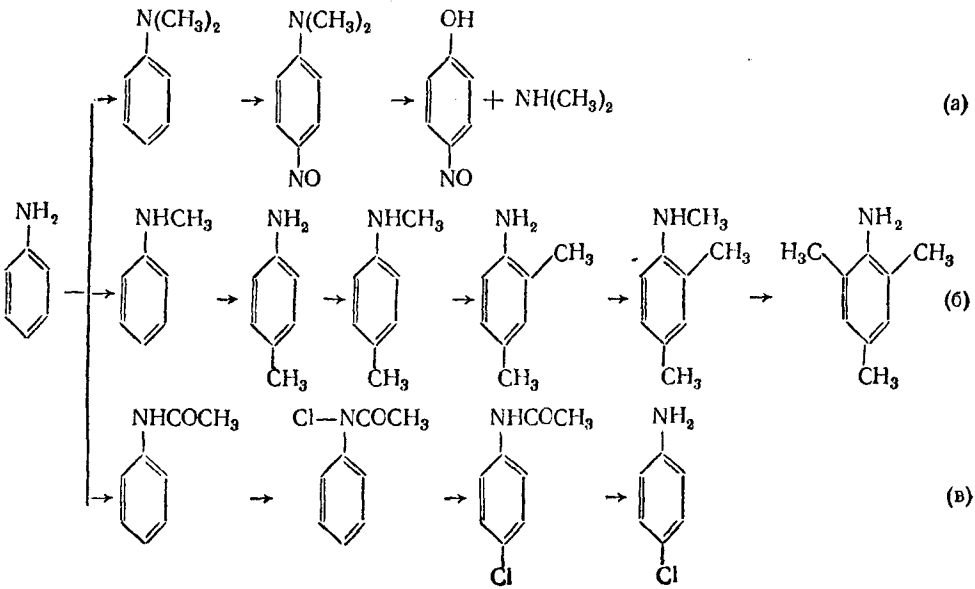
993. Предложите схемы превращения *о*-толуидина в следующие вещества:



994. Из *п*-толуидина получите: а) *п*-ацетаминобензойную кислоту; б) 2-бром-4-метиланилин.

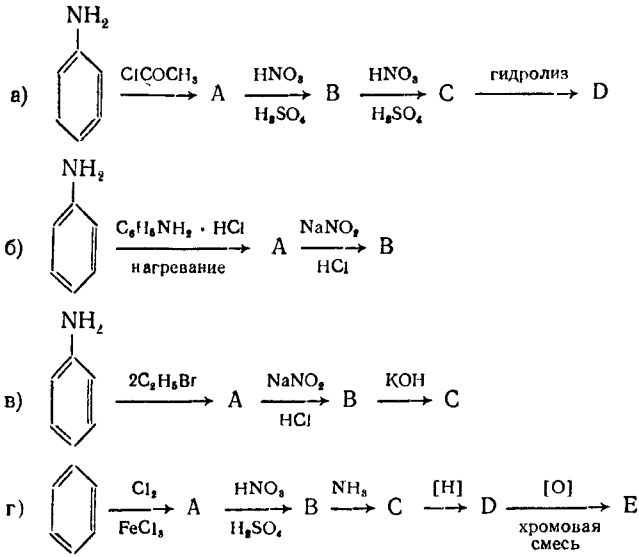
995. Для *п*-толуидина напишите реакции со следующими веществами: а) $NaNO_2$ в присутствии HCl; б) уксусным ангидридом; в) бромной водой; г) иодистым бутилом. Сравните основность продуктов, полученных в примерах (б) и (г).

* **996.** С помощью каких реактивов и в каких условиях можно осуществить превращения, приведенные в схеме:



997. Получите из бензола *о*-, *м*-, *п*-фенилендиамины. Для *о*-фенилендиамина напишите реакцию конденсации с глиоксалем и муравьиной кислотой.

998. Напишите формулы промежуточных и конечного продуктов в схемах следующих синтезов:



999. Из анилина получите *п*-нитроанилин и диэтиланилин и сравните их основные свойства.

* **1000.** Определите строение соединения состава C_7H_9N, образующего с азотистой кислотой соединение $C_7H_8ON_2$, которое под воздействием минеральной кислоты претерпевает изомеризацию. ИК-спектр исходного соединения представлен на рис. 12: проведите отнесение полос.

1001. Соединение молекулярной формулы $C_8H_{11}N$, взаимодействуя с азотистой кислотой, образует спирт состава $C_8H_{10}O$, который при окислении превращается во фталевую кислоту. Напишите формулу строения соединения $C_8H_{11}N$.

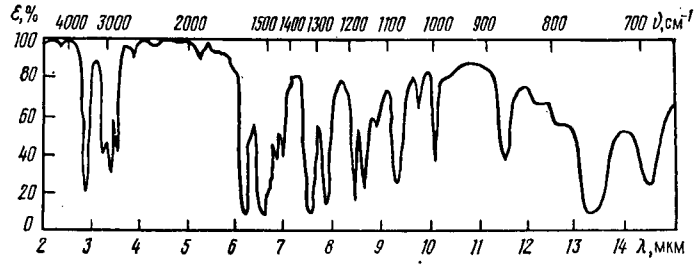
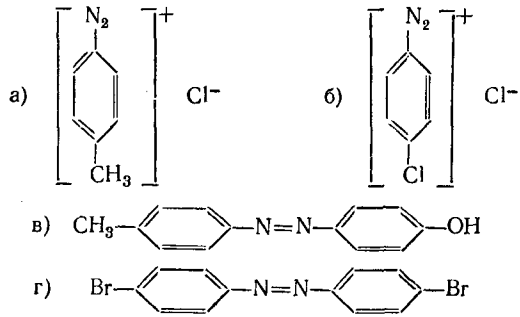


Рис. 12

* **1002.** Напишите формулу строения соединения состава $C_{10}H_{15}N$, образующего с азотистой кислотой соединение $C_{10}H_{14}ON_2$, которое при взаимодействии с КОН выделяет диэтиламин.

6. Диазо- и азосоединения. Азокрасители

1003. Назовите следующие соединения:



1004. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) хлористого *п*-нитробензолдиазония; б) хлористого 3,4-диметилбензолдиазония; в) диазоаминобензола; г) *п*-аминоазобензола; д) 4-(*п*-толилазо)диметиламинобензола; е) 4-(*п*-диметиламинофенилазо)-бензосульфокислоты.

1005. Напишите реакции диазотирования *п*-толуидина, *м*-нитроанилина, *п*-хлоранилина, сульфаниловой кислоты нитритом натрия в растворе соляной кислоты и амилнитритом в кислой среде. Приведите механизм реакции диазотирования на примере *п*-толуидина.

1006. Расположите по увеличению активности в реакции диазотирования следующие амины: *о*-толуидин, *п*-метоксианилин, *п*-броманилин, анилин, 2,4-динитроанилин.

1007. Рассмотрите механизм образования *о*-толуолдиазокатиона и *о*-толуолдиазоаниона.

1008. Представьте схему таутомерных превращений при диазотировании 2,4-ксилидина в зависимости от pH среды.

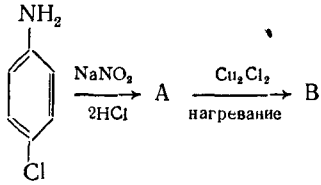
* **1009.** Как нужно проводить диазотирование ароматических аминов, обладающих малой основностью, например *п*-нитроанилина, 2,4-динитроанилина?

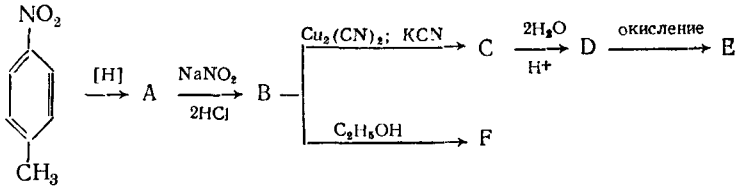
1010. Из *о*-толуидина получите хлористый *о*-толуолдиазоний и напишите для него реакции с иодистым калием, метиловым спиртом при нагревании.

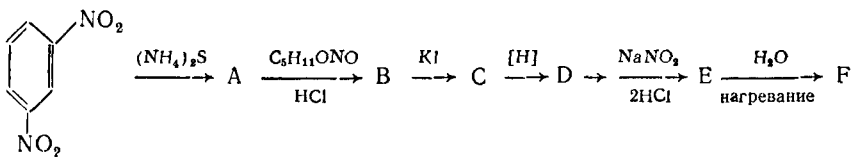
1011. Получите хлористый *п*-нитробензолдиазоний и напишите для него реакции со следующими соединениями: а) CH_3OH; б) C_2H_5OH; в) KCN и $Cu_2(CN)_2$; г) $NaNO_2$ и $CuNO_2$; д) KSCN и CuSCN; е) HBF_4; ж) KI.

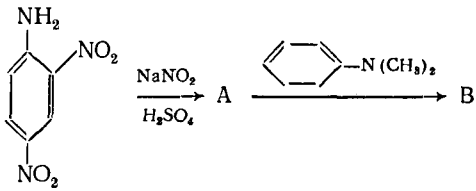
1012. Получите по Зандмейеру из хлористого *о*-толуолдиазония *о*-хлортолуол, *о*-бромтолуол, *о*-толуиловую кислоту.

1013. Напишите формулы промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах:

а) 

б) 

в) 

г) 

1014. Из *м*-нитроанилина получите *м*-бромфенол, *м*-иодбензойную кислоту.

1015. Получите *о*-хлортолуол, *п*-метоксибензойную кислоту из *п*-нитротолуола.

1016. Из *м*-динитробензола получите *м*-гидроксибензойную кислоту, *м*-иодфенетол.

1017. С помощью каких реакций *п*-толуидин можно превратить: а) в *п*-метокситолуол; б) в *м*-иодбензойную кислоту?

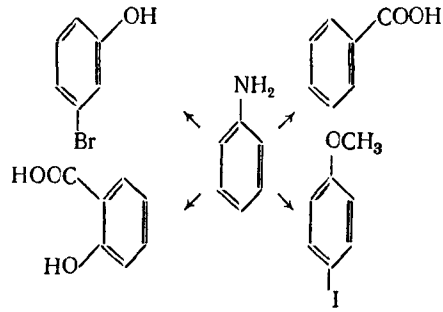
1018. Напишите схемы превращения *п*-нитроанилина в: а) *м*-бромфенол; б) *п*-аминобензойную кислоту.

1019. Из *о*-нитрохлорбензола получите *п*-дихлорбензол.

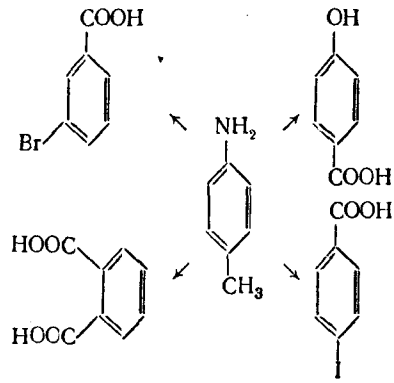
1020. Получите 1,3,5-трибромбензол из анилина.

*** 1021.** С помощью каких реакций можно провести следующие превращения:

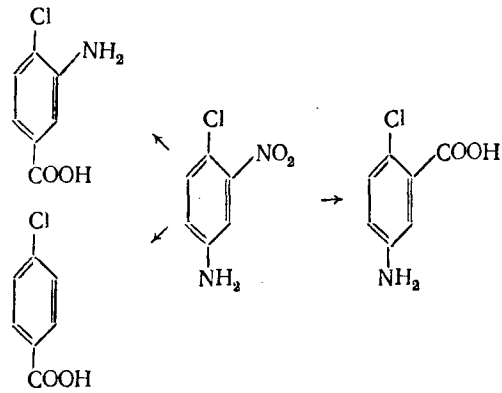
а)



б)

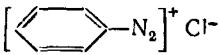
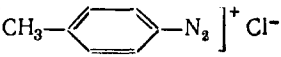


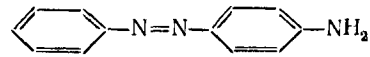
в)



1022. Напишите схемы получения из бензола следующих соединений: а) *м*-бромиодбензола, б) *м*-броманизола, в) *м*-бромфторбензола; из толуола: а) 2,6-дибромтолуола, б) *о*-, *п*-толуиловых кислот, в) *о*-, *м*-, *п*-метоксибензойных кислот.

1023. Проведите восстановление соединений (а) и (б) цинковой пылью в уксусной кислоте, соединения (в) цинком в соляной кислоте:

а)  б) 

в) 

1024. Какие соединения получатся при взаимодействии следующих веществ: а) сернокислого бензолдиазония и диэтиланилина; б) хлористого *п*-толуолдиазония и *о*-толуидина; в) хлористого *п*-нитробензолдиазония и *п*-нитроанилина; г) хлористого *о*-хлорбензолдиазония и *о*-крезола; д) хлористого 3-сульфобензолдиазония и 2,3-диметилксилидина; е) хлористого бензолдиазония и фенола. На примерах (а) и (е) рассмотрите механизм реакции.

1025. Расположите в ряд по увеличению активности в реакции азосочетания с хлористым бензолдиазонием следующие соединения: а) *о*-нитрофенол, *м*-хлорфенол, 2,6-динитрофенол, фенол, *м*-крезол, *п*-крезол: б) *м*-толуидин, *м*-нитроанилин, 3, 5-динитроанилин, 2,3-ксилидин, анилин, N, N-диметиланилин.

1026. Сравните активность в реакции азосочетания следующих пар диазокатионов:

а) $C_6H_5N_2^+$ и $n\text{-}CH_3C_6H_4N_2^+$

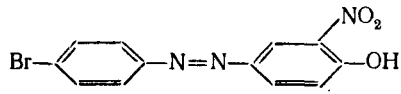
б) $n\text{-}NO_2C_6H_4N_2^+$ и $n\text{-}HO_3SC_6H_4N_2^+$

в) $м\text{-}NO_2C_6H_4N_2^+$ и $м\text{-}CH_3OC_6H_4N_2^+$

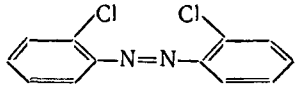
г) $o\text{-}ClC_6H_4N_2^+$ и $o\text{-}HOOCC_6H_4N_2^+$

д) 2, 4, 6-тринитробензолдиазоний и бензолдиазоний

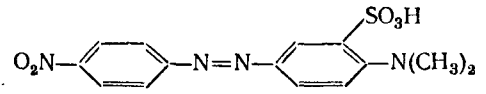
1027. Получите следующие азосоединения:

а) 

4-(*п*-бромфенилазо)-2-нитробензенол

б) 

2,2′-дихлоразобензол

в) 

5-(*п*-нитрофенилазо)-2-диметиламинобензолсульфокислота

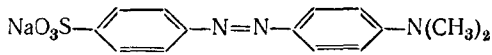
* **1028.** Напишите реакции образования азокрасителей, используя в качестве диазо- и азосоставляющих следующие вещества:

Диазосоставляющие	Азосоставляющие
Анилин	Диметиланилин
п-Толуидин	Фенол
Сульфаниловая кислота	Анилин
* *п*-Нитроанилин	*м*-Фенилендиамин
о-Толуидин	*о*-Крезол
Антраниловая кислота	Диэтиланилин
* Сульфаниловая кислота	β-Нафтол
* Анилин	Салициловая кислота

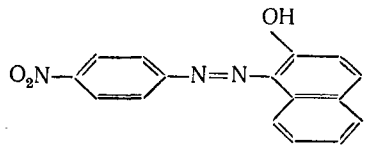
Укажите, в какой среде проводится процесс азосочетания в каждом отдельном случае и какие амины получатся при восстановлении полученных азокрасителей.

1029. Получите азокраситель, используя в качестве исходных веществ нитроанилин и резорцин. Полученный азокраситель восстановите.

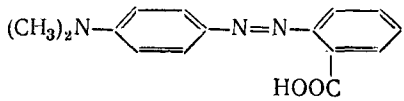
1030. Какие диазо- и азосоставляющие нужно использовать для получения следующих азокрасителей:

а) 

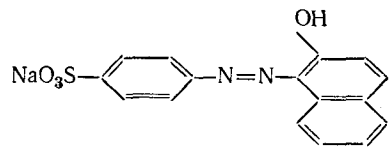
метиловый оранжевый

б) 

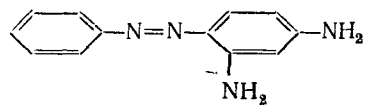
п-нитроанилиновый красный

в) 

метиловый красный

г) 

β-нафтолоранж

д) 

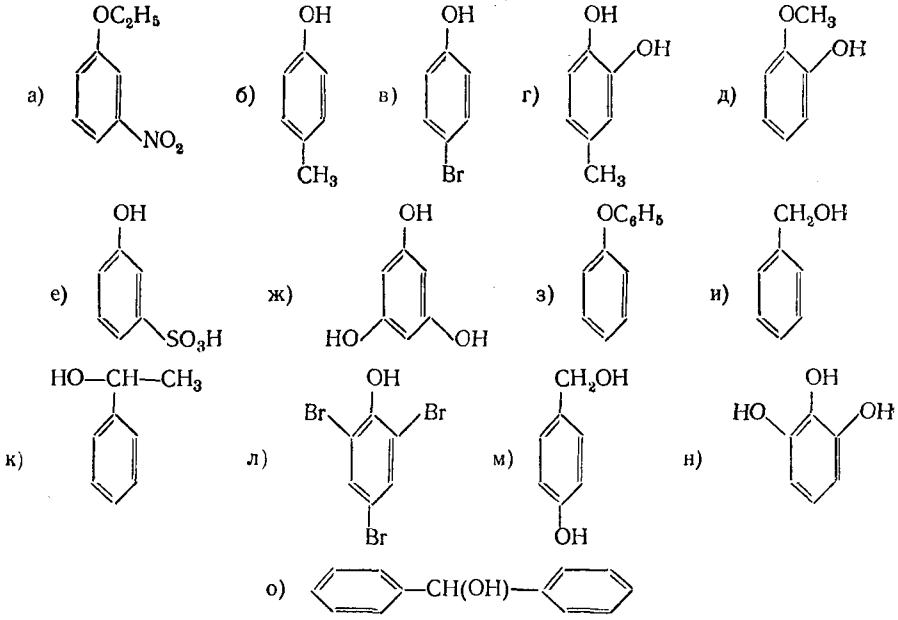
хризоидин

1031. Напишите структурные формулы азокрасителей, если известно, что при восстановлении их были получены: а) *п*-аминофенол и *п*-толуидин; б) *п*-толуидин и *п*-аминодиметиланилин; в) *п*-фенилендиамин и 1-амино-2-нафтол; г) сульфаниловая кислота и 5-амино-2-гидроксибензойная кислота; д) антраниловая кислота и *п*-аминофенол.

7. Фенолы и ароматические спирты

1032. Изобразите электронное строение феноксильного иона с помощью набора граничных структур.

1033. Назовите следующие соединения:

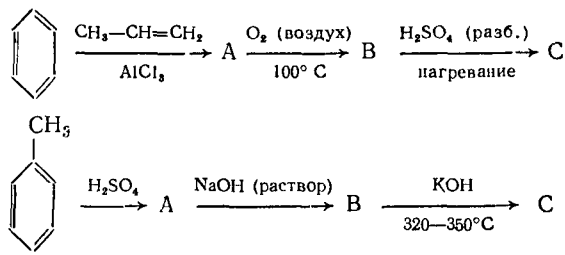


1034. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) *п*-нитрофенола; б) *м*-бромфенола; в) *о*-крезола; г) *п*-метокситолуола; д) 2-бромфенола; е) *п*-гидроксиметилнитробензола; ж) 1-фенил-1-пропанола, з) 2-фенил-1-этанола, и) пикриновой кислоты.

1035. Напишите структурные формулы изомерных ароматических гидроксисоединений состава C_7H_8O и назовите их.

1036. Какие получатся соединения при щелочном гидролизе следующих соединений: хлорбензола, *о*-нитрохлорбензола, 2, 4, 6-тринитрохлорбензола? Для какого соединения реакция гидролиза пойдет труднее и почему?

1037. Напишите формулы строения промежуточных и конечного продуктов в следующих синтезах:



1038. Приведите схему получения фенола из бензола и 1-бутена через стадию образования гидроперекиси *втор*-бутилбензола. Рассмотрите механизм реакции.

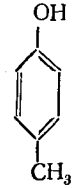
1039. 2-Фенил-1-этанол получите с помощью магнийорганическо-

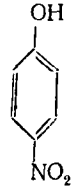
го синтеза, используя в качестве исходных веществ: а) формальдегид; б) окись этилена.

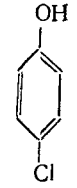
1040. С помощью магнийорганического синтеза получите следующие соединения: а) бензиловый спирт; б) 1-фенил-1-этанол; в) дифенилметанол; г) 1-фенил-2-пропанол; д) трифенилметанол.

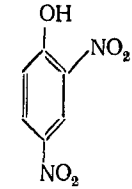
1041. Напишите схемы получения *о*-крезола и 2,6-динитрофенола из бензола. Сравните влияние метильной группы и нитрогрупп на кислотные свойства фенолов.

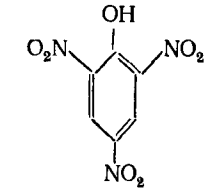
1042. Расположите следующие соединения в порядке убывания кислотных свойств:

а) 

б) 

в) 

г) 

д) 

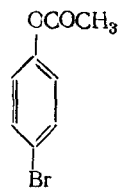
1043. Получите из *п*-толуидина *п*-крезол. Напишите для *п*-крезола реакции с едким натром, хлористым ацетилом, диметилсульфатом в присутствии NaOH, бромной водой.

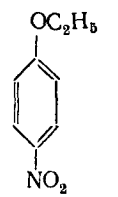
1044. Рядом последовательных реакций из *п*-нитротолуола получите *м*-метиланизол.

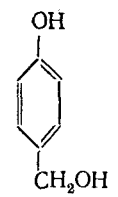
1045. Из толуола получите *п*-гидроксиметилнитробензол, бензилацетат.

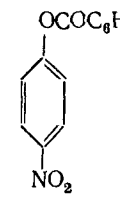
1046. Напишите схемы получения *п*-крезола и бензилового спирта и приведите реакции, при помощи которых можно отличить друг от друга эти вещества.

