



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
РФ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

«УТВЕРЖДАЮ»

Декан ХФ

\_\_\_\_\_ Ю. Г. Слижов

«\_\_» \_\_\_\_\_ 200\_\_ г.

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

(ЧАСТЬ II)

Учебное пособие для самостоятельной работы

для студентов 3 курса специальностей «Химия» и «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» Химического факультета

Томск – 2009

ОДОБРЕНО кафедрой органической химии  
Зав. кафедрой \_\_\_\_\_ Ю. Г. Слизов  
« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 200 \_\_\_ г.

РАССМОТРЕНО И УТВЕРЖДЕНО методической комиссией  
химического факультета

Председатель комиссии  
доцент \_\_\_\_\_ Т. С. Минакова  
« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 200 \_\_\_ г.

Пособие предназначено для использования в учебном процессе для промежуточного контроля знаний при подготовке по курсу «Органическая химия» студентов химического факультета. Пособие представляет собой сборник задач для выполнения индивидуальных заданий по органической химии в часы самостоятельной работы. Задания из глав выполняются в 6-м семестре обучения.

Перечень требуемых задач по каждой теме и сроки выполнения определяются преподавателем.

Задачи каждого раздела охватывают темы номенклатуры, способов получения и реакционной способности органических соединений соответствующего класса.

Составители:

Кравцова С. С., Куряева Т. Т., Матвеева Т. Н.  
Прялкин Б. С., Слизов Ю. Г.,  
Хасанов В. В.

# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

## 1. Назовите по номенклатуре IUPAC:

- 1.1. Акролеин, гексаметилацетон, бензойный альдегид
- 1.2. Коричный альдегид, диизопропилкетон, ванилин
- 1.3. Валериановый альдегид, метилизобутилкетон, салициловый альдегид
- 1.4. Формальдегид, метилвинилкетон, анисовый альдегид
- 1.5. Изомасляный альдегид, окись мезитила, фенилуксусный альдегид
- 1.6. Капроновый альдегид, ацетон, коричный альдегид
- 1.7. Масляный альдегид, форон, глиоксаль
- 1.8. Капроновый альдегид, пинаколин, фенилуксусный альдегид
- 1.9. Ацетальдегид, бензальацетон, янтарный диальдегид
- 1.10. Изобутилуксусный альдегид, ацетилацетон, *n*-толуиловый альдегид
- 1.11. Метилэтилуксусный альдегид,  $\alpha$ -метилкоричный альдегид, ацетонилацетон
- 1.12. Пропионовый альдегид, диацетил, кротоновый альдегид
- 1.13. Изовалериановый альдегид, изопропилизобутилкетон, малоновый альдегид
- 1.14. Диметилглиоксаль, пропаргильовый альдегид, халкон
- 1.15. Формальдегид, пировиноградный альдегид, *m*-толуиловый альдегид

## 2. Способы получения

- 2.1. Какие соединения образуются при каталитическом дегидрировании спиртов:  
а) 2,3- диметилпентанола-1, б) *втор*-бутилового?  
Укажите условия реакций, назовите полученные соединения.
- 2.2. Какие спирты следует взять, чтобы получить:  
а) этилизопропилкетон, б) диизобутилкетон?  
Укажите условия окисления.
- 2.3. Какие альдегиды можно получить из пропилена реакцией оксосинтеза?
- 2.4. Какие карбонильные соединения образуются при гидролизе:  
а) 4,4-дихлор-2,3-диметилпентана, б) 1,1-дибром-2-метил-3-этилпентана? Назовите полученные соединения.
- 2.5. Какие альдегиды или кетоны получают в результате пиролиза смесей кальциевых солей следующих кислот:  
а) уксусной и пропионовой, б) изомасляной и муравьиной?