1047. Предложите схемы превращения фенола в следующие соединения:

а) 

б) 

в) 

г) 

1048. С помощью каких химических реакций можно разделить смеси следующих веществ: а) фенолята натрия и бензоата натрия; б) фенола и феноксиуксусной кислоты; в) фенола и бензилового спирта.

* **1049.** Из бензальдегида получите этиловый эфир *п*-гидроксиметилнитробензола.

1050. Из бензола получите: а) *п*-бромфенол; б) трибромфенол; в) *м*-нитроанизол; г) дифениловый эфир; д) 2,4-диаминофенол.

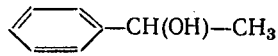
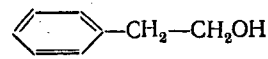
1051. Как можно из бензола получить анизол? Напишите реакцию анизола с бромом.

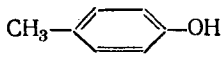
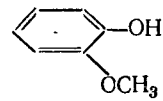
1052. Напишите схемы образования *п*-бромфенола, используя в качестве исходных продуктов: а) нитробензол; б) бензолсульфокис-

лоту. Какие соединения образуются при взаимодействии щелочного раствора *п*-бромфенола с иодистым пропилом, диметилсульфатом, этиловым эфиром бензолсульфокислоты?

1053. Напишите схемы получения пикриновой кислоты из хлорбензола, фенола, 1, 3, 5-тринитробензола.

1054. Какие из следующих соединений дают цветную реакцию с хлоридом железа (III), реагируют с раствором щелочи, галогеноводородными кислотами:

а)  б) 

в)  г) 

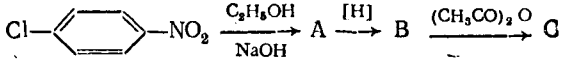
1055. Из толуола получите *п*-гидроксиметилфенол и напишите реакции последнего с PCl_5 и NaOH.

1056. Напишите реакции конденсации фенола со следующими соединениями: формальдегидом, уксусным альдегидом, ацетоном. По какому механизму проходит реакция? Укажите техническое применение этого типа реакции.

1057. Представьте схему образования фенолоспиртов из резорцина и формальдегида.

1058. Предложите схему образования 2,4-динитрофенетола из хлорбензола.

*** 1059.** Напишите формулы строения промежуточных и конечного продуктов в следующей схеме:



Укажите применение полученного продукта.

1060. Для *п*-аминофенола и *п*-гидроксиметиланилина напишите реакции с уксусным ангидридом.

1061. Из бензола получите пирокатехин, резорцин, гидрохинон, гваякол.

1062. Получите пирокатехин из *п*-гидроксибензолсульфокислоты, используя нитрование, десульфирование, восстановление, диазотирование. Напишите реакцию окисления пирокатехина хромовой смесью.

1063. Из бензола через *м*-нитрофенол получите резорцин. Какое соединение получится при действии на резорцин хлористого бензолдиазония?

1064. Получите любым способом флороглюцин и напишите реакцию его с гидроксиламином и диазометаном.

1065. Предложите схемы превращения фенола в полиамидные смолы «капрон» и «найлон».

1066. Определите строение вещества состава C_7H_8O, которое не дает цветной реакции с хлоридом железа (III), при взаимодействии

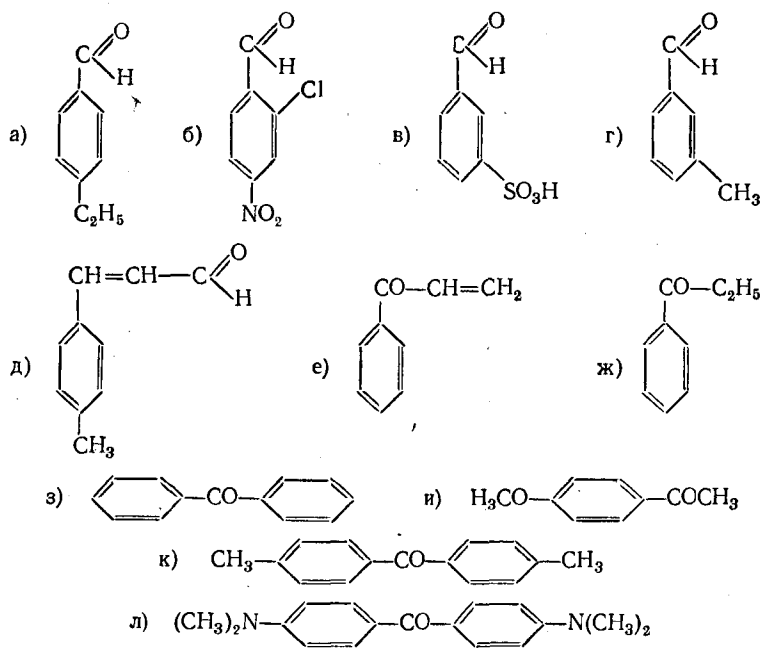
с PCl_5 переходит в соединение C_7H_7Cl, окисляется $KMnO_4$ в вещество состава $C_7H_6O_2$, растворимое в водном растворе щелочи.

1067. Напишите структурную формулу ароматического соединения состава $C_6H_6SO_4$, которое с $FeCl_3$ дает фиолетовое окрашивание. При сплавлении со щелочью и последующем подкислении оно образует соединение $C_6H_6O_2$, при окислении которого получается *о*-бензохинон.

*** 1068.** Определите строение соединения состава C_7H_8O, которое нерастворимо в разбавленной HCl и водном растворе $NaHCO_3$, но растворимо в водном NaOH, а с Br_2 (H_2O) дает вещество состава $C_7H_5OBr_3$.

8. Ароматические альдегиды и кетоны

1069. Назовите следующие соединения:



1070. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) *о*- и *п*-толуилового альдегида; б) *о*-хлорбензойного альдегида; в) *п*-нитробензальдегида; г) *п*-метоксибензальдегида; д) *п*-толилфенилкетона; е) 4, 4′-дибромбензофенона; ж) *п*-диметиламинобензальдегида; з) 2-фенилэтаналя.

1071. Напишите структурные формулы всех изомерных карбонильных соединений ароматического ряда состава C_8H_8O и назовите их.

1072. Какие карбонильные соединения получатся при пиролизе

кальциевых солей следующих кислот: а) фенилуксусной и муравьиной; б) бензойной и уксусной; в) *п*-толуиловой и бензойной?

1073. Пиролизом кальциевых солей соответствующих органических кислот получите следующие соединения:

а) $CH_3O-C_6H_4-CO-CH_2-CH_3$ б) $C_6H_5-CH_2-CO-CH_3$

1074. Получите ацетофенон и бензофенон окислением соответствующих спиртов.

1075. Напишите реакции получения *п*-бромбензальдегида и 2-фенилэтаналя окислением спиртов и гидролизом дигалогенпроизводных.

1076. Из толуола получите 2, 4-динитробензальдегид.

1077. Из *п*-нитротолуола получите *п*-нитробензальдегид и напишите для последнего реакции Канниццаро и бензоиновой конденсации.

* **1078.** Предложите схему получения 2,6-дихлорбензальдегида из *о*-нитротолуола.

1079. Какие соединения образуются при взаимодействии в присутствии хлористого алюминия следующих веществ: а) этилбензола и хлористого ацетила; б) толуола и хлористого пропионила; в) толуола и уксусного ангидрида?

1080. Получите реакцией Фриделя — Крафтса следующие соединения: а) ацетофенон; б) фенилэтилкетон; в) *п*-толилфенилкетон; г) бензилфенилкетон.

1081. Реакцией Гаттермана — Коха получите *п*-толуиловый альдегид. Рассмотрите возможный механизм реакции.

1082. Какие ароматические альдегиды получатся, если в реакции Гаттермана — Коха использовать следующие соединения: а) *м*-крезол; б) *о*-нитротолуол; в) *м*-ксилол.

1083. Напишите реакции *п*-толуилового альдегида со следующими веществами: а) синильной кислотой; б) гидросульфитом натрия; в) анилином; г) хлоридом фосфора (V); д) диметиланилином; е) уксусным ангидридом; ж) ацетоном; з) спиртовым раствором цианида калия.

1084. Получите из толуола *п*-нитробензальдегид и напишите для последнего реакции с синильной кислотой, с гидросульфитом натрия.

1085. Из бензола получите *п*-хлорбензальдегид и напишите для него реакции конденсации: а) с пропионовым альдегидом; б) с ацетоном; в) с метилфенилкетоном. Представьте механизм реакции на примере (а).

1086. Какие соединения образуются при действии концентрированного раствора щелочи на смесь бензальдегида и формальдегида?

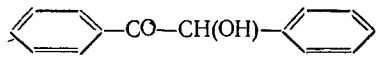
1087. Рассмотрите механизм превращения *п*-толуилового альдегида под воздействием концентрированного раствора KOH (реакция Канниццаро).

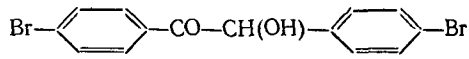
1088. Какие вещества получатся из *м*-бромбензальдегида в результате действия на него следующих веществ: а) концентрированного раствора KOH; б) спиртового раствора KCN?

1089. В результате реакции Канниццаро получена смесь *п*-мето-

ксибензойнокалиевой соли и *п*-гидроксиметилметоксибензола. Какой альдегид подвергался конденсации? Напишите схему получения исходного альдегида из *п*-крезола и *п*-гидроксибензойного альдегида.

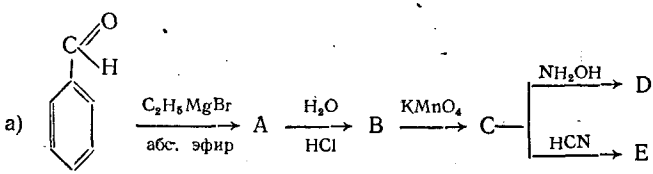
1090. Используйте толуол для получения следующих соединений:

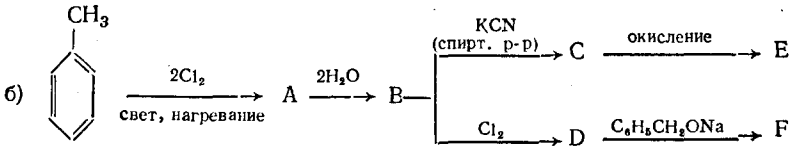
а) 

б) 

1091. Из *м*-толуидина получите *м*-хлорбензальдегид и для последнего напишите реакции конденсации: а) с диметиланилином (избыток); б) с уксусным ангидридом; в) с ацетоном. По какому механизму протекают реакции?

1092. Какие соединения образуются в результате следующих реакций (напишите формулы строения):

а) 

б) 

1093. Для *о*-толуилового альдегида напишите реакцию серебряного зеркала и реакции образования фенилгидразона и оксима.

1094. Напишите схему образования метил-*м*-хлорфенилкетона. Какие соединения образуются при взаимодействии его с гидразином и иодистым метилмагнием?

1095. Напишите структурные формулы стереоизомерных оксимов *п*-бромбензофенона.

1096. Какие соединения получатся, если оксимы *п*-толилфенилкетона, *п*-бромбензофенона, *п*-анизилфенилкетона подвергнуть действию хлорида фосфора (V) (перегруппировка Бекмана)?

1097. Напишите реакции, отличающие *п*-толуиловый альдегид от ацетофенона.

1098. Расположите следующие соединения в порядке уменьшения реакционной способности в реакциях нуклеофильного присоединения: а) бензальдегид; б) *п*-нитробензальдегид; в) салициловый альдегид; г) анисовый альдегид; д) *п*-хлорбензальдегид; е) *о*-толуиловый альдегид.

1099. Сравните реакционную способность каждой пары следующих соединений в реакциях электрофильного замещения S_E и нуклео-

фильного присоединения A_N: а) *о*-$H_3CC_6H_4CHO$ и *о*-ClC_6H_4CHO; б) *п*-$NO_2C_6H_4CHO$ и C_6H_5CHO; в) *п*-$CH_3OC_6H_4CHO$ и *п*-$HOOCC_6H_4CHO$.

1100. Реакцией Клайзена получите коричный альдегид и напишите для него примеры реакций, характерных для альдегидов и непредельных соединений.

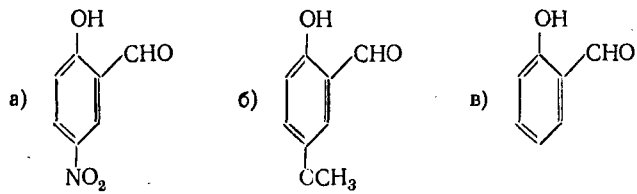
1101. Какие соединения получатся, если провести реакцию конденсации Клайзена для следующих веществ: а) бензальдегида и пропионового альдегида; б) *п*-толуилового альдегида и уксусного ангидрида (в условиях реакции Перкина): в) *п*-метоксибензальдегида (анисовый альдегид) и ацетона.

1102. С помощью каких реакций можно получить *о*-гидроксибензальдегид (салициловый), исходя: а) из бензола, б) из фенола.

* **1103.** Получите ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензойный альдегид), исходя из бензола через стадию образования гваякола. Проведите конденсацию ванилина с анилином.

1104. Анисовый альдегид (*п*-метоксибензальдегид) получите реакцией Гаттермана — Коха и напишите для него реакцию бензоиновой конденсации.

1105. Реакцией Тимана — Реймера получите следующие гидроксиальдегиды:



1106. Из фенола получите *п*-гидроксиацетофенон, используя перегруппировку Фриса.

1107. Как можно превратить $C_6H_5—CH=CH—CHO$ в $C_6H_5—CH=CH—CH_2OH$?

1108. Используя бензол в качестве основного исходного вещества, предложите схемы получения следующих соединений: а) *п*-хлорбензальдегида; б) бензилфенилкетона; в) *п*-изопропилбензальдегида; г) дифенилметанола; д) $C_6H_5COCOC_6H_5$ (бензил).

1109. Для *п*-этилбензальдегида напишите следующие реакции: а) Канниццаро; б) бензоиновой конденсации; в) конденсации по Клайзену с бутаналем; г) реакции Перкина с пропионовым ангидридом.

1110. Определите строение (укажите все возможные изомеры) соединения состава C_8H_8O, если известно, что оно при действии концентрированного раствора щелочи образует два вещества состава $C_8H_8O_2$ и $C_8H_{10}O$, из которых последнее в результате окисления превращается в вещество $C_8H_6O_4$.

* **1111.** Напишите структурную формулу соединения состава $C_9H_{10}O$, которое реагирует с гидроксиламином, дает реакцию серебряного зеркала, а при окислении превращается в вещество состава

$C_8H_6O_4$. При нитровании исследуемого соединения получается лишь один изомер.

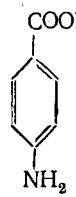
1112. Установите строение вещества состава $C_{13}H_{10}O$, в ИК-спектре которого имеются полосы поглощения в областях 1670—1660 $см^{-1}$, 1600 $см^{-1}$, в ПМР-спектре имеются сигналы при 7,15 м. д. (относительно ТМС), образует оксим.

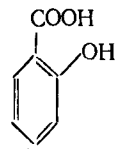
1113. Напишите структурную формулу вещества состава C_8H_8O, которое дает производные с $C_6H_5NHNH_2$ и $NaHSO_3$, вступает в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра, а при окислении образует терефталевую кислоту.

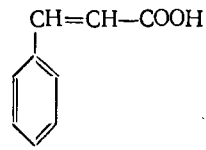
* **1114.** Определите строение вещества состава C_8H_8O, которое дает производные с гидроксиламином, фенилгидразином, не изменяется при воздействии спиртового раствора цианида калия, а при окислении хромовой смесью превращается в кислоту $C_7H_6O_2$.

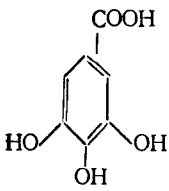
9. Ароматические кислоты

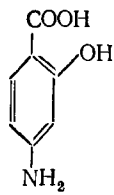
1115. Назовите следующие соединения:

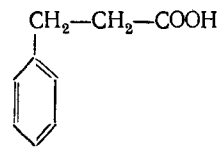
а) 

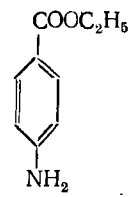
б) 

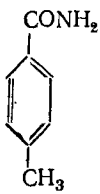
в) 

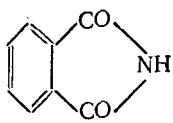
г) 

д) 

е) 

ж) 

з) 

и) 

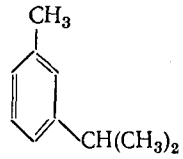
к) $C_6H_5—CN$

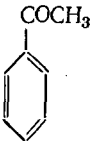
л) $C_6H_5—CH_2—CH_2—COCl$

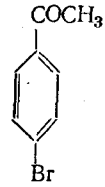
1116. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) *п*-нитробензойной кислоты; б) *м*-толуиловой кислоты; в) *п*-хлорбензойной кислоты; г) фталевой кислоты; д) терефталевой кислоты; е) антраниловой кислоты; ж) фенилуксусной кислоты; з) хлористого *п*-бромбензоила; и) фталевого ангидрида.

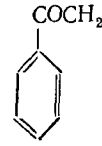
1117. Напишите структурные формулы изомерных ароматических кислот общей формулы $C_8H_8O_2$ и назовите их.

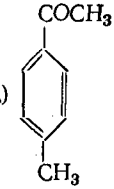
1118. Какие получатся кислоты при окислении следующих соединений:

а) 

б) 

в) 

г) 

д) 

1119. Получите *п*-нитробензойную кислоту из *п*-нитротолуола, используя реакцию гидролиза тригалогенопроизводного.

1120. С помощью магнийорганического синтеза получите следующие кислоты: а) *м*-метилбензойную; б) *п*-толилэтановую; в) фенилуксусную.

1121. Реакцией Канниццаро получите кислоты: а) *м*-иодбензойную; б) *п*-нитробензойную; в) *п*-толуиловую. Укажите образование побочных продуктов.

1122. Получите *о*-толуиловую кислоту следующими реакциями: а) магнийорганическим синтезом; б) гидролизом нитрила; в) окислением спирта.

1123. Получите из толуола кислоты: а) *п*-толуиловую; б) фенилуксусную; в) *п*-нитробензойную; г) 3,5-динитробензойную; д) 4-бром-3-нитробензойную; е) *п*-аминобензойную. Обратите внимание на последовательность в реакциях замещения.

1124. Расположите в ряд по убыванию кислотных свойств следующие кислоты: бензойную, *п*-толуиловую, *м*-нитробензойную, *о*-нитробензойную, *п*-гидроксибензойную, *п*-аминобензойную, *п*-хлорбензойную, 2,4-дихлорбензойную.

1125. Напишите реакции между следующими соединениями: а) хлористым бензоилом и ацетатом натрия; б) хлористым бензоилом и бензоатом натрия; в) хлористым этилом и натриевой солью *п*-толуиловой кислоты.

1126. Какая из кислот нижеперечисленных пар будет проявлять бóльшую активность в реакции этерификации пропилового спирта: а) *п*-хлорбензойная и *о*-нитробензойная; б) *п*-толуиловая и *о*-толуиловая; в) *м*-сульфобензойная и *о*-сульфобензойная; г) *п*-этилбензойная и 2,6-диметилбензойная?

1127. Исходя из этилбензола, получите пропиловый эфир *п*-бромбензойной кислоты.

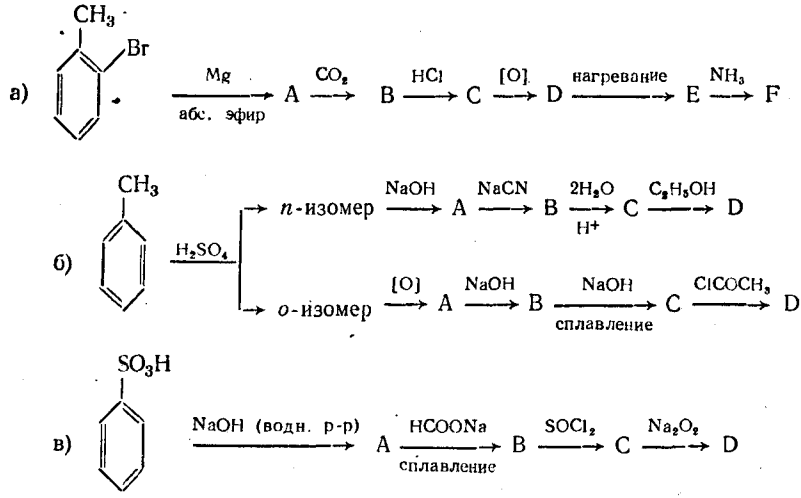
1128. Получите из толуола *п*-сульфотолуилхлорид двумя методами.

* **1129.** Получите хлористый бензоил (в одну стадию) из следующих исходных веществ: а) бензойной кислоты: б) бензальдегида; в) бензола.

1130. Из бензальдегида через бензоилхлорид получите этилбензоат.

1131. Предложите наиболее рациональную последовательность в реакциях замещения для превращения толуола в 3-бром-4-метилбензойную кислоту.

* **1132.** Напишите формулы строения промежуточных и конечных соединений в следующих схемах:



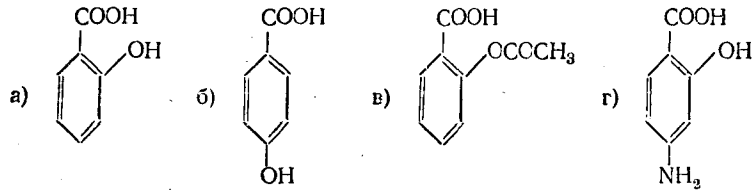
1133. Из *п*-нитроанизола получите *п*-метоксибензойную кислоту. Напишите для последней реакции со следующими веществами: водным раствором едкого натра, хлоридом фосфора (V), хлористым тионилом, аммиаком.

* **1134.** Используя толуол и малоновый эфир, получите гидрокоричную кислоту (3-фенилпропановую).

1135. Получите коричную кислоту реакцией Перкина. Рассмотрите механизм реакции. Для коричной кислоты напишите реакции с бромоводородом и хлоридом фосфора (V).

1136. Какие соединения получатся в условиях реакции Перкина из следующих веществ: а) *п*-хлорбензальдегида и пропионового ангидрида; б) анисового альдегида (*п*-метоксибензальдегида) и уксусного ангидрида?