- 2.6. Какие альдегиды или кетоны получаются в результате пиролиза смесей бариевых солей следующих кислот:  
а) уксусной и изомасляной, б) масляной и муравьиной?
- 2.7. Укажите, кальциевые соли каких кислот необходимо взять для того, чтобы при их пиролизе получить:  
а) бутанон-2, б) триметилуксусный альдегид?
- 2.8. Какие соединения образуются при гидратации:  
а) этилацетилена, б) метилпропилацетилена?
- 2.9. Напишите реакции гидратации:  
а) диэтилацетилена, б) бутилацетилена.
- 2.10. Какие оксосоединения образуются при окислении:  
а) этилфенилкарбинола, б) бензилового спирта? Укажите условия реакций окисления.
- 2.11. Напишите реакции гидролиза ароматических дигалоген-производных:  
а) хлористого бензилидена, б) дифенилдихлорметана.  
Назовите полученные соединения.
- 2.12. Из каких кислот пропуская их паров над нагретым катализатором ( $Mn, ThO_2$ ) можно получить:  
а) диэтилкетон, б) циклопентанон?
- 2.13. Какие вещества образуются при сухой перегонке следующих смесей:  
а) муравьинокислый кальций и кальциевая соль фенилуксусной кислоты, б) кальциевые соли бензойной и масляной кислот?
- 2.14. Какие вещества образуются при сухой перегонке смесей бариевых солей:  
а) уксусной и бензойной, б) пропионовой и фенилуксусной?
- 2.15. Какие вещества образуются при ацилировании бензола по Фриделю-Крафтсу:  
а) уксусным ангидридом, б) хлористым бензоилом?

### 3. Структура и реакционная способность карбонильной группы

- 3.1. Какова электронная конфигурация атома углерода в формальдегиде?
- 3.2. Охарактеризуйте строение карбонильной группы. В чём сходство и различие  $C=O$  и  $C=C$  связей?
- 3.3. Укажите  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи в молекулах следующих соединений:  
 $CH_3CH_2CHO$ ,  $CH_3COCH_2CH_3$ ,  $CH_2=CHCOCH_3$ .

- 3.4. Какой тип реакций наиболее характерен для карбонильной группы альдегидов и кетонов? По какому механизму протекают эти реакции?
- 3.5. Объясните, почему отличаются значения дипольных моментов пропионового ( $9,1 \cdot 10^{-30}$  Кл·м) и акрилового ( $10,14 \cdot 10^{-30}$  Кл·м) альдегидов.
- 3.6. Почему температура кипения бутанала ( $76^\circ\text{C}$ ) ниже температуры кипения бутанола ( $118^\circ\text{C}$ ), хотя молекула бутанала более полярна ( $\mu=9,08 \cdot 10^{-30}$  Кл·м), чем молекула бутанола ( $\mu=5,44 \cdot 10^{-30}$  Кл·м)?
- 3.7. Укажите более высококипящее вещество из пары соединений: *o*-НО-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>-СНО и *m*-НО-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>-СНО. Объясните различие температур кипения этих веществ.
- 3.8. От чего зависит способность карбонильного углерода к присоединению нуклеофильных агентов? Расположите в ряд по возрастающей способности к такому присоединению следующие группы: -СНО, -СООН, -СОО<sup>-</sup>, -СОНН<sub>2</sub>, -СОСН<sub>3</sub>, -СООСН<sub>3</sub>, -СОСl.
- 3.9. Расположите в ряд по возрастающей способности к нуклеофильному присоединению соединения: СН<sub>3</sub>СНО, СlСН<sub>2</sub>СНО, СН<sub>3</sub>СОСН<sub>2</sub>Сl, СН<sub>2</sub>=СНСНО, ССl<sub>3</sub>СНО. Дайте объяснение.
- 3.10. Расположите следующие соединения в ряд по увеличению их склонности к реакциям нуклеофильного присоединения: СН<sub>3</sub>СОСН<sub>3</sub>, СН<sub>3</sub>СН<sub>2</sub>СОСН<sub>3</sub>, НСНО, (СН<sub>3</sub>)<sub>3</sub>С-СО-С(СН<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, СН<sub>3</sub>СНО. Дайте объяснения.
- 3.11. Расположите следующие карбонильные соединения в ряд по возрастанию реакционной способности с нуклеофильными реагентами: формальдегид, уксусный альдегид, пропионовый альдегид, трихлоруксусный альдегид. Дайте объяснения.
- 3.12. Какое из соединений каждой пары будет проявлять большую активность в реакциях нуклеофильного присоединения по карбонильной группе:
- фторуксусный альдегид или уксусный альдегид,
  - муравьиный альдегид или уксусный альдегид,
  - бензальдегид или *n*-нитробензальдегид?
- 3.13. Объясните какое из соединений будет легче реагировать с нуклеофильными реагентами:
- СН<sub>3</sub>СН<sub>2</sub>-СО-СН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub> или (СН<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СН-СО-СН(СН<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,
  - СН<sub>3</sub>СНО или Сl<sub>3</sub>С-СНО;
  - СlСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>СНО или СН<sub>3</sub>СНСlСНО?