1137. Из бензола получите следующие кислоты:



Обратите внимание на последовательность реакций замещения.

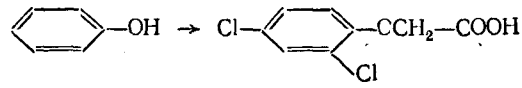
1138. Получите из стирола 2-фенилпропановую кислоту. Напишите уравнение реакции образования хлорангидрида кислоты.

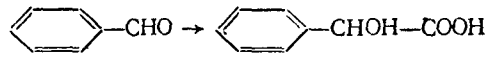
1139. Напишите схемы получения гидроперекиси и перекиси бензоила. Укажите их применение.

1140. Напишите схемы образования антраниловой кислоты из бензола, из фталимида. Для антраниловой кислоты напишите реакции: а) с $NaNO_2$ (в кислой среде); б) с CH_3COCl; с) с КОН (водный раствор); г) с PCl_5.

1141. С помощью каких реакций анизол можно превратить в *п*-метоксибензамид?

* **1142.** Напишите схемы следующих превращений:

а) 

б) 

Какое практическое и теоретическое значение имеют полученные соединения?

1143. Из *о*-ксилола получите фталевый ангидрид. Напишите для ангидрида реакции: а) с этиловым спиртом в присутствии HCl; б) с аммиаком.

1144. Получите терефталевую кислоту из следующих веществ: *п*-ксилола, *п*-цимола, калиевой соли *о*-фталевой кислоты. Какой метод имеет техническое применение?

1145. Напишите реакцию диметилтерефталата с этиленгликолем. Какое практическое значение имеет эта реакция?

1146. Применяя в качестве основного исходного продукта бензол, предложите схемы синтезов: а) этилового эфира *п*-аминобензойной кислоты; б) 2-метил-2-фенилпропановой кислоты; в) 2-(*п*-нитрофенил)-этановой кислоты.

1147. С помощью каких реакций можно различить следующие соединения: а) бензамид и *п*-аминобензойную кислоту; б) коричную кислоту и коричный альдегид; в) хлористый бензил и хлористый бензоил; г) бензилацетат и *п*-этилбензойную кислоту?

1148. Какими химическими реакциями можно разделить смесь *п*-крезола, *п*-толуиловой кислоты, *п*-толуидина и *п*-нитротолуола?

* **1149.** Определите строение вещества состава $C_8H_8O_3$, если известно, что оно хорошо растворяется в воде и щелочи, образует сложные эфиры с кислотами и спиртами, не дает окрашивания с хлоридом железа (III), реагирует с хлоридом фосфора (V), образуя вещество состава $C_8H_6OCl_2$. Известно в виде двух оптически деятельных изомеров.

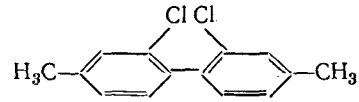
* **1150.** Определите строение вещества состава $C_7H_4OCl_2$, легко гидролизующегося водой до $C_7H_5O_2Cl$, при взаимодействии с аммиаком образующего вещество C_7H_6NOCl, при гидролизе которого получается *п*-хлорбензойная кислота.

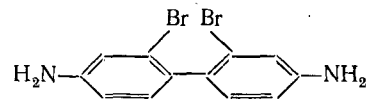
1151. Напишите формулу строения вещества $C_8H_8O_2$, при хлорировании которого избытком хлора при нагревании без катализатора образуется вещество $C_8H_6O_2Cl_2$, гидролизующееся водой в терефталевую кислоту.

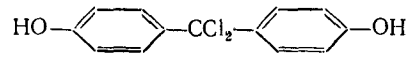
В. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С НЕСКОЛЬКИМИ БЕНЗОЛЬНЫМИ ЯДРАМИ

1. Соединения группы дифенила, дифенилметана, трифенилметана

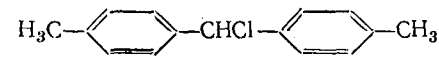
1152. Назовите следующие соединения:

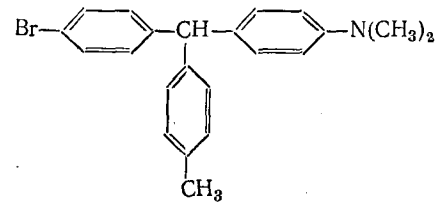
а) 

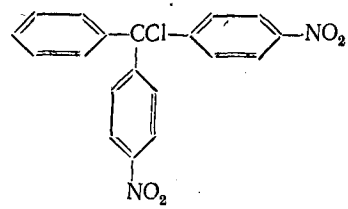
б) 

в) 

г)

д) 

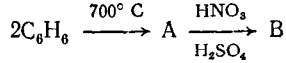
е) 

ж) 

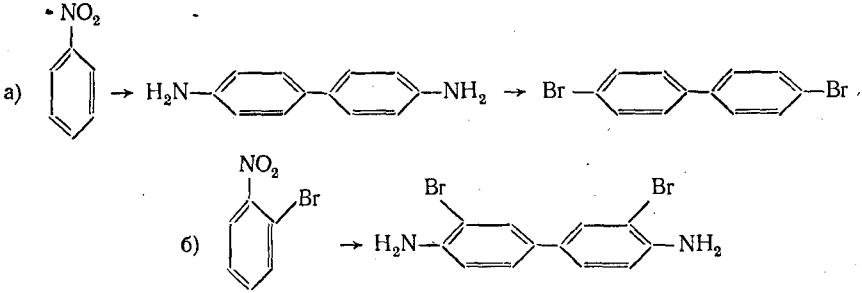
1153. Напишите формулы строения следующих соединений: а) 4,4′-дибром-2,2′-динитродифенила; б) 4,4′-диаминодифенила; в) 3,4-дигидроксидифенил-6,6′-дикарбоновой кислоты; г) 4,4′-дихлордифенилметана; д) 2,4-ксилилфенилметанола; е) 4,4′-тетраметилдиаминодифенилкетона; ж) 4,4′,4″-триаминотрифенилметана; з) *о*-толил-*п*-толилметанола.

1154. Напишите схемы получения следующих соединений, исходя из бензола; а) *п*-метилдифенила; б) 4,4′-тетраэтилдиаминодифенилметана; в) дифенилдихлорметана; г) *п*-бромдифенила; д) трифенилметанола; е) трифенилхлорметана; ж) бензофенона.

1155. Напишите формулы строения промежуточного и конечного продуктов в следующей схеме:



1156. Предложите реакции, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



1157. С помощью реакции Фриделя — Крафтса получите следующие соединения: *п*-толилфенилметан, *п*-метоксидифенилметан.

1158. Используя реакцию конденсации ароматических углеводородов с альдегидами, получите следующие соединения: *п*, *п'*-дитолилэтилметан, *п*, *п'*-дигидроксидифенилметан.

1159. Из 2,2'-диметоксигидразобензола получите 4,4'-дигидрокси-3,3'-диметоксидифенил, 3,3'-диметоксидифенил.

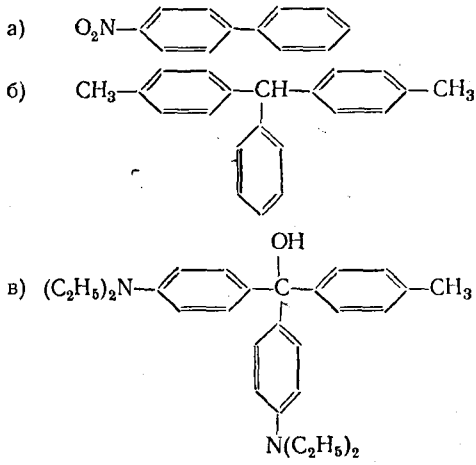
1160. С помощью каких реакций можно из бензальдегида получить дифенилметанол? Спирт подвергните окислению.

1161. Используя в качестве исходных продуктов фосген и диметиланилин, получите 4,4'-тетраметилдиаминодифенилкетон. Напишите для кетона реакцию с аммиаком.

1162. Получите любым способом трифенилметан и подвергните его окислению. Для продукта окисления напишите реакцию с H_2SO_4.

1163. Напишите схему получения трифенилметанола магнийорганическим синтезом, используя бромбензол и этилбензоат.

1164. Предложите способы получения следующих соединений:



1165. Напишите схему получения *n*, *n'*-тетраметилдиаминотрифенилметана и окислите его. Какие соединения будет образовывать продукт окисления при воздействии: а) 1 моль HCl; б) избытка HCl?

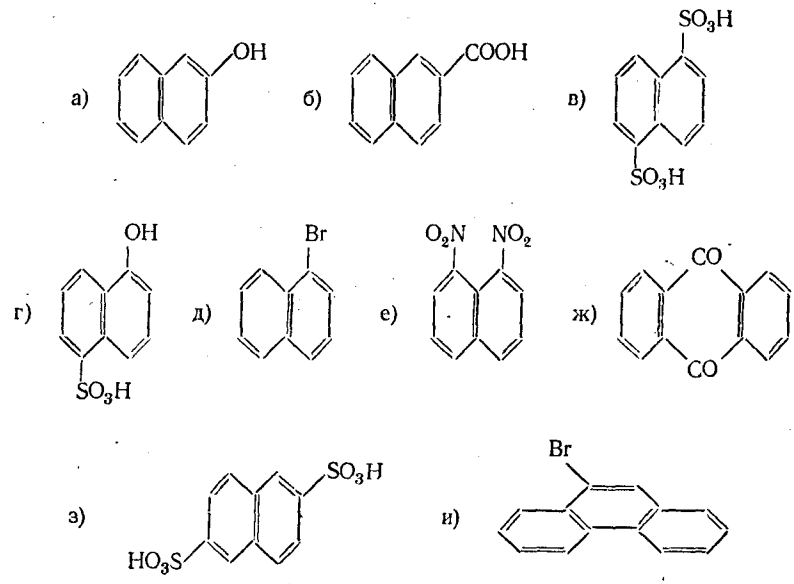
1166. Используя бензидин и 2-нафтол, получите бис-азокраситель.

1167. Какие соединения образуются при конденсации фталевого ангидрида с фенолом, резорцином? В каких условиях продукты конденсации превращаются в красители?

1168. Проведите реакцию конденсации муравьиного альдегида с диметиланилином, полученное соединение подвергните окислению и используйте его для синтеза красителя — кристаллического фиолетового.

2. Ароматические соединения с конденсированными ядрами

1169. Назовите следующие соединения:



1170. Напишите формулы строения следующих соединений: а) 1-этилнафталина; б) 2-нафталинсульфокислоты; в) 1-нафтола; г) 2-нафтиламина; д) нафтионовой кислоты; е) 1-нафтойной кислоты.

1171. Напишите для 1-метилнафталина реакции: а) бромирования; б) нитрования; в) ацилирования; г) сульфирования. Рассмотрите механизм реакции на примерах (б) и (в).

1172. Используя 1-нитронафталин, напишите схемы получения: а) 1-нафтола; б) 1-иоднафталина; в) 1-нафтойной кислоты.

1173. Напишите структурные формулы промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах многостадийных синтезов:

а) $\xrightarrow[160^\circ C]{H_2SO_4}$ A $\xrightarrow[\text{(водн. р-р)}]{NaOH}$ B $\xrightarrow[\text{сплавление}]{NaOH}$ $\begin{cases} \xrightarrow[H^+]{CH_3OH} C \\ \xrightarrow{(NH_4)_2SO_3} D \xrightarrow[2HCl]{NaNO_2} \end{cases}$

$\rightarrow E \xrightarrow[KBr]{CuBr} F$

б) $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ A $\xrightarrow{[H]}$ B $\xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$ C $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ D $\xrightarrow[H^+]{H_2O}$

$\rightarrow E \xrightarrow[2HCl]{NaNO_2} F \xrightarrow[CuCN]{KCN} G \xrightarrow[HCl]{2H_2O} H$

1174. Проведите окисление хромовым ангидридом в уксусной кислоте нафталина, 2-метилнафталина.

1175. Какие продукты получатся при окислении нафталина, нитронафталина, 1-нафтиламина? Укажите условия окисления.

1176. Напишите схемы получения 1,2- и 1,4-дигидроксинафталинов и их окисления.

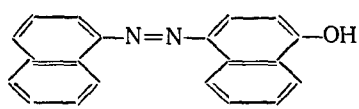
1177. Получите 2-нитронафталин из 2-нафтола через 2-нафтиламин, используя реакцию Зандмейера.

1178. Используя 2-нафтиламин, получите: а) 2-иоднафталин; б) 2-фторнафталин; в) 2-нафтонитрил.

* **1179.** Получите из нафталина следующие соединения: а) 2-нафтиламин; б) 2-бромнафталин; в) 2-нафтойную кислоту; г) нафтионовую кислоту; д) 5-гидроксинафталинсульфокислоту; е) 4-гидроксинафталинсульфокислоту; ж) 1-бром-5-нафталинамин; з) 1-бром-4-нитронафталин; и) 1, 4-нафтохинон; к) 2-гидрокси-3,6-нафталиндисульфокислоту; л) 4-бром-1-нафталинамин; м) 1,4-динитронафталин.

1180. Напишите схемы получения азокрасителей из следующих соединений: а) 1-нафтола и *п*-нитроанилина; б) нафтионовой кислоты и бензидина; в) нафтионовой кислоты и 2-нафтола.

1181. Напишите, исходя из нафталина, схему синтеза азокрасителя строения:



1182. 1-Нафталинкарбоновую кислоту получите из следующих исходных веществ: а) из 1-нафталинсульфокислоты; б) из 1-нитронафталина; в) из 1-бромнафталина; г) из 1-ацетилнафталина.

1183. 1-Гидроксиметилнафталин получите двумя методами: а) магнийорганическим синтезом; б) реакцией хлорметилирования.

1184. Напишите схему получения 2-нафтилэтановой кислоты через стадию хлорметилирования.

1185. Получите метил-1-нафтилкетон реакцией Фриделя — Крафт-

са; напишите реакцию окисления кетона и взаимодействия с гидроксиламином.

1186. Из нафталина через 1,5-динитронафталин получите 5-нитро-1-гидроксинафталин.

1187. Исходя из нафталина и бензола (через стадию образования *о*-бензоилбензойной кислоты), получите антрахинон и используйте его для получения ализарина. Укажите применение ализарина.

1188. Напишите схему получения ализарина из фталевого ангидрида и пирокатехина.

1189. Из фталевого ангидрида и толуола получите 2-метилантрахинон (реакцией конденсации).

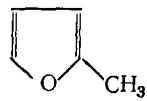
1190. Получите из антрацена любым способом 2-сульфоантрахинон.

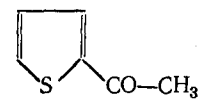
1191. Какие продукты получаются при окислении фенантрена?

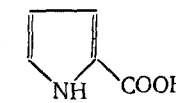
1192. Напишите реакцию образования 9-бромфенантрена из фенантрена.

VI. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

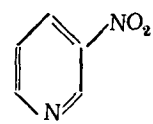
1193. Назовите следующие соединения:

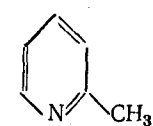
а) 

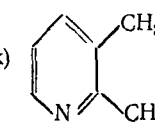
б) 

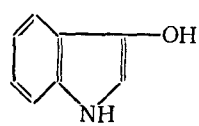
в) 

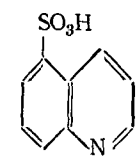
г)

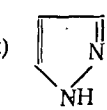
д) 

е) 

ж) 

з) 

и) 

к) 

1194. Напишите формулы строения следующих соединений: а) 2,5-диметилфурана; б) 2,5-диметил-2,5-дигидрофурана; в) 2-бромтиофена; г) 2,5-диметилпиррола; д) 2-аминопиридина; е) 3-пиридинсульфокислоты; ж) 5-изохинолинола; з) 4-индолкарбоновой кислоты; и) 2,2-дифурилкетона.

1195. Какие из перечисленных ниже соединений являются ароматическими: а) 2-фуральдегид; б) пирролидин; в) изохинолин; г) пиперидин; д) тетрагидротиофен; е) 3-пиридинкарбоновая (никотиновая) кислота; ж) бензофуран; з) имидазол?

1196. Получите 2,5-диметилфуран и 2,5-дифенилфуран из соответствующих γ-дикетонов.

1197. Получите фуран из 2-фуранкарбоновой (пирослизевой) кис-

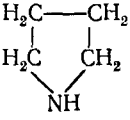
лоты. Напишите для фурана реакции нитрования, ацилирования, хлормеркурирования.

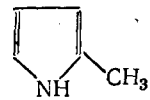
1198. Как получить фуран из фурфурола?

1199. Для фурана напишите реакции гидрирования и диенового синтеза с малеиновым ангидридом.

1200. Для 5-метил-2-фуранкарбальдегида напишите реакции: а) окисления; б) восстановления; в) конденсации с анилином; г) с уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия (реакция Перкина); д) Канниццаро; е) бензоиновой конденсации.

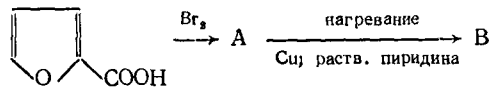
1201. Получите из фурана следующие соединения:

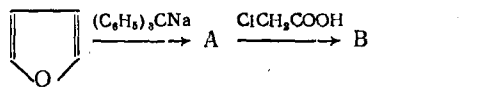
а) 

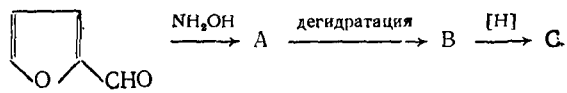
б) 

1202. Напишите схемы превращений 2-фуральдегида: а) в фуран; б) в тиофен; в) в пиррол.

1203. Напишите формулы строения промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах:

а) 

б) 

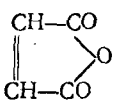
в) 

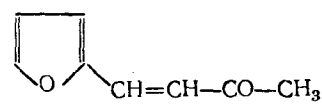
* **1204.** Напишите схему реакции поликонденсации 2-фурилметанола (фурфурилового спирта).

1205. С помощью каких реакций можно фуран превратить в дивинил, адипиновую кислоту, 1,4-дихлорбутан?

1206. Предложите схемы превращения 2-фуральдегида в следующие соединения:

а) $HOCH_2—CH_2—CH_2—CH_2OH$

б) 

в) 

1207. Какие 1,4-дикарбонильные соединения нужно подвергнуть нагреванию с сульфидом фосфора (V), чтобы получить 2,5-диметилтиофен, 3,5-диметилтиофен и 2, 3, 5-трифенилтиофен?

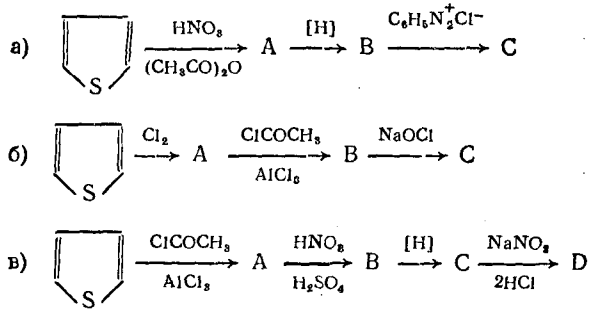
1208. Получите тиофен из ацетилена. Напишите для тиофена сле-

дующие реакции: а) с серной кислотой (85%-ной); б) с азотной кислотой в уксусном ангидриде. Рассмотрите механизм реакций.

1209. Получите 3-метилтиофен: а) из изопентана; б) из метилянтарной кислоты. Напишите для 3-метилтиофена реакции восстановления и бромирования.

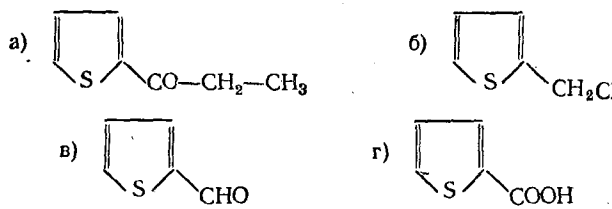
1210. Получите из тиофена 2-тиофенкарбоновую кислоту, используя реакцию иодирования и затем магнийорганический синтез.

1211. Напишите структурные формулы промежуточных и конечных продуктов в схемах следующих синтезов:



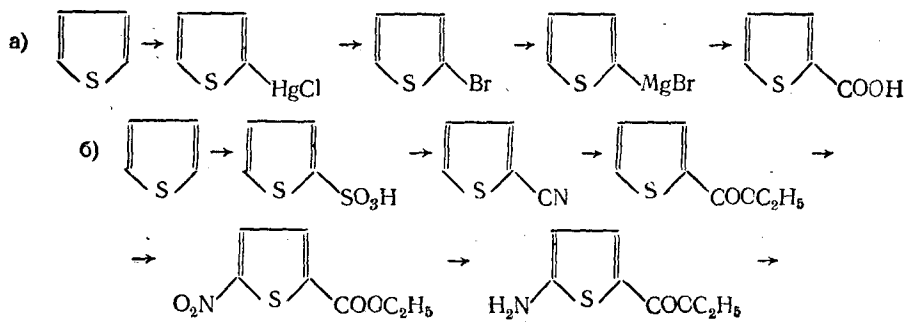
1212. Из тиофена реакцией алкилирования получите 2-изопропилтиофен, 2-этилтиофен.

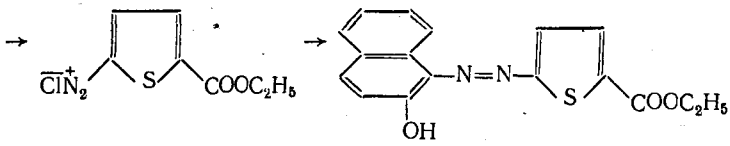
1213. Получите из тиофена следующие соединения:



1214. Из тиофена получите хлористую 2-тиенилртуть и напишите для нее реакции с HCl и Br_2.

1215. Какие реактивы нужно применить в следующих синтезах:





1216. С помощью каких реакций можно осуществить переход от тиофена к 2-метилпирролину?

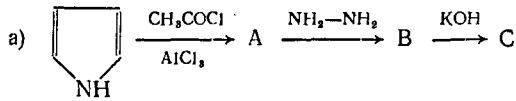
1217. Из 1,4-дикарбонильных соединений, аммиака или соответствующих аминов получите следующие замещенные пирролы: а) 2,5-диметилпиррол; б) 1, 2, 5-триметилпиррол; в) 1-метилпиррол; г) 3,5-диметилпиррол.

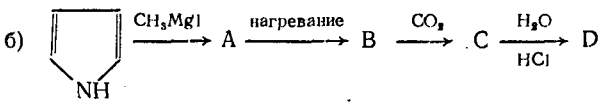
* **1218.** Получите пиррол из неорганических реактивов и подвергните его гидрированию.

1219. Получите пиррол, исходя из янтарного альдегида и аммиака. Напишите для пиррола реакцию с гидроксидом калия, а для полученного соединения — с диоксидом углерода.

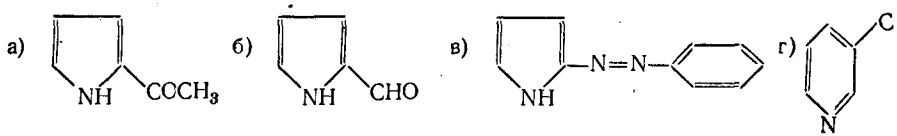
1220. Из пиррола получите 2-этилпирролидин и сравните их основные свойства.

1221. Напишите формулы строения промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах:



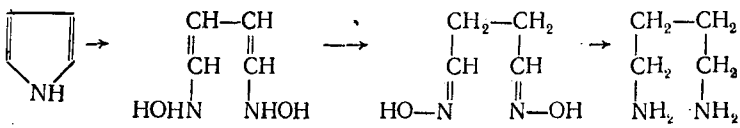


1222. С помощью каких реакций пиррол можно превратить в следующие соединения:



* **1223.** Какое соединение получается из 2-метилпиррола при пропускании его через раскаленные трубки?

1224. С помощью каких реагентов можно осуществить следующие превращения:



1225. Из пирролидина получите иодистый диметилпирролидиний, подействуйте на последний гидроокисью серебра и полученное соединение подвергните нагреванию.

1226. Напишите схемы реакций, происходящих при пропускании над нагретым до 450°С оксидом алюминия (реакция Юрьева), следующих веществ: а) 2-метилфурана с метиламином; б) тиофена с этиламином; в) 2-метилпиррола с сероводородом; г) 2-этилпиррола с водой.

1227. Для фурана, тиофена, пиррола напишите примеры реакций: а) электрофильного замещения; б) присоединения.

* **1228.** Получите индол из анилина и ацетилена.

1229. Получите 2-метилиндол; 3-метилиндол и 2-индолкарбоновую кислоту из фенилгидразонов соответствующих алифатических карбонильных соединений (реакция Фишера).

1230. Напишите для индола реакции хлорирования, сульфирования, нитрования и укажите условия их проведения.

1231. Предложите схему получения индоксила из анилина и окиси этилена и укажите его применение.

1232. Приведите схему получения индиго из бензола через стадию образования антраниловой кислоты, восстановите синее индиго и укажите его применение.

1233. Получите из индола 3-индолилуксусную кислоту.

1234. Из индола получите 3-индолкарбальдегид.

1235. Получите пиридин из следующих веществ: а) ацетилена и синильной кислоты; а) ацетилена и аммиака; в) 2-метилпиррола.

1236. Приведите схемы получения: а) 3-метилпиридина (β-пиколина) из акрилового альдегида; б) 2-метилпиридина (α-пиколина) из пиридина. Напишите реакции окисления пиколинов.

1237. Напишите для пиридина реакции со следующими веществами: а) HCl; б) *н*-C_3H_7I; в) SO_3.

1238. Из пиридина перегруппировкой галогеналкилатов получите: а) 2- и 3-метилпиридины; б) 2- и 3-этилпиридины.

1239. Получите из пиридина никотиновую кислоту. Напишите реакцию никотиновой кислоты с PCl_5 и реакцию полученного соединения с аммиаком.

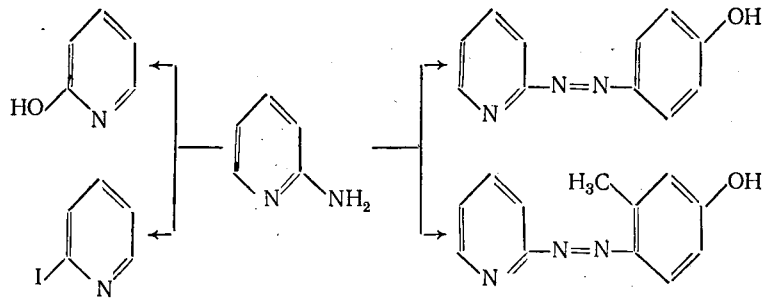
1240. Получите из пиридина пиколиновую кислоту и подвергните ее нагреванию.

1241. Получите из пиридина 2- и 3-гидроксипиридины и 2- и 3-аминопиридины. Для каких из этих соединений возможна таутомерия?

1242. Из пиридина получите 2-хлорпиридин и напишите для последнего реакции с CH_3ONa, KSH, $NH_2—NH_2$, NH_3.

1243. Напишите реакции конденсации 2-метилпиридина с уксусным альдегидом, формальдегидом, ацетоном, бензальдегидом (в присутствии хлорида цинка).

1244. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:



*1245. Предложите схему перехода от 2-метилпиридина к 2-аминопиридину.

1246. Проведите восстановление пиридина и 2-метилпиридина: а) водородом в момент выделения; б) водородом в присутствии катализатора.

1247. Какие соединения получатся в результате нагревания хлоргидрата пентаметилендиамина и хлоргидрата 1,5-гексан-диамина? Сравните основные свойства полученных соединений со свойствами пиррола и пиридина.

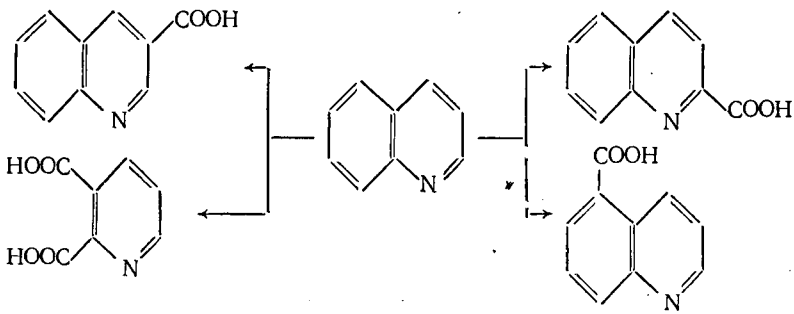
1248. Напишите реакции взаимодействия пиперидина с HCl, HNO_2, $(CH_3CO)_2O$, C_6H_5COCl, CH_3I.

1249. Что образуется из пиперидина при нагревании его с иодистоводородной кислотой?

1250. Сравните основные свойства пиридина и пиперидина.

1251. Получите синтезом Скраупа хинолин. Какое соединение получится, если синтез Скраупа проводить не с акриловым альдегидом, а с 2-бутеналем?

1252. Предложите схемы следующих превращений:



1253. Напишите уравнения реакций хинолина с CH_3I, $NaNH_2$, KOH, HNO_3.

1254. Проведите восстановление хинолина натрием в кипящем спирте.

1255. На каком свойстве изохинолина основано отделение его от хинолина?

1256. Получите акридин из дифенила и муравьиной кислоты. Подвергните акридин окислению и восстановлению.

VII. ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

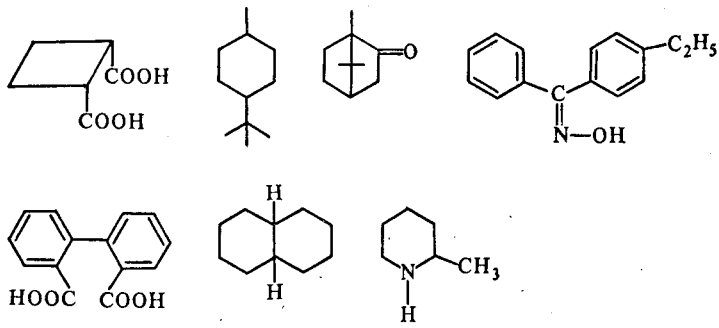
1257. Напишите формулы строения следующих соединений: а) хлористый 4-нитроциклогексанкарбонил; б) 2-этоксинафталин; в) 2-(1-нафтил)пропаналь; г) бутирофенон; д) терефталоилдиамид; е) 1-фенил-1-пропанол; ж) 5-нитронафталинсульфохлорид; з) оксим *п*-метоксифенилфенилкетона.

1258. Назовите два соединения, имеющих формулу строения

Укажите асимметрический атом углерода в этих соединениях.

1259. Напишите возможные ароматические структуры, соответствующие правилу Хюккеля $(4n + 2)$ при $n = 0, 1, 2, 3$.

1260. Каким видом стереоизомерии обладают следующие соединения:



1261. Используя неорганические реагенты, получите следующие соединения: циклогексан, бензол, этилбензол, фенол, нафталин, пиридин.

1262. Из циклогексана получите гидроксиметилциклогексан.

1263. Проведите алкилирование (реакцией Фриделя — Крафтса) следующих соединений: а) бензола; б) нитробензола; в) толуола; г) дефинила; д) нафталина; е) пиридина.

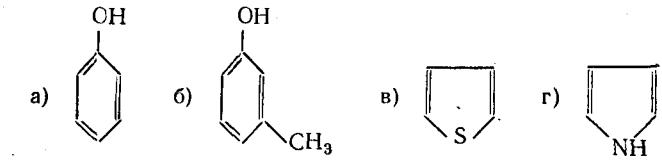
Рассмотрите механизм реакции на примере (а). Укажите, в каких случаях реакция не пойдет, и объясните, почему.

1264. Проведите реакции с уксусным ангидридом следующих соединений (укажите условия реакций): а) *м*-ксилола; б) анизола; в) 4-бромдифенила; г) мезитилена; д) нафталина; е) *п*-толуидина; ж) метиланилина; з) бензилового спирта; и) *п*-крезола; к) бензойной кислоты. Для каких соединений реакция пойдет по механизму электрофильного замещения (S_E)?

1265. Получите *п*-крезол и *п*-толуиловую кислоту, используя соответствующие галогенопроизводные, сульфокислоты, соли диазония.

1266. Из анилина получите *п*-ацетаминобензолсульфохлорид.

1267. Какие способы можно использовать для получения альдегидов из следующих соединений:

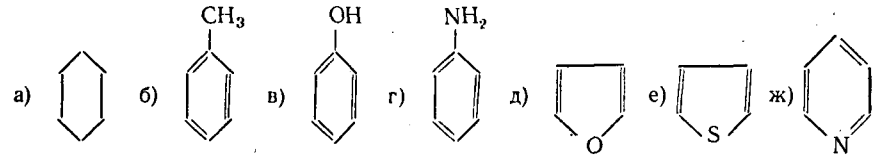


1268. Проведите карбоксилирование (реакция Кольбе) резорцина, гидрохинона, 2-нафтола.

1269. Из бензола получите *м*-крезол, проацетилируйте его и полученное соединение подвергните обработке хлоридом алюминия (перегруппировка Фриса).

1270. Получите *п*-сульфобензальдегид из толуола, из бензола.

1271. С помощью каких реагентов можно ввести галоген в ядро следующих соединений:



1272. Напишите реакции бромирования циклопропана, циклогексана, толуола (в присутствии катализатора), циклогексена, фенола, анилина, тиофена, пиридина, нафталина. На примере бромирования толуола рассмотрите механизм реакции и ориентирующее действие метильной группы путем сравнения устойчивости σ-комплексов.

1273. Напишите реакции хлорметилирования *м*-ксилола, анизола, бромбензола, нафталина, тиофена; полученные соединения обработайте водным раствором щелочи.

1274. Для изобутилбензола напишите реакции хлорирования: а) в условиях электрофильного замещения (S_E); б) в условиях радикального замещения (S_R).

1275. Получите 2-фенилэтанамин, используя реакцию конденсации бензальдегида с нитрометаном.

* **1276.** Из *п*-толуидина получите *м*-нитротолуол; проведите восстановление последнего в щелочной среде.

1277. Предложите методы получения изофталевой кислоты из толуола.

1278. Из толуола получите *м*-аминобензальдегид и используйте его для получения *м*-бромбензойной кислоты.

1279. Из *о*-ксилола получите фталевый ангидрид и используйте его для получения фталеинов.

* **1280.** Какие соединения получатся в результате конденсации

фталевого ангидрида (в присутствии $AlCl_3$): а) с бензолом; б) с толуолом; в) с гидрохиноном; г) с пирокатехином; д) с 1-нафтолом?

1281. Какие продукты получатся при нитровании следующих соединений: *о*-нитроэтилбензола, *п*-бромтолуола, *п*-нитроанизола, *п*-крезола, 2-этилфурана, 2-метилпиридина, *п*-метилацетанилида. Расположите эти соединения в порядке увеличения активности в реакции нитрования.

1282. Используйте бензофенон для получения 1,1-дифенил-1-пропена.

1283. Получите коричную кислоту из 3-фенилпропановой кислоты. Напишите реакции бромирования и окисления коричной кислоты.

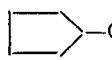
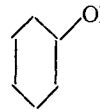
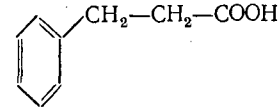
1284. Используйте коричную кислоту для получения фенилацетилена, 1-бром-2-фенилэтена, фенилпропиоловой кислоты.

1285. Как получить фенилацетилен из ацетофенона?

1286. Из бензойной кислоты получите *м*-броманилин с помощью перегруппировки Гофмана.

1287. Получите капролактам двумя методами: из адипиновой кислоты и из циклогексанона (перегруппировкой Бекмана).

1288. Используя в качестве основного исходного вещества бензол, предложите схемы получения следующих соединений:

а)  б)  в) 

г) $(C_6H_5)_2COH—COOH$

* **1289.** Напишите схему образования ксилохинона (2,5-диметил-1,4-бензохинон) из диацетила.

1290. Предложите метод получения толухинона (2-метил-1,4-бензохинон). Напишите для толухинона реакцию диенового синтеза с дивинилом. Где применяется полученное соединение?

* **1291.** Какими реакциями янтарный альдегид можно превратить в фуран, тиофен, пиррол?

* **1292.** Какие алифатические и ароматические соединения нужно использовать для получения 2-фурилметанола, 2,4-диметилхинолина, 2-индолкарбоновой кислоты?

1293. Из 2-фуральдегида получите 4-оксопентановую (левулиновую) кислоту.

1294. Получите из γ-аминомасляной кислоты и ацетилена винилпирролидон и напишите схему его полимеризации.

1295. Напишите две схемы образования 1-фенил-3-метилпиразолона-5: из ацетоуксусного эфира и из дикетена.

1296. Напишите схему образования 2-метил-5-винилпиридина из уксусного альдегида и аммиака.

1297. Получите 1-метилциклогексен: а) из циклогексанона; б) из *о*-крезола.

1298. С помощью каких реакций можно получить адипиновую кислоту из гептандиовой кислоты, фенола, тетрагидрофурана?

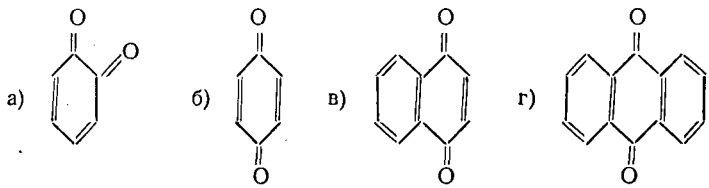
1299. Получите из бензола янтарную кислоту, адипиновую кислоту.

* **1300.** С помощью фталимида (реакция Габриэля) получите: а) этиламин; б) этаноламин; в) 3-аминопропановую кислоту.

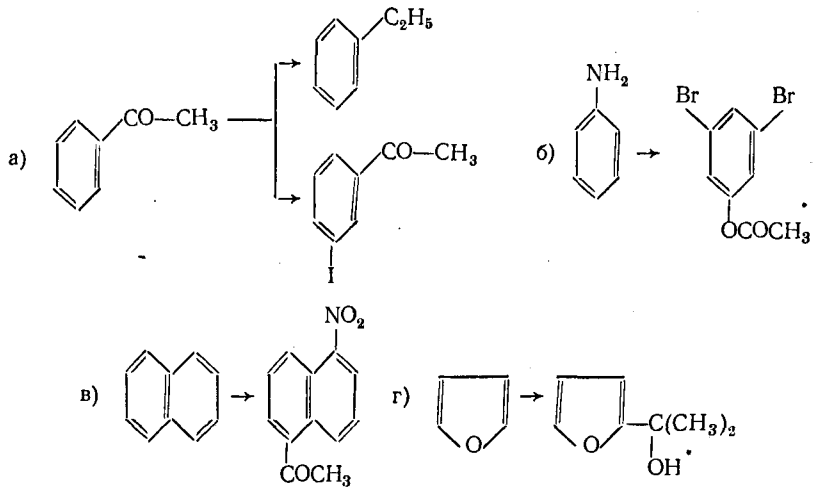
1301. Проведите реакции окисления следующих соединений: циклогексана, бензола, кумола, толуола, нафталина, антрацена, ацетофенона, коричной кислоты, анилина, фенола, 3-метилпиридина.

1302. Проведите хлорирование хлористым сульфурилом, хлором на свету, хлором в присутствии катализатора следующих соединений: а) бензола; б) толуола; в) этилбензола; г) циклогексана. По какому механизму будет проходить хлорирование в каждом случае?

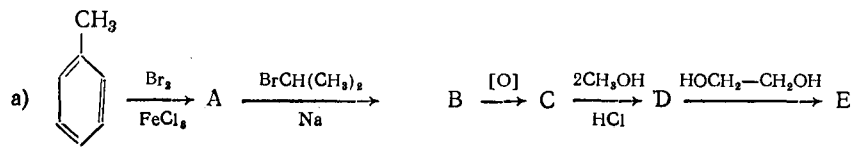
1303. Окислением каких соединений можно получить:

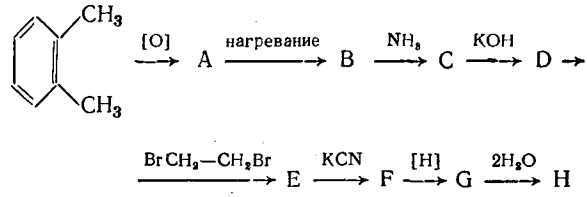


1304. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:

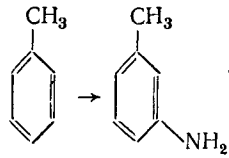


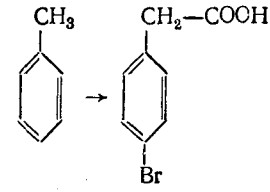
1305. Напишите структурные формулы промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах многостадийных синтезов:

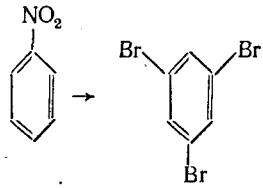


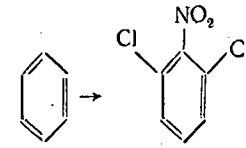
б) 

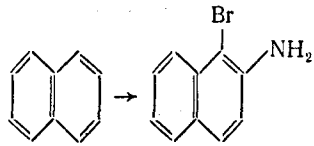
1306. Предложите схемы реакций для осуществления следующих превращений:

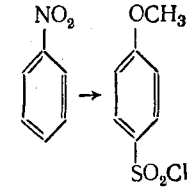
а) 

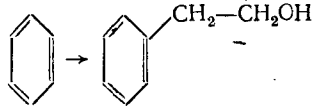
б) 

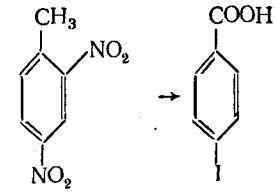
в) 

г) 

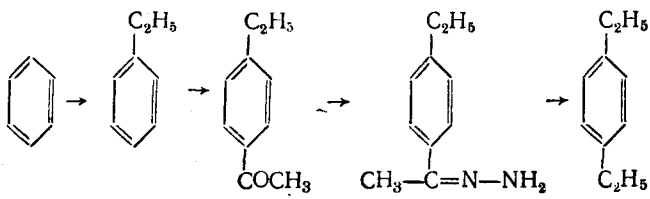
д) 

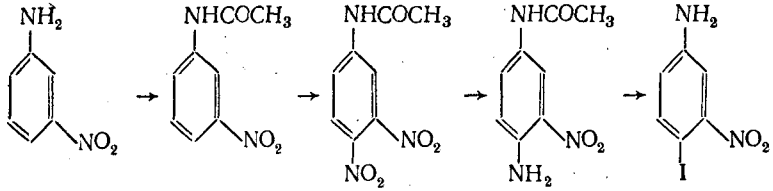
е) 

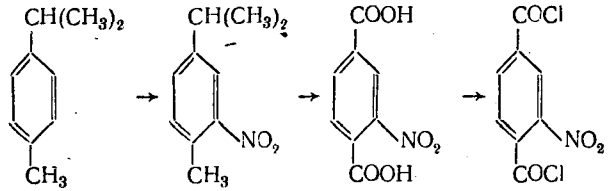
ж) 

з) 

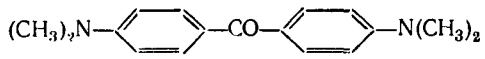
1307. Какие реактивы нужно применить для проведения следующих синтезов:

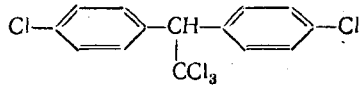
а) 

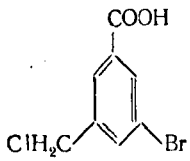
б) 

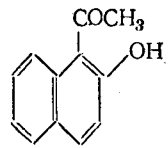
в) 

1308. Предложите схемы синтезов следующих соединений:

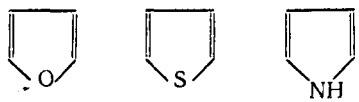
а) 

б) 

в) 

г) 

1309. Какие из следующих соединений обладают наиболее ароматическим характером:



Какими реакциями это можно подтвердить?

1310. Сравните строение и химические свойства бензола и пиридина. Для какого из этих соединений реакции электрофильного замещения протекают легче и почему?

1311. Что получится из бензола и пиридина при нагревании их с иодистоводородной кислотой до 280°С?