- 3.14. Объясните какое из соединений каждой пары будет легче реагировать с нуклеофильными реагентами:
- $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  или  $\text{CH}_3\text{COCCl}_3$ ,
  - $\text{CH}_3\text{CHO}$  или  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,
  - $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$  или  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ?
- 3.15. Какие из указанных соединений способны активировать карбонильные соединения в реакциях с нуклеофильными реагентами: а) хлорид натрия, б) хлороводород, в) едкий натр? Почему?

#### 4. Реакции с нуклеофильными реагентами

##### 4.1. Реакции нуклеофильного присоединения с O-нуклеофилами, C-нуклеофилами, S- нуклеофилами.

- 4.1.1. Расположите приведённые ниже соединения в порядке увеличения скорости образования циангидринов: ацетон, 2-хлорпропаналь, хлораль. Приведите механизм реакции для ацетона.
- 4.1.2. Расположите *n*-замещённые бензальдегиды  $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{NO}_2, \text{OH}$ ) в ряд по увеличению скорости образования циангидринов. Приведите механизм реакции для бензальдегида.
- 4.1.3. Расположите следующие соединения в порядке увеличения скорости образования бисульфитных аддуктов: ацетон, формальдегид, диизопропилкетон. Приведите механизм реакции для ацетона.
- 4.1.4. Как объяснить изменение кислотности среды в процессе циангидринного синтеза, если применять водный раствор цианида калия?
- 4.1.5. Какие из перечисленных ниже соединений способны образовывать устойчивый гидрат: а) этаналь, б) формальдегид, в) трихлоруксусный альдегид.  
Приведите уравнения соответствующих реакции.
- 4.1.6. Расположите формальдегид, ацетальдегид и ацетон в порядке увеличения скорости взаимодействия с пропилмагниййодидом. Приведите механизм реакции для формальдегида.
- 4.1.7. На примере взаимодействия ацетона с бисульфитом натрия разберите механизм реакции образования бисульфитного производного. Почему присоединение синильной кислоты к альдегидам и кетонам требует катализатора, а присоединение бисульфита натрия происходит легко и без катализатора?

- 4.1.8. Из этилмагнийбромида и соответствующего альдегида или кетона получите: а) этиловый спирт, б) диметилэтилкарбинол.
- 4.1.9. Простейший путь получения альдегида  $\text{RCHO}^{18}$ , меченного по карбонильному кислороду, - оставить обычный альдегид в растворе  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  в присутствии следов кислоты на некоторое время. Каков подробный механизм обмена кислорода?
- 4.1.10. Реакции с бисульфитом натрия используются для выделения и очистки альдегидов и кетонов. Напишите реакцию образования бисульфитного соединения пропионового альдегида и реакцию разложения при нагревании с раствором соды.
- 4.1.11. Хлораль быстро реагирует с метанолом, образуя полуацеталь, и очень медленно образует ацеталь. Объясните эти факты.
- 4.1.12. Покажите, каким образом можно применить реактивы Гриньяра для превращения этилфенилкетона в 3-гидрокси-3-фенилпентан.
- 4.1.13. Какими реагентами следует воспользоваться для превращения уксусного альдегида в ацеталь: а) этиловый спирт, б) этиловый спирт в присутствии кислоты, в) этилат натрия, г) этиловый спирт в присутствии основания.
- 4.1.14. Метилэтилкетон обработали для очистки от примесей насыщенным раствором бисульфита натрия. Образовавшееся кристаллическое вещество далее было разложено нагреванием с раствором поташа. Напишите уравнения приведённых превращений.
- 4.1.15. Напишите схемы реакций: а) фенилмагнийбромида с бензальдегидом, б) метилмагнийиодида с диэтилкетонам. Укажите формулы, как промежуточных соединений, так и соединений, образующихся после гидролиза разбавленной кислотой.