1312. Какие вещества получатся в результате дегидратации циклогексанола, 1-метил-1-циклогексанола, 1-фенил-1-этанола, 1,1-дифенил-1-этанола?

1313. В какие соединения превратятся галловая кислота, 2,2-дифенилэтановая, 2, 2, 2-трифенилэтановая, 2,2-диметил-2-фенилэтановая кислота, если их подвергнуть нагреванию?

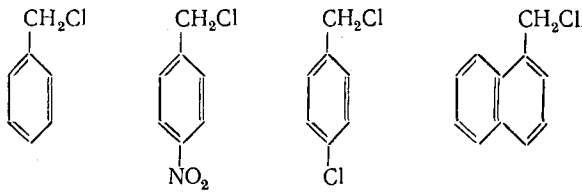
1314. Напишите формулы строения всех соединений, которые получатся из *п*-нитротолуола при окислении и восстановлении.

1315. Сравните восстановление бензола и пиридина.

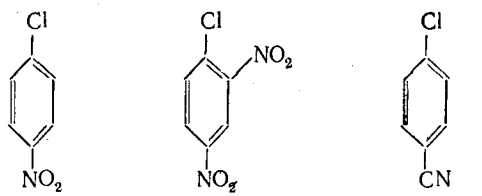
1316. Какое из соединений в каждой из следующих пар наиболее активно в реакциях электрофильного замещения: а) *м*-ксилол и *м*-динитробензол; б) кумол и бензонитрил; в) *N*, *N*-диметиланилин и этилбензол; г) хлорбензол и хлористый бензил; д) бензотрихлорид и *п*-хлортолуол.

1317. Объясните: а) почему *п*-нитробензойная кислота сильнее, чем бензойная; б) анилин, как основание, слабее, чем циклогексиламин; в) *п*-крезол менее сильная кислота, чем фенол.

1318. Расположите следующие соединения в порядке ослабления реакционной способности: а) в реакции гидролиза



б) в реакции с цианид-ионом



1319. Расположите в порядке увеличения устойчивости следующие реакционноспособные частицы:

а) карбониевые ионы: $CH_3—\overset{+}{C}H_2$; $(CH_3)_2\overset{+}{C}H$; $(CH_3)_3C^+$; $CH_3—\overset{+}{C}H—C_6H_5$; $(C_6H_5)_3C^+$;

б) радикалы: $(CH_3)_2\dot{C}—CH_2CH_3$; $(CH_3)_2CH\dot{C}H_2$; $CH_3—CH=CH—\dot{C}H_2$; $(C_6H_5)_2\dot{C}H$; $(C_6H_5)_3\dot{C}$; $C_6H_5—\dot{C}H—CH_2—CH_3$.

1320. Каким путем можно осуществить превращение бромбензола в бензол, *п*-бромтолуола в бензойную кислоту, *п*-толуолсульфокислоты в толуол, *о*-толуидина в толуол, хлористого бензоила в бензальдегид, 2-фуральдегида в 2-фурилметанол?

1321. Какими методами можно пропиофенон превратить в пропилбензол?

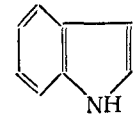
1322. Предложите способы получения: а) *п*-бромфениламида *п*-толуиловой кислоты; б) фениламида-*п*-метоксибензойной кислоты; в) *п*, *п'*-дихлордифенила; г) 4-метил-1-хлорметилнафталина.

1323. Напишите схемы полимеризации стирола, сополимеризации дивинила со стиролом.

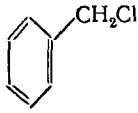
1324. Какие сульфопроизводные получатся при сульфировании комплексом пиридина с SO_3 следующих соединений:

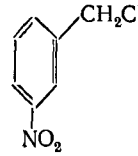
а)

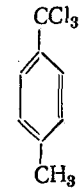
б)

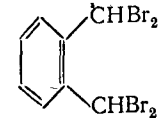
б) 

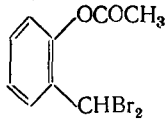
1325. Какие вещества получатся в результате взаимодействия с водным раствором щелочи следующих соединений:

а) 

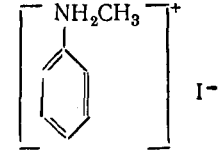
б) 

в) 

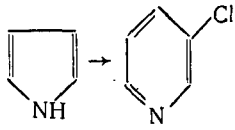
г) 

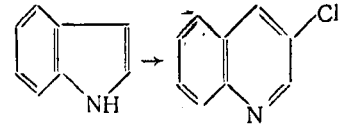
д) 

е)

ж) 

1326. Предложите реакции для следующих превращений:

а) 

б) 

Получите аналогичные соединения из пиридина и хинолина.

1327. Сравните действие азотистой кислоты на следующие соединения: а) циклогексанамин; б) *п*-толуидин; в) этиланилин; г) дифениламин; д) диметиланилин; е) бензиламин; ж) фенол.

1328. С помощью каких химических реакций можно разделить следующие смеси: а) бензола с анилином; б) бензола с тиофеном; в) фенола с бензиловым спиртом; г) бензальдегида с бензойной кислотой; д) хинолина с изохинолином?

1329. Предложите методы (химические и физико-химические), позволяющие различить следующие соединения: а) этилбензол и *м*-ксилол; б) пропилбензол и мезитилен; в) анисовый альдегид и метилбензоат; г) *м*-хлортолуол и *п*-хлортолуол.

1330. Определите строение соединения состава C_5H_6, которое обесцвечивает бромную воду, при восстановлении превращается в соединение C_5H_{10}, а с ацетоном образует диметилфульвен.

1331. Какое строение имеет соединение состава $C_6H_{10}O$, образующее с NH_2OH производное, которое в кислой среде изомеризуется в капролактам?

* **1332.** Напишите формулу строения соединения $C_6H_{13}N$, которое взаимодействует с водным раствором соляной кислоты, а в результате воздействия азотистой кислоты превращается в два изомерных соединения состава $C_6H_{12}O$. При дегидратации одного из изомерных соединений получается метиленциклопентан.

* **1333.** Установите строение соединения состава C_9H_{12}, которое при бромировании на свету при нагревании образует преимущественно одно галогенопроизводное $C_9H_{11}Br$ и имеет ИК-спектр, представленный на рис. 13.

* **1334.** Углеводород состава C_8H_6 с аммиачным раствором оксида серебра образует осадок; ИК-спектр углеводорода представлен на рис. 14. Определите строение углеводорода.

* **1335.** Напишите структурные формулы трех углеводородов состава C_8H_{10} по фрагментам ИК-спектров (см. рис. 15 и прилож. II).

* **1336.** Какое строение имеет соединение состава C_8H_9Cl, если известно, что оно взаимодействует с водным раствором щелочи, образуя спирт, а в результате воздействия спиртового раствора щелочи превращается в соединение C_8H_8, легко полимеризующееся?

* **1337.** Напишите формулу строения вещества молекулярной формулы $C_7H_7O_2N$, которое не взаимодействует с водным раствором щелочи, при окислении оно превращается в вещество $C_7H_5O_4N$, а при хлорировании образует только один трехзамещенный изомер.

* **1338.** Вещество молекулярной формулы $C_8H_{11}N$ взаимодействует с соляной кислотой с образованием соли, под воздействием азотистой кислоты превращается в соединение $C_8H_{10}O$, а в результате окисления образует терефталевую кислоту. Напишите формулу строения этого вещества.

* **1339.** Определите строение соединения состава C_8H_8O, взаимодействующего с NH_2OH, $C_6H_5NH—NH_2$, а при окислении образующего изофталевую кислоту.

* **1340.** Напишите формулу строения соединения состава $C_{13}H_{11}OBr$, которое окисляется в соединение $C_{13}H_9OBr$, образующее производное с гидроксиламином, превращающееся, в свою очередь, под воздействием серной кислоты в фениламид *n*-бромбензойной кислоты (перегруппировка Бекмана).

* **1341.** Вещество состава $C_8H_4O_3$ с аммиаком образует соединение $C_8H_5O_2N$, а водой гидролизуется с образованием фталевой кислоты. Напишите формулу строения исходного соединения.

* **1342.** Какое строение имеет соединение $C_8H_{10}SO_3$, если в результате его окисления образуется 3-сульфофталевая кислота?

* **1343.** Напишите формулу строения соединения, которое под воздействием спиртового раствора KCN превращается в 3,3-динитробензоин.

* **1344.** Определите строение соединения состава $C_9H_8O_2$, которое взаимодействует с водным раствором щелочи с образованием соли, со спиртом образует сложный эфир, а при окислении иодной кислотой образует бензальдегид и щавелевую кислоту.

* **1345.** Какое строение имеет соединение состава C_8H_7OCl, если

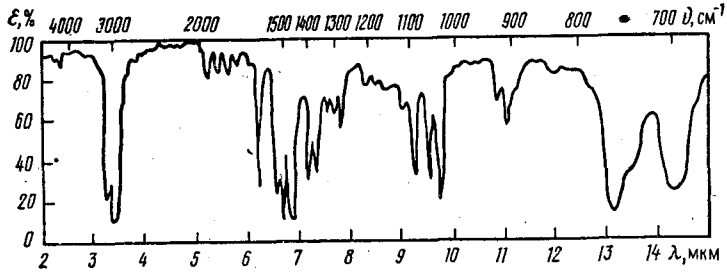


Рис. 13

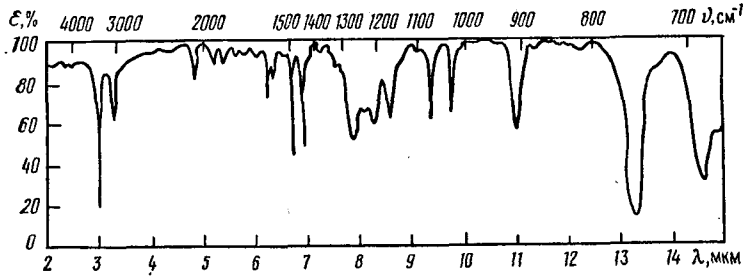


Рис. 14

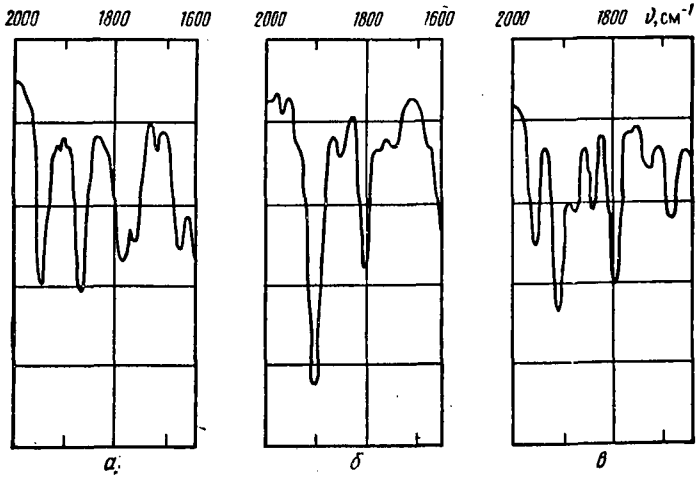


Рис. 15

оно гидролизуется водой в соединение $C_8H_8O_2$, а при восстановлении на $Pd/BaCO_3$ превращается в *n*-толуиловый альдегид?

* **1346.** Напишите формулы строения всех возможных изомеров соединения состава $C_7H_7O_2N$, которое взаимодействует с водными растворами кислот и щелочей с образованием солей, а в результате диазотирования и последующей обработки этиловым спиртом превращается в бензойную кислоту.

* **1347.** Какое строение имеет соединение состава $C_6H_6O_4S$, которое дает фиолетовое окрашивание с $FeCl_3$, а при сплавлении со щелочью превращается в соединение, легко окисляющееся в *n*-хинон?

РЕШЕНИЯ И ОТВЕТЫ

29. Возможность протекания реакции по цепному радикальному механизму можно оценить по ΔH реакции: на I стадии происходит разрыв связи С—Н и образование связи Н—Br; на II стадии разрыв связи Br—Br и образование связи С—Br:

	ΔH, кДж/моль	
	I стадия	II стадия
Этан	+45,98	—79,42
Пропан	+29,26	—54,34

Бромирование пропана и этана возможно, причем пропан бромируется несколько легче из-за меньшей эндотермичности I стадии.

30. Фторирование и хлорирование проходит легко, так как процесс экзотермичен:

	ΔH, кДж/моль	
	I стадия	II стадия
Фторирование	—154,66	—284,24
Хлорирование	—20,90	—104,50
Бромирование	+45,98	—79,42
Иодирование	+112,86	—71,06

бромирование пойдет труднее из-за эндотермичности I стадии, а иодирование практически не пойдет.

31. В молекуле изопентана содержится 9 (6 + 3) первичных атомов водорода, 2 вторичных и 1 третичный. Частное от деления процентного содержания монохлорзамещенного в смеси на число соответствующих атомов водорода является показателем реакционной способности связи С—Н:

Связь	Реакционная способность
$C_{перв}$—Н	(30 + 15) : (6 + 3) = 5
$C_{втор}$—Н	33 : 2 = 16,5
$C_{трет}$—Н	22 : 1 = 22

Соотношение реакционной способности 5:16,5:22 или 1:3,3:4,4; следовательно, замещение легче происходит у третичного атома углерода.

32. а) В молекуле изобутана содержится 9 первичных атомов водорода и 1 третичный:

$$\text{содержание монохлорзамещ. у } C_{перв},\ \% \quad \frac{9 \cdot 1}{9 \cdot 1 + 1 \cdot 4,4}\ 100 = 67,2.$$

$$\text{содержание монохлорзамещ. у } C_{трет},\ \% \quad \frac{1 \cdot 4,4}{9 \cdot 1 + 1 \cdot 4,4}\ 100 = 32,8.$$

57. Т. пл., т. кип., плотность, время удерживания при газо-жидкостном хроматографировании, электрический момент диполя, растворимость.

81. Механизм A_E а) $(CH_3)_2CBrCH_2Br$ и $(CH_3)_2C(OH)CH_2Br$; б) $(CH_3)_2CBrCH_2Br$ и $(CH_3)_2C(OCH_3)CH_2Br$.

82. в) Cl—Br.

84. $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{(HCl)\ H^+} CH_3CH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}\overset{+}{C}H{-}CH_3 \xrightarrow{Cl^-}$ перегруппировка

$\rightarrow CH_3CH_2C(CH_3)_2CHClCH_3$

$\rightarrow CH_3CH_2{-}\overset{+}{C}(H_3C){-}CHCH_3 \rightarrow CH_3CH_2{-}CCl(H_3C){-}CHCH_3$

99. б) $CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH_3 \xrightarrow[R_2O_2]{HBr} CH_2Br{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_3$ (далее по реакции Вюрца)

101. Например: $(CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} (CH_3)_3C^+ \xrightarrow{CH_2=CH_2} (CH_3)_3C{-}\overset{+}{C}H_2{-}CH_2 \xrightarrow{Cl^-}$

$\rightarrow (CH_3)_3CCH_2CH_2Cl$

105. *транс*-2-Пентен.

106. При восстановлении $LiAlH_4$ получится *транс*-2-бутен, а H_2 (катализатор) — *цис*-2-бутен.

132. Механизм реакции:

$CH_3C(CH_3)_2CH_2C{\equiv}C{-}H \xrightarrow{\overline{OH}} CH_3C(CH_3)_2CH_2C{\equiv}\bar{C} \xrightarrow{HOCl}$

$\rightarrow CH_3C(CH_3)_2CH_2C{\equiv}CCl + \overline{OH}$

145. Возможно несколько способов, например:

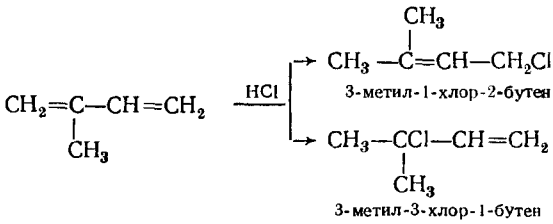
а) $2CH{\equiv}CH \xrightarrow[Cu_2Cl_2]{} HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[Pd]{3H_2} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$

б) $CH{\equiv}CH \xrightarrow[Pd]{H_2} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3{-}CH_2Br \xrightarrow{2Na} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$

$CH{\equiv}CH \xrightarrow{Na} HC{\equiv}CNa \xrightarrow{CH_3CH_2Br} HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[Pd]{2H_2} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$

165. $CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_2OH \xrightarrow{HCl} CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_2Cl \xrightarrow[h\nu]{Cl_2}$

$\rightarrow CH_3{-}CCl(CH_3){-}CH_2{-}CH_2Cl \xrightarrow[470^\circ C]{\text{натронная известь}} CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2 + 2HCl$



173. $CH_3-C(=O)-CH_3 + H_2 + O=C(-CH_3)-CH_3 \xrightarrow{\text{(действие Mg/Hg)}}$

$\rightarrow CH_3-C(CH_3)(OH)-C(CH_3)(OH)-CH_3 \xrightarrow[Al_2O_3]{-2H_2O} CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$

$n\,CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2 \rightarrow \cdots -CH_2-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_2-CH_2-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_2- \cdots$

178. 1,3-Пентадиен (пиперилен) $CH_3CH=CH-CH=CH_2$.
179. 2,3-Диметил-1,3-бутадиен $CH_2=CCH_3CH_3C=CH_2$.
180. 2,5-Диметил-2,4-гексадиен $(CH_3)_2C=CHCH=C(CH_3)_2$
197. Необходимо сравнить ΔH реакций:

1) $C_2H_5I + HI \rightarrow C_2H_6 + I_2$ $\Delta H_{C-I} + \Delta H_{H-I} < \Delta H_{C-H} + \Delta H_{I-I}$
реакция экзотермична

2) $C_2H_5Cl + HCl \rightarrow C_2H_6 + Cl_2$ $\Delta H_{C-Cl} + \Delta H_{H-Cl} > \Delta H_{C-H} + \Delta H_{Cl-Cl}$
реакция эндотермична, поэтому она не имеет места

211. а) Возможно несколько способов:

1) $CH\equiv CH \xrightarrow[Hg^{2+};\ H_2SO_4]{H_2O} CH_3-CHO$

$HC\equiv CMgI + OHC-CH_3 \xrightarrow[\text{(абс. эфир)}]{} HC\equiv C-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow[Pd]{2H_2}$

$\rightarrow CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow[(NaBr + H_2SO_4)]{HBr} CH_3-CH_2-CHBr-CH_3$

2) $HC\equiv CH \rightarrow CH_2=CH-C\equiv CH \rightarrow CH_2=CH-CO-CH_3 \rightarrow$

$\rightarrow CH_3-CH_2-CO-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-CHOH-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-CHBr-CH_3$

220. а) Преимущественно 3-метил-1-этоксипентан по S_N2;
б) будет преобладать реакция элиминирования $E1$; 4,4-диметил-3-этил-2-гексен.
225. По S_N1 через аллильный карбкатион

$CH_3\overset{+}{C}H=CH=CH_2 \xrightarrow{\bar{O}H} CH_3CHOHCH=CH_2$ и $CH_3CH=CHCH_2OH$

231. $CH_3CH_2CBr(CH_3)_2$; I — $CH_3CH_2C(OH)(CH_3)_2$; II — $CH_3CH=C(CH_3)_2$; III — $CH_3CH_2C(CH_3)=CH_2$.

256. а) $CH_3-CH=CH_2-$ $\xrightarrow{HBr}$ $CH_3-CHBr-CH_3$

$\xrightarrow[(H^+)]{H_2O}$ $CH_3-CHOH-CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3-CO-CH_3$

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}Br + Mg \xrightarrow[\text{(абс. эфир)}]{} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}MgBr \xrightarrow[\text{(абс. эфир)}]{CH_3-CO-CH_3}$$

$$\rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-OMgBr \xrightarrow{H_2O;\ HCl} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 + MgBrCl$$

2,3-диметил-2-бутанол

257. $CH_3-CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3-CHO$

$$CH_3-CH_2Br + Mg \xrightarrow[\text{(абс. эфир)}]{} CH_3-CH_2MgBr \xrightarrow{CH_3-CHO}$$

$$\rightarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OMgBr}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{H_2O;\ HCl} CH_3-CH_2-CHOH-CH_3 \xrightarrow{[O]}$$

$$\rightarrow CH_3-CH_2-CO-CH_3 \xrightarrow[\text{(абс. эфир)}]{CH_3-CH_2MgBr} CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle OMgBr}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{H_2O;\ HCl}$$

$$\longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}OH-CH_2-CH_3$$

3-метил-3-пентанол

265. Активность спиртов в реакциях нуклеофильного замещения меньше, чем галогеналкилов, так как $\delta+$ на α-углеродном атоме в спиртах меньше, чем в галогеналкилах. Реакция HI с 1-пропанолом и 1-хлорпропаном будет проходить по S_N2.

271. а) Возможно несколько способов:

1) $HC\equiv CH \xrightarrow[Pd]{H_2} CH_2=CH_2-$ $\xrightarrow[Ag]{O_2}$ CH_2-CH_2 (O) $\xrightarrow{HBr}$ CH_3-CH_2Br

$$CH_3-CH_2Br + Mg \xrightarrow[\text{(абс. эфир)}]{} CH_3-CH_2MgBr \xrightarrow[\text{(абс. эфир)}]{CH_2-CH_2\ (O)}$$

$\rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$

1-бутанол

2) $HC\equiv CH \rightarrow CH_3-CHO \rightarrow CH_3-CH=CH-CHO \rightarrow$

$\rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CHO \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$

в) Возможно несколько способов:

1) $HC\equiv CH \rightarrow CH_2=CH_2 \xrightarrow{CO;\ H_2} CH_3-CH_2-CHO \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2OH$

2) $HC\equiv CH \xrightarrow[\text{катализатор}]{CH_2O} HC\equiv C-CH_2OH \xrightarrow[Pt]{2H_2} CH_3-CH_2-CH_2OH$

272. б) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2Br \rightarrow$

$\rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2MgBr \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2OH$

276. $(CH_3)_2CHCH_2OH \rightarrow (CH_3)_2CHCH_2\overset{+}{O}H_2 \rightarrow (CH_3)_2\overset{+}{C}HCH_2 \rightarrow (CH_3)_3C^+ \rightarrow$

$\rightarrow (CH_3)_3CCl$

284. $HC\equiv CH \xrightarrow{CH_3MgBr} HC\equiv CMgBr \xrightarrow{CH_2O} HC\equiv C-CH_2OMgBr \xrightarrow{H_2O;\ HCl}$

$\rightarrow HC\equiv C-CH_2OH$

286. См. ответ на задачу 225.

294. $HOCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2OH \xrightarrow[\text{или } H_2SO_4]{Al_2O_3} CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2 + 2H_2O$

$t \downarrow H_3PO_4$

$H_3C-\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\ \diagup}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{CH_2}} + H_2O$

295. $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3-CHOH-CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3-CO-CH_3$

$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CO}} + H_2 + \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{OC}}-CH_3 \xrightarrow{Mg/Hg} CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 \xrightarrow{30\%\ H_2SO_4}$

$\rightarrow CH_3-CO-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 + H_2O$

297. $\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{\underset{\displaystyle CHOH}{\underset{|}{\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{}}}}}} + \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{COOH}} \xrightarrow{150^\circ C} CH_2=CH-CH_2OH + 2H_2O + 2CO_2$

$CH_2=CH-CH_2OH + R-COOH \rightarrow CH_2=CH-CH_2OCOR + H_2O$

$n\left(\underset{\displaystyle CH_2OCOR}{\underset{|}{CH_2=CH}}\right) \rightarrow \cdots -CH_2-\underset{\displaystyle CH_2OCOR}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2OCOR}{\underset{|}{CH}}- \cdots$

На основе эфиров двухосновных кислот получают прозрачные синтетические смолы и пластические материалы.

298. б) $CaC_2 \rightarrow HC{\equiv}CH \rightarrow CH_3{-}CHO \rightarrow CH_3{-}CH_2OH \rightarrow CH_3{-}CH_2Br \rightarrow$

$\rightarrow CH_3{-}CH_2MgBr \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_3 \rightarrow$

$\rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CHBr{-}CH_3$ (или $\rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$) — магнийорганический синтез →

$\rightarrow CH_3{-}CH_2{-}C(OH)(CH_3){-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_3$

3,4-диметил-3-гексанол

307. 2-Метил-1-бутанол $CH_3CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)CH_2OH$.

323. а) Бромистый этил + *трет*-бутилат натрия. При получении из этилата натрия и *трет*-бромистого бутила будет проходить полностью элиминирование *трет*-бромистого бутила в метилпропен под воздействием этилата натрия как сильного основания.

328. $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \rightarrow$

$\rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}O{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_3$

2-*втор*-бутоксибутан

339. $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OCH_2CH_3$, 3-метил-1-этоксибутан.

344.

$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OSO_3H$

- $\xrightarrow{NaOH}$ $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OSO_3Na \rightarrow$ $\xrightarrow[\text{р-р}]{\text{води.}}$ $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH + Na_2SO_4$
- $\xrightarrow[140^\circ C]{C_2H_5OH}$ $CH_3{-}(CH_2)_3{-}O{-}CH_2{-}CH_3 + H_2SO_4$
- $\xrightarrow{H_2O}$ $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH + H_2SO_4$
- $\xrightarrow[\text{выше } 160^\circ C]{}$ $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + H_2SO_4$

363. В молекуле акрилового альдегида увеличивается поляризация за счет влияния двойной связи.

382. а) $CH_3{-}CH_2{-}COOC_2H_5 + CH_3MgI \rightarrow$

$\rightarrow CH_3{-}CH_2{-}C(OMgI)(OC_2H_5){-}CH_3 \xrightarrow{\text{гидролиз}} CH_3{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$

б) $CH_3{-}CH(CH_3){-}COCl + CH_3MgI \rightarrow CH_3{-}CH(CH_3){-}C(Cl)(CH_3){-}OMgI \xrightarrow{\text{гидролиз}}$

$\rightarrow CH_3{-}CH(CH_3){-}CO{-}CH_3$

в) $CH_3-C\equiv N + CH_3MgI \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=N-MgI \xrightarrow{H_2O}$

$\rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=NH \xrightarrow{H_2O} CH_3-CO-CH_3 + NH_3$

391. См. ответ на задачу № 295.

392. а) Главным образом бутаналь; б) изопропилэтилкетон.

401. 1. $HC\equiv CH \rightarrow CH_3-CHO \rightarrow CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Ca \rightarrow$

$\rightarrow CH_3-CO-CH_3$

2. а) $HC\equiv CH \rightarrow HC\equiv C-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-CO-CH=CH_2 \rightarrow$

$\rightarrow CH_3-CO-CH_2-CH_3$

б) $CH_3-CHO \rightarrow CH_3-CH_2OH \rightarrow CH_3-CH_2Br \rightarrow CH_3-CH_2MgBr \rightarrow$

$\rightarrow CH_3-CHOH-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CO-CH_2-CH_3$

402. а) $CH_3-CH_2-CH_2-CHO \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH \rightarrow$

$\rightarrow CH_3-CH_2-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CHOH-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-CO-CH_3$

б) $CH_3-CH_2-CH_2-CHO \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CHCl_2 \rightarrow CH_3-CH_2-C\equiv CH \rightarrow$

$\rightarrow CH_3-CH_2-CO-CH_3$

405. а) $2CH_3CHO \rightarrow CH_3CHOHCH_2CHO \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CHOHCH_2CH_2OH$

$\downarrow$

$\rightarrow CH_3CH=CHCHO \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CH=CHCH_2OH$

$\downarrow HCl$

$CH_3CHClCH_2CHO$

б) $2CH_3CH_2CH_2CHO \rightarrow CH_3CH_2CH_2CHOH\underset{\displaystyle CHO}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3 \xrightarrow[\text{Кижнера}]{\text{реакция}}$

$\rightarrow CH_3CH_2CH_2CHOH\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COCH(CH_3)CH_2CH_3$

413. а) $CH_3-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2Br \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2OH \rightarrow$

$\rightarrow CH_3-CH_2-CHO$

б) $CH_3-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} \rightarrow CH_3-CH_2-CHO$

414. При действии катализатора основного характера отщепление протона идет главным образом от метильной группы, а не от метиленовой, у которой электронная плотность выше из-за влияния метильной группы. Главным продуктом реакции будет 5-гидрокси-5-метил-3-гептанон. Образование 4-гидрокси-3,4-диметил-2-гексанона не исключено.

427. $CH_3CH_2-COOC_2H_5 + CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3CH_2-CO-CH_2-CO-CH_3 \rightleftarrows$

$\rightleftarrows CH_3CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=CH-CO-CH_3 \quad \left[CH_3CH_2-CO-CH=\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-CH_3 \right]$

430. а) $HC{\equiv}CH \rightarrow CH_3{-}CHO \rightarrow CH_3{-}COOCH_2{-}CH_3$

б) $CH_3{-}COOC_2H_5 + CH_3{-}CO{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 + C_2H_5OH$

Получение ацетона из ацетилена см. задачу № 401.

436. 3-метил-2-пентанол $CH_3CH_2CHCH_3CHOHCH_3$.

438. Этилацеталь уксусного альдегида.

475. $(CH_3)_3CCOOH < (CH_3)_2CHCOOH < CH_3COOH < HCOOH$

479. $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{[O]} 2CH_3{-}COOH$

а) $2CH_3{-}COOH + Ca(OH)_2 \rightarrow (CH_3{-}COO)_2Ca \xrightarrow[\text{нагревание}]{}$

$\rightarrow CH_3{-}CO{-}CH_3$

$CH_3{-}COOH + NH_3 \rightarrow CH_3{-}COONH_4 \xrightarrow[\text{нагревание}]{} CH_3{-}CONH_2$

б) С водным раствором щелочи кислота образует соль, которая при электролизе распадается на радикалы:

$$CH_3{-}COONa \rightarrow CH_3{-}COO^- + Na^+$$

$$CH_3{-}COO^- - e^- \rightarrow CH_3{-}COO^{\bullet}$$

$$CH_3{-}CO{-}O^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + CO_2$$

$$2CH_3^{\bullet} \rightarrow CH_3{-}CH_3$$

При нагревании натриевой соли этой кислоты с натронной известью будет образовываться метан.

482. $CH_3{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_3 \rightarrow$

$\rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CHCl{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HMgCl \rightarrow$

$\rightarrow CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H{-}COOMgCl \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H{-}COOH \rightarrow$

$\rightarrow CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H{-}COONH_4 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H{-}CONH_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H{-}NH_2$

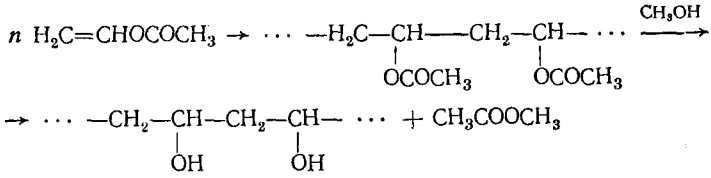
485. См. ответ на задачу 430.

486. $CH_3OH \rightarrow CH_3Cl \rightarrow CH_3CN \rightarrow CH_3COOH \rightarrow CH_3COONH_4 \rightarrow CH_3CONH_2$

490. Хлористый пропионил > пропионовый ангидрид > пропионовая кислота > метилпропионат > амид пропионовой кислоты.

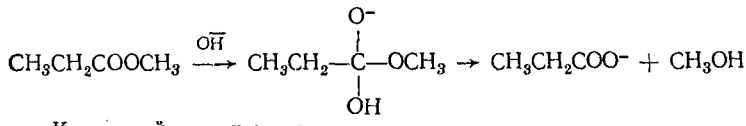
491. При гидролизе хлористого бутила и хлористого бутирила будет происходить нуклеофильная атака $\overline{OH}$ на углеродный атом, имеющий частичный положительный заряд $\delta+$; в хлористом бутириле заряд на карбонильном углероде больше, чем на α-углеродном атоме в хлористом бутиле, поэтому хлористый бутирил в реакции гидролиза активнее. Кроме того, необходимо учитывать, что атака гидрокси-аниона на атом углерода плоской ацильной группы протекает с образованием относительно пространственно незатрудненного переходного состояния с тетраэдрическим атомом углерода, тогда как в хлористом бутиле нуклеофильная атака $\overline{OH}$ происходит на тетраэдрический атом углерода и требует образования пространственно затрудненного переходного состояния с пятивалентным атомом углерода.

494. $HC{\equiv}CH \rightarrow H_2C{=}CHOCOCH_3$

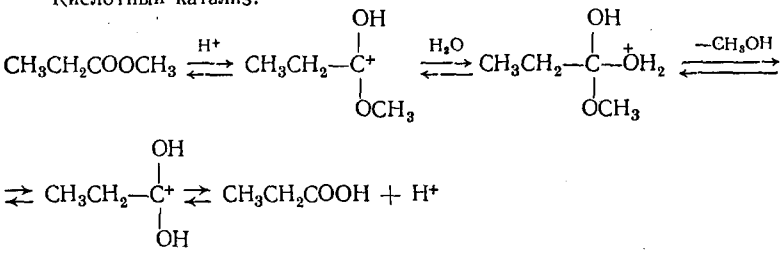


Поливиниловый спирт применяется в качестве водорастворимого покрытия и как исходный продукт для получения других водорастворимых полимеров.

495. Щелочной катализ:

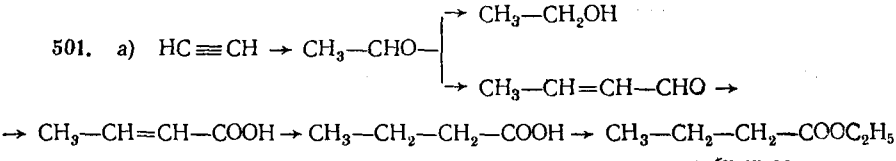


Кислотный катализ:



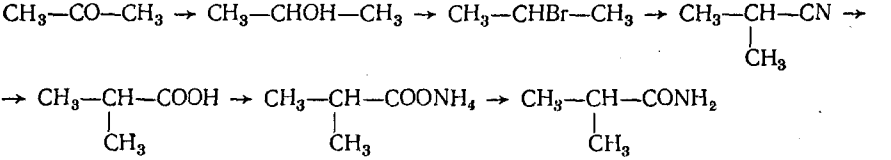
В условиях щелочного катализа реакция практически необратима.

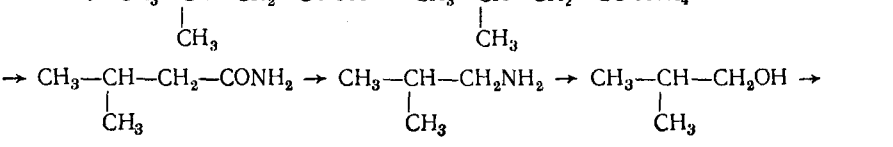
496. Этил-2,2-диметилбутаноат > этилизобутират > этилбутират > этилформиат.

501. а) 

этилбутаноат

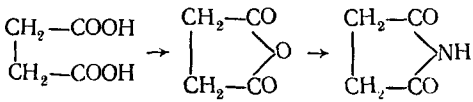
б) Получение из ацетилена $CH_3-CO-CH_3$ см. в задаче 401. Далее



508. 

512. $HOOC-CH_2-COOH \rightarrow CH_2(COOC_2H_5)_2 \rightarrow CH(COOC_2H_5)_2Na \rightarrow$

$\rightarrow (H_5C_2OOC)_2CH-CH(COOC_2H_5)_2 \rightarrow (HOOC)_2CH-CH(COOH)_2 \rightarrow$

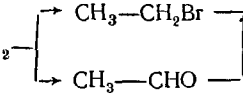
$\rightarrow$  $\rightarrow$

518. Этиловый эфир 3-хлорпропановой кислоты $CH_2ClCH_2COOC_2H_5$.

530. Сила кислоты растет с увеличением $-I$-эффекта заместителя X:

X	OH	Br	CN
$K \cdot 10^{-7}$	4,68	8,32	12,6

532. Метилмалоновая кислота $HOOCCH(CH_3)COOH$.

546. $CH_2=CH_2 \rightarrow$  $\rightarrow CH_3-CH_2-CHOH-CH_3 \rightarrow$

$\rightarrow CH_3-CH_2-CHBr-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle ONO}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

549. а) $HC\equiv CH \rightarrow HC\equiv CNa \xrightarrow{CH_3Br} HC\equiv C-CH_3 \xrightarrow[Pd]{H_2}$

$\rightarrow H_2C=CH-CH_3 \xrightarrow{HBr} CH_3-CHBr-CH_3 \xrightarrow[ДМФА]{NaNO_2} CH_3-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

(ДМФА — диметилформамид)

553. $CH_3-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 + OHC-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle NO_2}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{6[H]}$

$\rightarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle NH_2}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + 2H_2O$

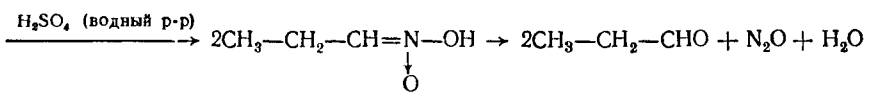
3-амино-3-метил-2-пентанол

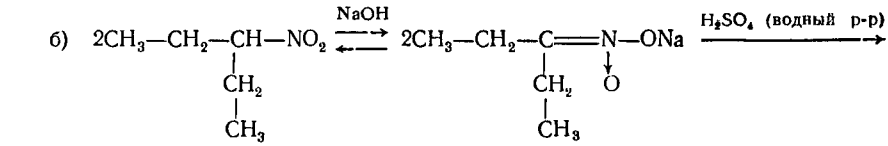
554. $CH_3-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + OHC-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 \xrightarrow[H_3PO_4]{-H_2O}$

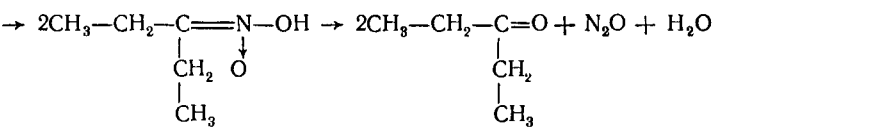
$\rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH=CH-CH_3$

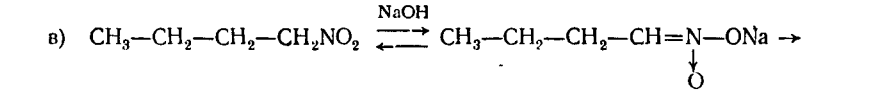
4-метил-4-нитро-2-пентен

557. а) $2CH_3-CH_2-CH_2-NO_2 \underset{\leftarrow}{\overset{NaOH}{\rightarrow}} 2CH_3-CH_2-CH=\underset{\displaystyle O}{\underset{\downarrow}{NONa}} \rightarrow$

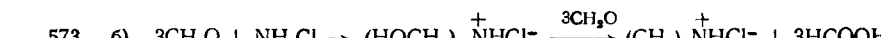


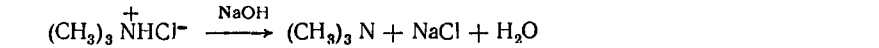
б)


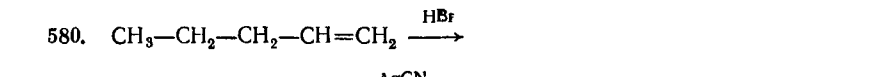


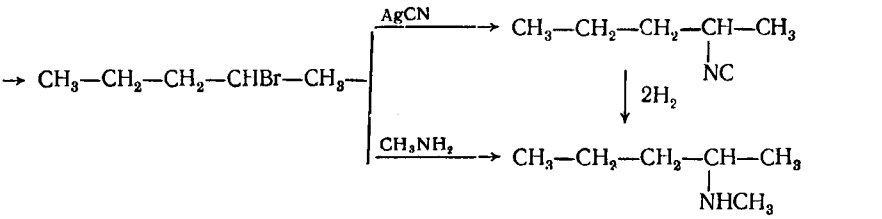
в)


563. $CH_3CH_2CH_2C(ONO)(CH_3)_2$.

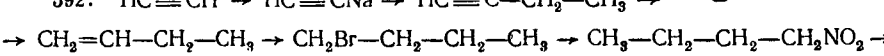
573. б)




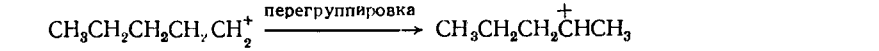
580.




N-метил-1-метил-бутиламин

592.


593. а) 1-Пентанол, 2-пентанол, 2-пентен, 1-пентен, 1-хлорпентан, 2-хлорпентан; общими для всех этих продуктов будут карбониевые ионы:



б) *трет*-Пентиловый спирт, *трет*-хлористый пентил, 2-метил-1-пентен, 2-метил-2-пентен

601. $C_2H_5I + (C_2H_5)_3N \rightarrow [(C_2H_5)_4N]^+ I^- \rightarrow [(C_2H_5)_4N]^+ OH^- \rightarrow$

$\rightarrow (C_2H_5)_3N + CH_2{=}CH_2 + H_2O$

604. 3-Метил-3-пентанамин.

626. а) $CH_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{HOCl} CH_3{-}CHOH{-}CH_2Cl \xrightarrow{KCN}$

$\rightarrow CH_3{-}CHOH{-}CH_2{-}CN \xrightarrow[H^+]{2H_2O} CH_3{-}CHOH{-}CH_2{-}COOH$

в) $CH_3{-}CH_2{-}COOH \rightarrow (CH_3{-}CH_2{-}COO)_2Ca \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow$

$\rightarrow CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_2}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CN \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_2}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}COOH$

2-гидрокси-2-этилбутановая кислота

г) $CH_3{-}CH_2{-}COCl \xrightarrow{KCN} CH_3{-}CH_2{-}CO{-}CN \xrightarrow[(H^+)]{H_2O}$

$\rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CO{-}COOH \xrightarrow{[H]} CH_3{-}CH_2{-}CHOH{-}COOH$

α-гидроксимасляная кислота

631. $CH_3{-}CH_2OH \rightarrow CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_2Br{-}CH_2Br \rightarrow NC{-}CH_2{-}CH_2{-}CN \rightarrow$

$\rightarrow HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH \rightarrow HOOC{-}CHBr{-}CH_2{-}COOH \rightarrow$

$\rightarrow HOOC{-}CHOH{-}CH_2{-}COOH$

632. $CH_3{-}CH{=}CH_2 \rightarrow CH_3{-}CHOH{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CO{-}CH_3 \rightarrow$

$\rightarrow \underset{\displaystyle CH_2Cl}{\overset{\displaystyle CH_2Cl}{\overset{|}{\underset{|}{CO}}}} \rightarrow \underset{\displaystyle CH_2Cl}{\overset{\displaystyle CH_2Cl}{\overset{|}{\underset{|}{HO{-}C{-}CN}}}} \rightarrow \underset{\displaystyle CH_2Cl}{\overset{\displaystyle CH_2Cl}{\overset{|}{\underset{|}{HO{-}C{-}COOH}}}} \rightarrow \underset{\displaystyle CH_2CN}{\overset{\displaystyle CH_2CN}{\overset{|}{\underset{|}{HOC{-}COOH}}}} \rightarrow \underset{\displaystyle CH_2{-}COOH}{\overset{\displaystyle CH_2{-}COOH}{\overset{|}{\underset{|}{HOC{-}COOH}}}}$

635. $CH_2{=}CH_2 \rightarrow \underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle CH_2{-}CH_2}{\diagdown\!\!\diagup}} \rightarrow HOCH_2{-}CH_2OH \rightarrow OHC{-}CHO \rightarrow$

$\rightarrow NC{-}CHOH{-}CHOH{-}CN \rightarrow HOOC{-}CHOH{-}CHOH{-}COOH$

642. $(CH_3)_2\overset{*}{C}HCHOHCH_2COOH$.

643. $CH_3CH_2\overset{*}{C}HOHCOOH$.

658. Возможно несколько способов:

а) $CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2OH \rightarrow CH_3{-}CHO \rightarrow CH_3{-}CHOH{-}CN \rightarrow$

$\rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{|}{CH}}{-}COOH$

б) $CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2Cl \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CN \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}COOH \rightarrow$

$\rightarrow CH_3{-}CHBr{-}COOH \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{|}{CH}}{-}COOH$

659. $HC\equiv CH \rightarrow CH_2=CH-CN \rightarrow H_2NCH_2-CH_2-CN \rightarrow$

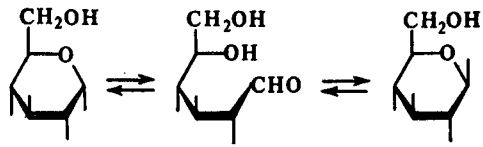
$$\rightarrow H_2N-CH_2-CH_2-COOH \begin{cases} \xrightarrow{NaOH} H_2NCH_2-CH_2-COONa \\ \xrightarrow{HCl} Cl^-H_3N^+-CH_2-CH_2-COOH \\ \xrightarrow{PCl_5} Cl^-H_3N^+-CH_2-CH_2-COCl \end{cases}$$

660. $CH_2=CH-COOH \xrightarrow{HCN} NC-CH_2-CH_2-COOH \xrightarrow{[H]}$

$$\rightarrow H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-COOH \xrightarrow[\text{нагревание}]{} CH_2-CH_2-CH_2-CO$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad NH$$

бутиролактам

716.



α – D – глюкопираноза **β – D – глюкопираноза**

В водных растворах α- и β-формы взаимно переходят друг в друга через открытую форму до установления равновесия.

729. Фруктоза.

730. Арабиноза.

731. Галактоза.

759. Один из возможных способов:

б) $CH_3-CH_2-CH_2OH \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2Br \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CN \rightarrow$

$\rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2NH_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH \rightarrow$

$\rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2ONa \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_3$

765. г) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CHBr}} \rightarrow$

$\rightarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CN \rightarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2NH_2$

2,3-диметилпентиламин

766. а) $CaC_2 \rightarrow HC\equiv CH \rightarrow CH_2=CH_2 \rightarrow CH_3-CH_2Br \rightarrow$

$$\rightarrow CH_3-CH_2MgBr \xrightarrow{CH_2-CH_2 \text{ (O)}} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-COOH \rightarrow$$

$\rightarrow CH_3-CH_2-CH_2COOC_2H_5$

е) $CH\equiv CH \rightarrow CH_3—CHO \rightarrow CH_3—COOH \rightarrow CH_3—CO—CH_3 \rightarrow (CH_3)_3COH$

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} CH_3OH \rightarrow CH_3I \rightarrow CH_3MgI$$

ж) $CH_3—CO—CH_3 \rightarrow CH_3—CHOH—CH_3 \rightarrow CH_3—CHBr—CH_3 \rightarrow$

$$\rightarrow (CH_3)_2CHMgBr \xrightarrow{\overset{CH_2—CH_2}{\diagdown O \diagup}} \underset{\displaystyle CH_3}{CH_3—CH}—CH_2—CH_2OH \rightarrow \underset{\displaystyle CH_3}{CH_3—CH}—CH_2—CHO$$

768. а) $CH_3—CH_2—CHO \rightarrow CH_3—CH_2—CHOH—CH_3 \rightarrow CH_3—CH=CH—CH_3$

б) $CH_3—CH_2—CHO \rightarrow CH_3—CH_2—CHCl_2 \rightarrow CH_3—C\equiv CH \rightarrow$

$$\rightarrow CH_3—CO—CH_3 \rightarrow \underset{\displaystyle CH_3}{CH_3—COH}—CH_2—CH_3 \rightarrow \underset{\displaystyle CH_3}{CH_3—C}=CH—CH_3$$

774. Механизм S_N1:

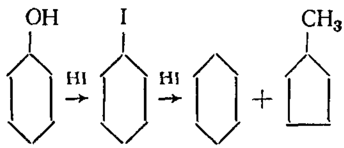
$$CH_3CH_2C(CH_3)_2Cl \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftarrows}} CH_3CH_2(CH_3)_2C^+ \xrightarrow{C\equiv O} CH_3CH_2(CH_3)_2C—\overset{+}{C}=O \xrightarrow{H_2O}$$

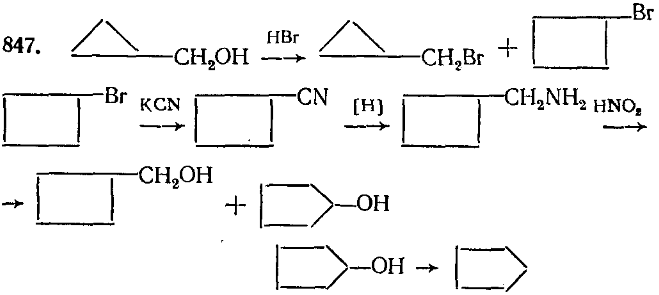
$$\rightarrow CH_3CH_2(CH_3)_2C\overset{\displaystyle O}{\overset{/\!/}{C}}—\underset{+}{O}H_2 \rightarrow CH_3CH_2(CH_3)_2CCOOH + H^+.$$

775. Реакцию (а), протекание которой по S_N2 механизму не будет сопровождаться конкурирующей реакцией элиминирования $E2$.

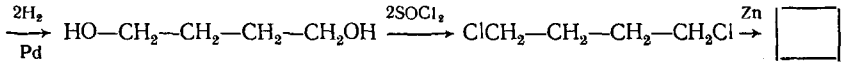
776. Фумаровая кислота → 2,3-дибромянтарная кислота → бутиндиовая кислота → малеиновая кислота.

797. в) $n\begin{pmatrix} CH=O \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{pmatrix} \rightarrow \cdots —\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\displaystyle CH_2}{|}}{CH}—O—\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\displaystyle CH_2}{|}}{CH}—O— \cdots$

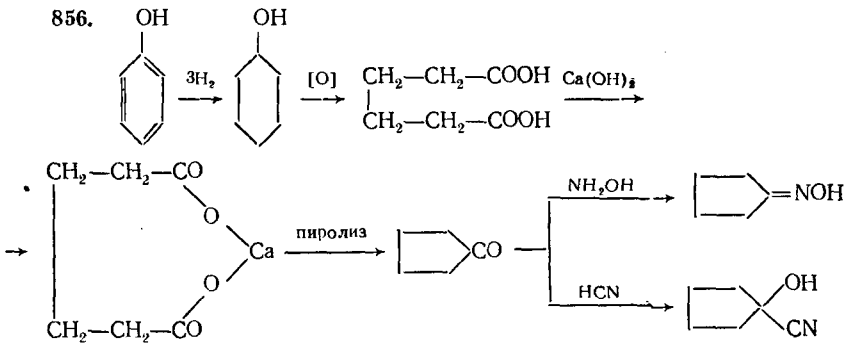
843. 

847. 

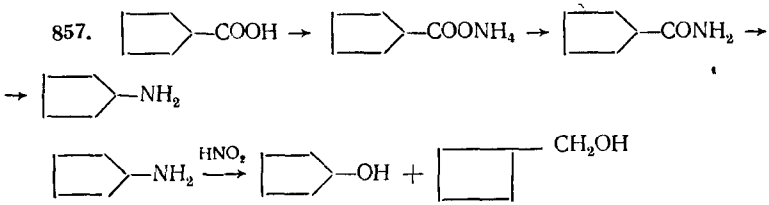
850. а) $HC\equiv CH \xrightarrow[\text{катализатор}]{2CH_2O} HOCH_2—C\equiv C—CH_2OH \rightarrow$



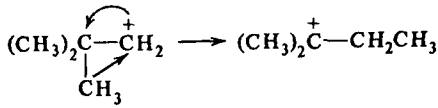
856.



857.

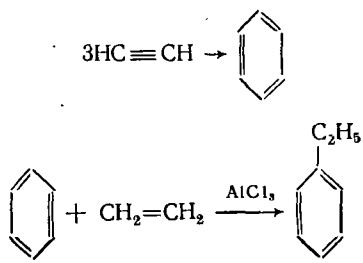


873. и) *трет*-Пентилбензол, так как в условиях реакции возможна изомеризация неопентилового карбкатиона в более устойчивый *трет*-пентилкарбкатион:



876. *трет*-Бутилбензол.

880. $HC{\equiv}CH \xrightarrow[Pd]{H_2} CH_2{=}CH_2$

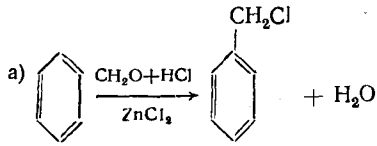


885. Этилбензол получают, как в задаче 880.

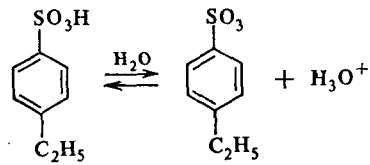
$$C_6H_5-CH_2-CH_3 \xrightarrow[-2H_2]{ZnO} C_6H_5-CH=CH_2$$

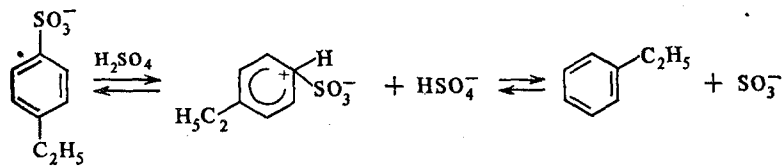
$$nC_6H_5-CH=CH_2 \rightarrow \cdots -CH(C_6H_5)-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-\cdots$$

907.

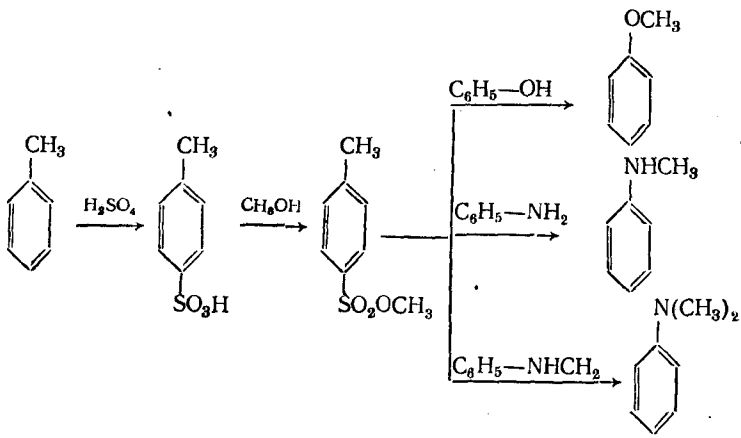


938. Механизм S_E:

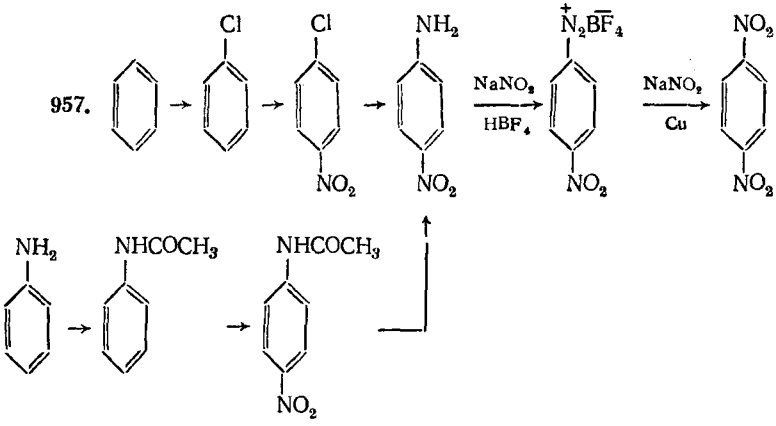




940.

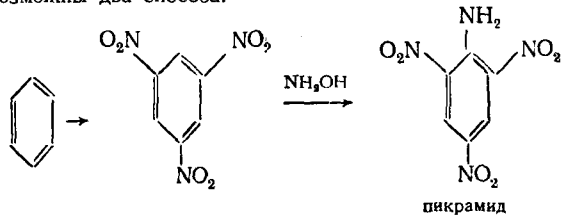


957.



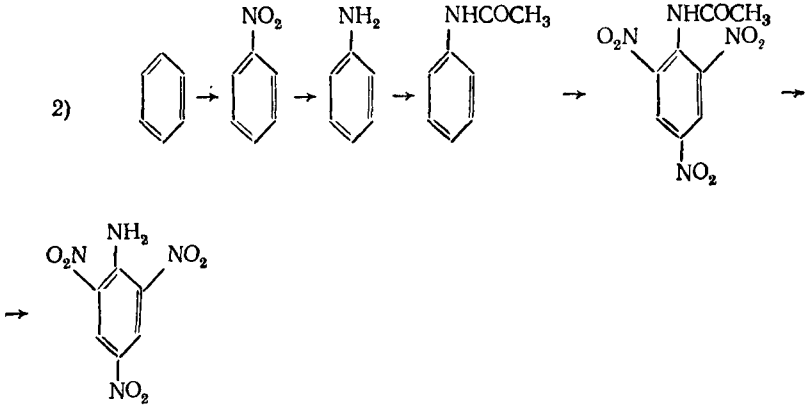
965. Возможны два способа:

в) 1)



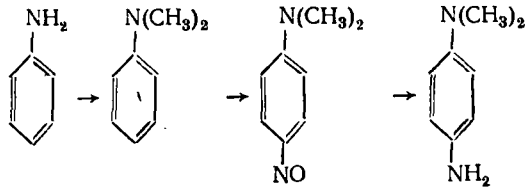
пикрамид

2)

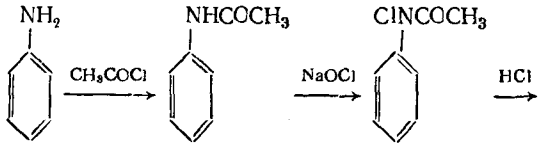


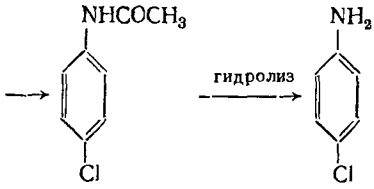
968. n-$CH_3C_6H_4CH_2NO_2$.

991. г)



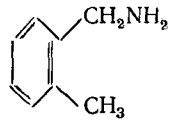
996. в)





1000. *N*-Метиланилин.

1001.

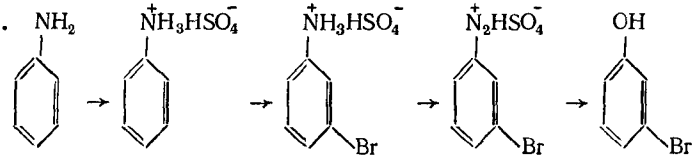


o-аминометилтолуол

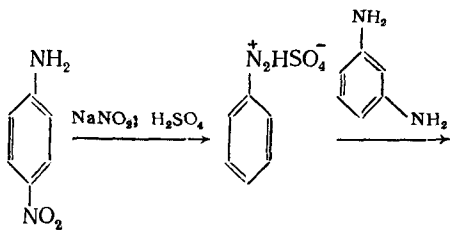
1002. *N*, *N*-Диэтиланилин.

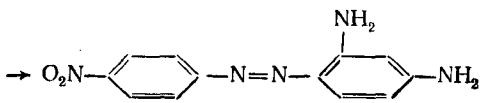
1009. Ароматические амины, основность которых сильно ослаблена имеющимися в ядре электроноакцепторными группами, в водных растворах диазотируются с трудом. В таких случаях амин растворяют в концентрированной серной кислоте и вносят твердый нитрит натрия.

1021.

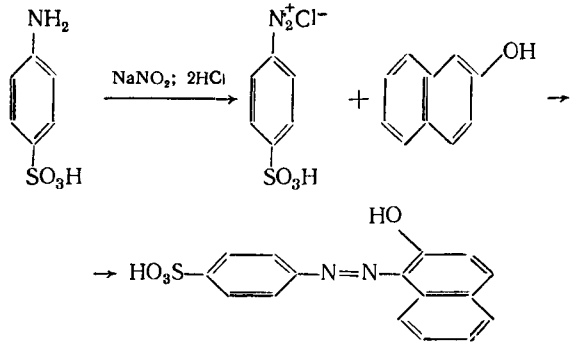


1028.

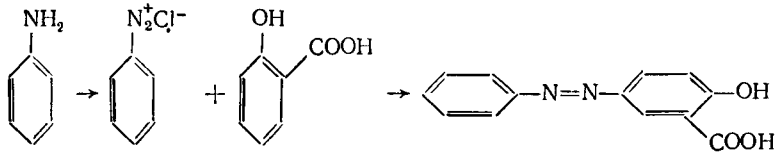




4-нитрофенилазо-2,4-диаминобензол

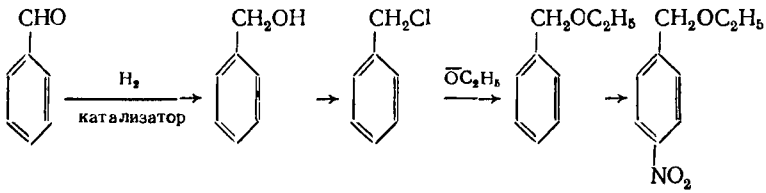


n-сульфофенилазо-2-гидроксинафталин



5-фенилазо-2-гидроксибензолкарбоновая кислота

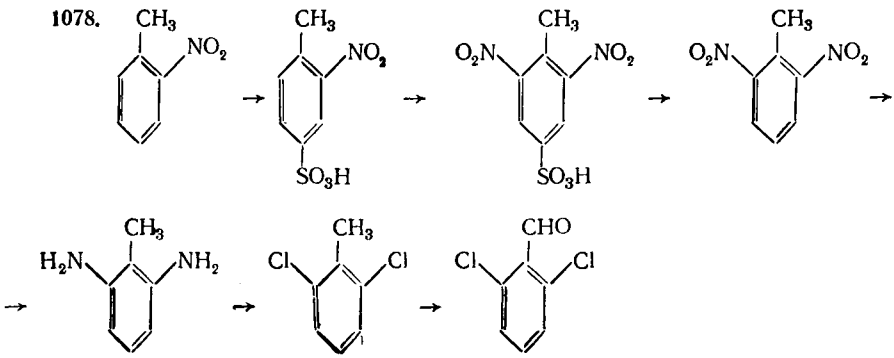
1049.



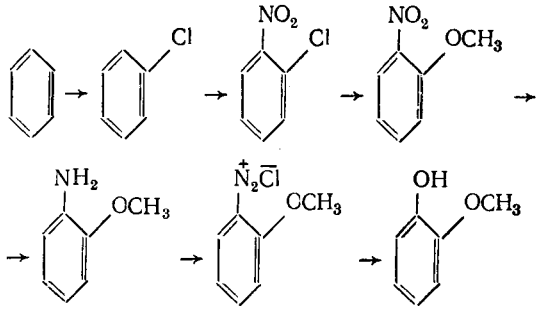
1059. Конечный продукт *n*-ацетаминофенетол (фенацетин)

1068. *м*-Крезол.

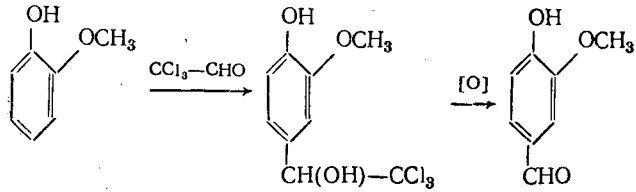
1078.



1103. Один из возможных способов получения гваякола:

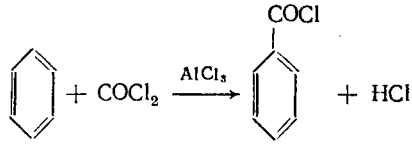


Промышленный способ получения ванилина:



1111. *n*-Этилбензальдегид.
1114. Ацетофенон.

1129. в)



1132. $C_6H_5SO_3H \rightarrow C_6H_5SO_3Na \xrightarrow[\text{сплавление}]{HCOONa} C_6H_5COOH \rightarrow$

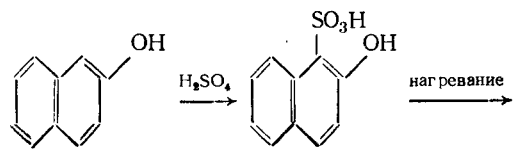
$\xrightarrow{SOCl_2} C_6H_5COCl \xrightarrow{Na_2O_2} C_6H_5COOOCOC_6H_5$

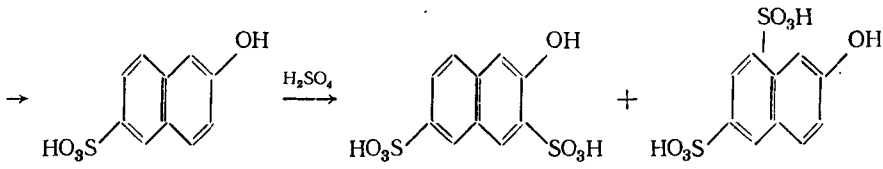
1134. Толуол → хлористый бензил + натрмалоновый эфир → бензилмалоновый эфир → 3-фенилпропановая кислота.

1142. 2,4-Дихлорфеноксиэтановая кислота применяется как гербицид. Миндальная кислота обладает асимметрическим атомом углерода; на примере 2-гидрокси-2-фенилэтановой кислоты (миндальная кислота) были изучены многие вопросы стереохимии.

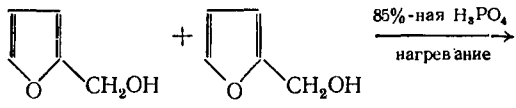
1149. $C_6H_5—\overset{*}{C}HOH—COOH$.
1150. *n*-Хлорбензоилхлорид.

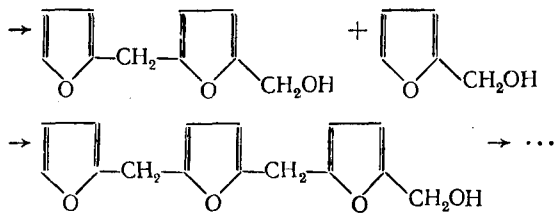
1179. к)



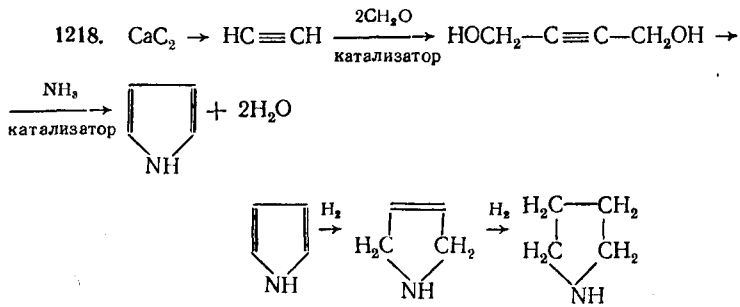


1204.

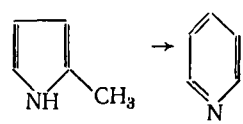




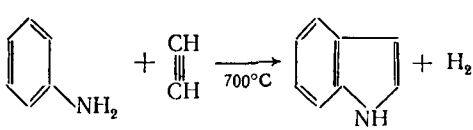
1218.



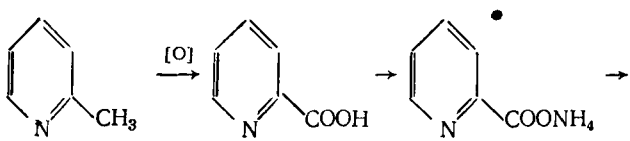
1223. В результате пиролиза 2-алкилзамещенные пиррола изомеризуются в пиридин

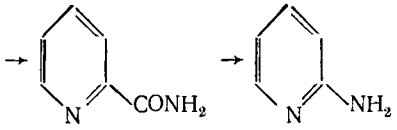


1228.

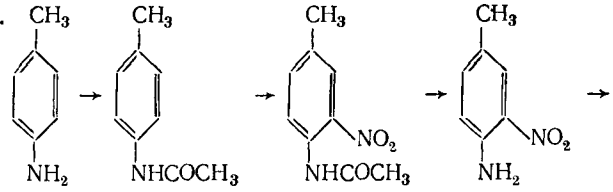


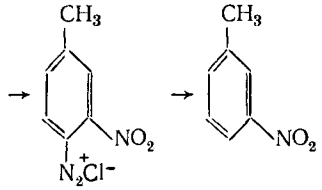
1245.

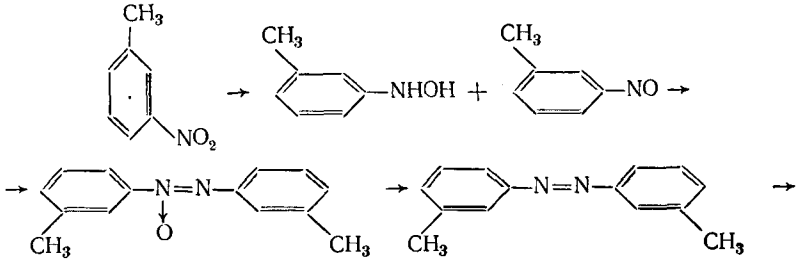




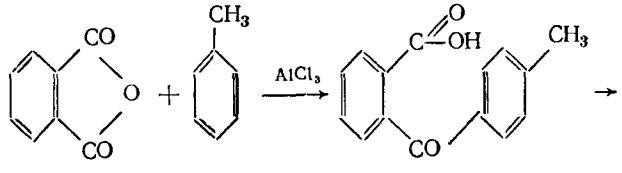
1276.

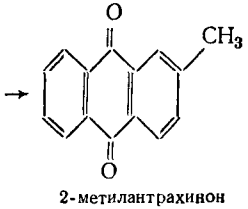






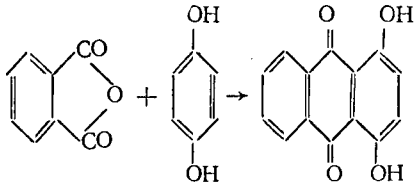
1280. б)





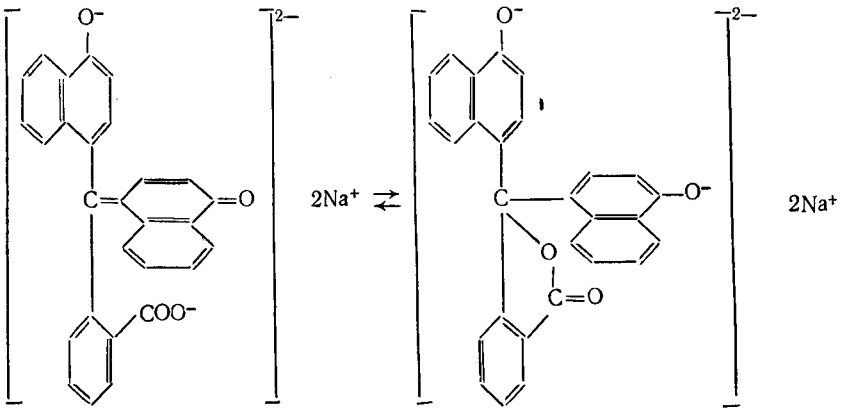
2-метилантрахинон

в)

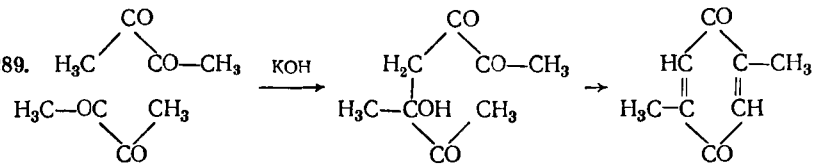


1,4-дигидроксиантрахинон

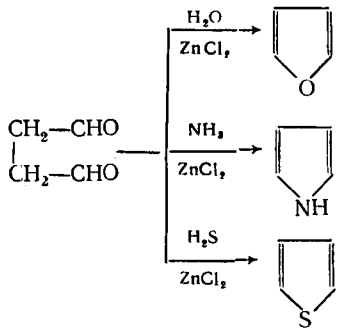
д) Фталевый ангидрид с 1-нафтолом образует 1-нафтолфталеин, который является индикатором: в основной среде он окрашен в сине-зеленый, а в кислой среде — в розово-коричневый цвет. Строение 1-нафтолфталеина:



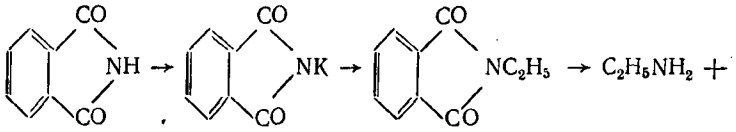
1289.



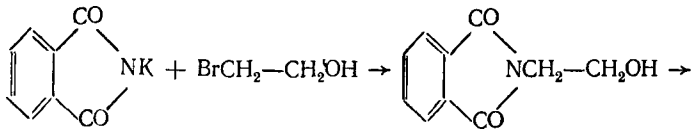
1291.



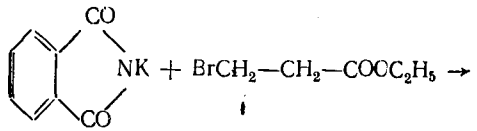
1292. Для 2-фурилметанола пентозу; для 2,4-диметилхинолина анилин, уксусный альдегид, ацетон; для 2-индолкарбоновой кислоты фенилгидразин, ацетон.

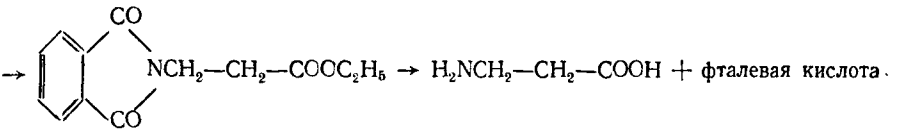
1300. а) 

+ фталевая кислота

б) 

→ $H_2NCH_2—CH_2OH$ + фталевая кислота

в) 



1332. Циклогексанамин. **1333.** Кумол. **1334.** Фенилацетилен. **1335.** а) *м*-Ксилол; б) *п*-ксилол; в) *о*-ксилол. **1336.** 2-Фенил-1-хлорэтан. **1337.** *о*- или *п*-литротолуол. **1338.** *п*-$H_3CC_6H_4CH_2NH_2$. **1339.** *м*-Толуиловый альдегид. **1340.** *п*-Бромфенилфенилметанол. **1341.** Фталевый ангидрид. **1342.** 2,3-Диметилбензолсульфокислота. **1343.** *м*-Нитробензальдегид. **1344.** Коричная кислота. **1345.** *п*-$H_3CC_6H_4COCl$. **1346.** *о*-, *м*-, *п*-Аминобензойные кислоты. **1347.** *п*-Гидроксибензолсульфокислота.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Характеристические частоты поглощения различных групп атомов в ИК-области

Соединение	Частота, $см^{-1}$	Интенсивность* ε	Примечание
		Углеводороды	
Алканы	2975—2950	с.—ср.	$\nu_{as}\,CH_3$
	2885—2860	ср.	$\nu_{s}\,CH_3$
	1470—1430	ср.	$\delta_{as}\,CH_3$
	1385—1370	с.	δ_{sCH_3}
	~1340	сл.	δ_{CH}
	1485—1445	ср.	δ_{CH_2}
	1395—1380	с.	
	1370—1365	с.	*гем*-Диметил
	1395—1385	ср.	
	~1365	с.	*трет*-Бутил
Алкены			
монозамещенные	3095—3010	ср.	$\nu_{as}\,CH_2$
	2975	ср.	$\nu_{s}\,CH_2$
	3040—3010	ср.	ν_{CH}
	1680—1620	пер.	$\nu_{C=C}$
	1420—1410	ср.	δ_{CH_2} плоские
	995—985	с.	δ_{CH} неплоские
	915—905	с.	δ_{CH_2} неплоские
дизамещенные:			
цис-	3040—3010	ср.	ν_{CH}
	1665—1635	ср.	$\nu_{C=C}$
	690	с.	δ_{CH} неплоские
транс-	3040—3010	ср.	ν_{CH}
	1675—1665	сл.	$\nu_{C=C}$
	1310—1295	ср.	δ_{CH} плоские
	970—960	с.	δ_{CH} неплоские
гем-	3095—3075	ср.	ν_{CH_2}
	~1665	ср.	$\nu_{C=C}$
	1420—1410	с.	δ_{CH_2} плоские
	895—885	с.	δ_{CH_2} неплоские

Соединение	Частота, $см^{-1}$	Интенсивность* ε	Примечание
тризамещенные	3040—3010	ср.	ν_{CH}
	~1670	ср.	$\nu_{C=C}$
	840—790	с.	δ_{CH} неплоские
тетразамещенные	1690—1670	сл.	$\nu_{C=C}$
сопряженные (диены)	1650, 1600	сл.	$\nu_{C=C}$
сопряженные с фенилом	1625	с.	$\nu_{C=C}$
сопряженные с группой C=O	1660—1580	с.	$\nu_{C=C}$
Алкины			
монозамещенные	3300	с.	ν_{CH}
	2140—2100	сл.	$\nu_{C\equiv C}$
	630	с.	δ_{CH}
дизамещенные	2260—2190	пер., сл.	$\nu_{C\equiv C}$, не проявляется при высокой симметрии
Арены	3080—3030	пер.	CH, обычно несколько полос
	~1600	пер.	Колебания ароматического кольца
	~1580	пер.	
	~1500	ср.	
	~1450	с.	
(тип замещения)**:			
пять смежных атомов H	~750	пер., с.	Неплоские деформационные колебания CH
	~700	пер., с.	
четыре смежных атома H	~750		
три смежных атома H	~780	пер., ср.	
два смежных атома	~830	пер., ср.	
один атом H	~800	пер., сл.	
Кислородсодержащие соединения			
Кетоны			
насыщенные ациклические	1725—1705	с.	$\nu_{C=O}$
насыщенные циклические:			
шестичленные и больше	1725—1705	с.	$\nu_{C=O}$
пятичленные	1750—1740	с.	$\nu_{C=O}$
четырехчленные	1775	с.	$\nu_{C=O}$
α, β-ненасыщенные		с.	
ациклические	1685—1665		$\nu_{C=O}$

Соединение	Частота, $см^{-1}$	Интенсивность* ε	Примечание
арильные	1700—1680	с.	$\nu_{C=O}$
диарильные	1670—1660	с.	$\nu_{C=O}$
α-дикетоны	1730—1710	с.	$\nu_{C=O}$
β-дикетоны (енольные)	1640—1540	с.	$\nu_{C=O}$
1,4-хиноны	1690—1660	с.	$\nu_{C=O}$
Альдегиды:	2900—2820	сл.	ν_{CH}
	2775—2700	сл.	
насыщенные алифатические	1740—1720	с.	$\nu_{C=O}$
α, β-ненасыщенные: алифатические	1705—1680	с.	$\nu_{C=O}$
ароматические	1715—1695	с.	$\nu_{C=O}$
	1670—1645	с.	Имеется полоса ν_{OH} с внутримолекулярной водородной связью
Сложные эфиры:			
насыщенные ациклические	1750—1735	с.	$\nu_{C=O}$
ацетаты	1060—1000	сл.	Колебания с участием
	1247—1236	с.	связи С—О
формиаты	1200—1180	с.	
	1161—1152	ср.	
пропионаты и высшие эфиры	1200—1163	с.	
Карбоновые кислоты.			
насыщенные алифатические	3550—3500	ср.	ν_{OH}, свободная группа OH
	3300—2500	сл.	ν_{OH}, связанная группа OH
	1760	с.	$\nu_{C=O}$
α, β-ненасыщенные алифатические	1715—1690	сл.	$\nu_{C=O}$
	3500—2500	сл.	ν_{OH}
ароматические	1700—1680	с.	$\nu_{C=O}$
	955—890	пер.	Широкая полоса δ_{OH}

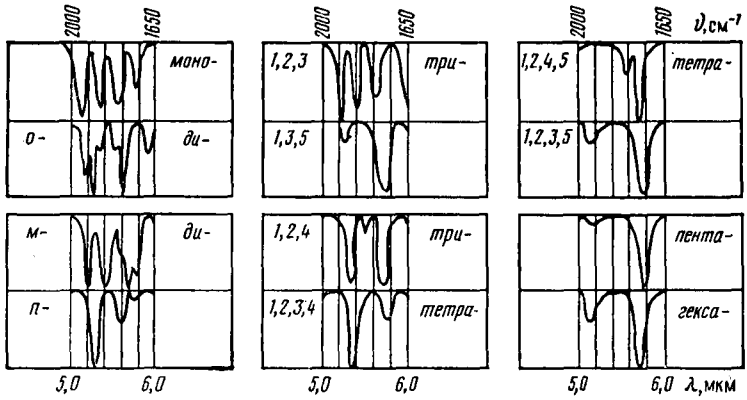
Соединение	Частота, $см^{-1}$	Интенсивность* ε	Примечание
Ангидриды кислот:			
насыщенные (открытая цепь)	1850—1800	с.	$\nu_{C=O}$
	1790—1740	с.	
	1170—1050	с.	δ_{C-O}
Галогенангидриды:	1820—1785	с.	$\nu_{C=O}$
ароматические	1750—1720	ср.	$\nu_{C=O}$
Спирты и фенолы	3670—3590	пер.	ν_{OH}, свободная (узкая полоса)
димеры	3550—3450	пер.	ν_{OH}, связанная (узкая полоса). Интенсивность уменьшается с разбавлением растворов
полиассоциаты	3400—3200	с.	ν_{OH}, широкая полоса
	1050	с.	ν_{C-O}
первичные	1350—1260	с.	
	1100	с.	
вторичные	1350—1260	с.	
	1150	с.	
третичные	1410—1310	с.	
	1200	с.	
фенолы	1410—1310	с.	
Азотсодержащие соединения			
Амины:			
первичные свободные	3500—3300	ср.	Две полосы ν_{as} и ν_{s} NH_2
	1650—1590	с.—ср.	δ_{NH}
вторичные свободные	3500—3310	ср.	ν_{NH}, одна полоса
	1650—1550	сл.	δ_{NH}
ароматические			
первичные	1340—1250	с.	Валентные колебания связи C—N
вторичные	1350—1280	с.	
третичные	1220—1020	сл.	
Алкилнитрилы:			
насыщенные	2260—2240	ср.	$\nu_{C\equiv N}$
α, β-ненасыщенные	2235—2215	с.	$\nu_{C\equiv N}$
Арилнитрилы	2240—2220	ср.	$\nu_{C\equiv N}$
Азосоединения	1630—1575	пер.	$\nu_{N=N}$
Нитросоединения:			
первичные и вторичные	1565—1545	с.	ν_{as} NO_2

Соединение	Частота, $см^{-1}$	Интенсивность* ε	Примечание
первичные и вторичные	1385—1360	с.	$\nu_s NO_2$
	~1380		
третичные	1545—1530	с.	$\nu_{as} NO_2$
	1360—1340	с.	$\nu_s NO_2$
ароматические	1570—1510	с.	$\nu_{as} NO_2$
	1370—1310	с.	$\nu_s NO_2$
Нитраты	1650—1610	с.	$\nu_{as} NO_2$
	1300—1255	с.	$\nu_s NO_2$
Нитриты			
транс-форма	1680—1650	с.	$\nu_{N=O}$
	815—750	с.	Колебания с участием связи N—O
цис-форма	1625—1610	с.	$\nu_{N=O}$
	850—810	с.	
	Серосодержащие соединения		
Тиолы	2600—2550	сл.	ν_{S-H}
Сульфиды	700—600	сл.	ν_{C-S}

* с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, пер. — переменная.

** Замещенные бензолы обнаруживают также пики, характерные для каждого типа замещения, и в области 2000—1650 $см^{-1}$; см. приложение II.

II. Контуры ИК-спектров в области 1650—2000 $см^{-1}$ у производных бензола с разным числом и положением заместителей



III. Химические сдвиги протонов
(разбавленные растворы в хлороформе)

Тип протона	Химический сдвиг*		Тип протона	Химический сдвиг	
	м. д.	Гц**		м. д.	Гц
$R-CH_3$	0,9	54	$O=C(R)-CH_3$	2,3	126
$R-CH_2-R$	1,3	78			
R_3CH	2,0	120	$R-CH_2-Cl$	3,7	220
$R_2C=CH_2$	5,0	300	$R-CH_2-Br$	3,5	210
$R_2C=CH(R)$	5,3	320	$R-CH_2-I$	3,2	190
			$R-O-CH_3$	3,8	220
C_6H_5-H	7,3	440	$R-C(=O)-H$	9,7	580
$R-C\equiv C-H$	2,5	150			
$R_2C=C(R)-CH_3$	1,8	108	$R-O-H$	5	300
$C_6H_5-CH_3$	2,3	140	C_6H_5-OH	7	420
$R-C(=O)-OH$	11	660			

* Относительно тетраметилсилана, для которого принята величина 0,00 м. д.
** Рабочая частота спектрометра 60 МГц.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Петров А. А., Бэльян Х. В., Трощенко А. Т.** Органическая химия. — М.: Высшая школа, 1982.

2. **Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А.** Начала органической химии. — М.—Л.: т. I и II, Химия, т. I—1969, т. II—1970.

3. **Робертс Дж., Касерио М.** Основы органической химии, т. I, II. — М.: Мир, 1968.

4. **Моррисон Р., Бойд Р.** Органическая химия. — М.: Мир, 1974.

5. **Сайкс П.** Механизмы реакций в органической химии. — М.—Л.: Химия, 1973.

6. **Яновская Л. А.** Современные теоретические основы органической химии. — М.: Химия, 1978.

7. **Днепровский А. С., Темникова Т. И.** Теоретические основы органической химии. — Л.: Химия, 1979.

8. **Потапов В. М.** Стереохимия. — М.: Химия, 1976.

9. **Казицина Л. А., Куплетская Н. Б.** Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. — М.: Изд-во МГУ, 1980.

10. **Паперно Т. Я., Поздняков В. П., Смирнова А. А., Елагин Л. М.** Физико-химические методы исследования в органической и биологической химии. — М.: Просвещение, 1977.

11. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т. 2. Органическая химия. — М.: ВИНИТИ, 1979.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

I. Номенклатура органических соединений 4
Ациклические углеводороды 4
Карбоциклические углеводороды 7
Галогенопроизводные 10
Металлорганические соединения 11
Спирты, фенолы и их производные 11
Альдегиды и кетоны 15
Ацетали 19
Карбоновые кислоты и их производные 19
Азотсодержащие соединения 25
Соединения, содержащие серу 28
Соединения со смешанными функциями 29
Гетероциклические соединения 34

II. Методические указания к решению задач 36

III. Соединения с открытой цепью (жирный ряд) 45
1. Предельные углеводороды (парафины, алканы) 45
2. Этиленовые углеводороды (олефины, алкены) 50
3. Ацетиленовые углеводороды (алкины) 55
4. Диеновые углеводороды (алкадиены) 58
5. Галогенопроизводные 60
6. Одноатомные и многоатомные спирты 65
7. Простые эфиры. Окиси 72
8. Эфиры неорганических кислот 74
9. Тиолы и сульфиды 75
10. Альдегиды и кетоны 75
11. Одноосновные и многоосновные карбоновые кислоты. Производные карбоновых кислот 82
12. Нитросоединения 89
13. Амины 91
Соединения со смешанными функциями 95
1. Гидроксикислоты 95
2. Аминокислоты 98
3. Альдегидо- и кетонокислоты 100
4. Углеводы 102

IV. Задачи и упражнения для повторения 107

V. Карбоциклические соединения 116
А. Алициклические соединения 116
Б. Ароматический ряд 120
1. Ароматические углеводороды 120
2. Галогенопроизводные ароматических углеводородов 124
3. Ароматические сульфокислоты 124

4. Ароматические нитросоединения 131
5. Ароматические амины 133
6. Диазо- и азосоединения. Азокрасители 138
7. Фенолы и ароматические спирты 142
8. Ароматические альдегиды и кетоны 146
9. Ароматические кислоты 150
В. Ароматические соединения с несколькими бензольными ядрами 154
1. Соединения группы дифенила, дифенилметана, трифенилметана 154
2. Ароматические соединения с конденсированными ядрами 156

VI. Гетероциклические соединения 158

VII. Задачи и упражнения для повторения 164
Решения и ответы 175
Приложение 199
Литература 205

Валентина Матвеевна Альбицкая,
Валентина Иосифовна Серкова

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Зав. редакцией С. Ф. Кондрашкова. Редактор А. В. Бородина. Младшие редакторы Т. С. Костян и С. М. Ерохина. Художественный редактор Т. М. Скворцова. Художник В. З. Казакевич. Технический редактор Н. В. Яшукова. Корректор С. К. Завьялова.

ИБ № 2865

Изд. № ХИМ-624. Сдано в набор 06.08.82. Подп. в печать 11.02.83. Формат 60×90/16. Бум. тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 13 усл. печ. л. 13,25 усл. кр.-отт. 13,03 уч.-изд. л. Тираж 30000 экз. Зак. № 1343. Цена 45 коп.

Издательство «Высшая школа», Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14.

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.