#### **4.2. Реакции нуклеофильного присоединения с азотцентрированными нуклеофилами, галоген-нуклеофилами**

- 4.2.1. Почему образование гидразона ацетона идёт при смешивании компонентов, а для образования 2,4-динитрофенилгидразона нужна, кроме того, кислота?
- 4.2.2. Каким образом из *n*-метоксibenзальдегида можно получить:  
 $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH=N-N=CHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-}n$ ?

- 4.2.3. Удобная проба на альдегиды и большинство кетонов основана на том, что карбонильное соединение вызывает изменение окраски раствора солянокислого гидроксилamina, содержащего кислотно-основной индикатор. Что лежит в основе этой пробы?
- 4.2.4. Рассмотрите возможный механизм реакции пятихлористого фосфора с карбонильной группой. Возможно, что первая стадия реакции с пятихлористым фосфором заключается в диссоциации на  $\text{PCl}_4^+$  и  $\text{Cl}^-$ .
- 4.2.5. Напишите уравнение реакции диацетила с избытком гидроксилamina. Назовите полученное вещество.
- 4.2.6. Чем объясняется, что гексаметилацетон не способен образовывать оксим? Напишите уравнение реакции образования оксима ацетона.
- 4.2.7. Напишите реакцию гексанона-3 с гидразином: а) при избытке гидразина, б) при избытке кетона.
- 4.2.8. Какие геминальные дихлорпроизводные алканов можно получить, используя в качестве исходных веществ: а) метилэтилкетон, б) 2-метилбутаналь?
- 4.2.9. Приведите три примера реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе, сопровождающихся самопроизвольной дегидратацией.
- 4.2.10. Напишите схему взаимодействия уксусного альдегида с аммиаком. Разберите её механизм.
- 4.2.11. Объясните, почему продукт присоединения аммиака к ацетальдегиду выделить не удаётся, в то время как хлоральаммиак вполне устойчив и может быть выделен.
- 4.2.12. Напишите реакции ацетона с гидроксилamiном, с гидразином, с фенилгидразином. Назовите полученные продукты. В чём заключается общность механизмов этих реакций?
- 4.2.13. Напишите уравнения реакций диэтилкетона и изомасляного альдегида с семикарбазидом  $\text{H}_2\text{NNHCONH}_2$ . Укажите механизм реакций.
- 4.2.14. Как объяснить тот факт, что реакция между семикарбазидом и ацетоном идёт с максимальной скоростью при  $\text{pH} = 4,5$ , снижающейся как при росте, так и при падении  $\text{pH}$ ?
- 4.2.15. Какие геминальные дихлорпроизводные алканов можно получить, используя в качестве исходных веществ: а) пропионовый альдегид, б) 2-метилпентанон-3?



## 5. Кето-енольная таутомерия

- 5.1. Из перечисленных соединений выберите два, содержащих максимальные количества енольной формы в гексановом растворе: а) пентандион-2,4, б) ацетон, в) ацетальдегид, г) бензальдегид, д) дифторуксусный альдегид.
- 5.2. Какое из соединений 1,2-циклооктадион или 1,3-циклооктадион будет наиболее енолизировано и почему?
- 5.3. Какова разница в способности к енолизации ацетилацетона и метилпропилкетона? Чем эта разница объясняется?
- 5.4. Какое соединение сильнее енолизировано: ацетилацетон, ацетонилацетон или бензоилацетон? Объясните.
- 5.5. Какое соединение наиболее енолизировано и почему: ацетон, ацетилацетон или ацетилацетальдегид?
- 5.6. Почему оптически активный втор-бутилфенилкетон при действии разбавленной кислоты превращается в оптически неактивную форму (рацемизируется)?
- 5.7. Метилэтилкетон галогенируется в присутствии кислого катализатора преимущественно в этильной части молекулы, а в присутствии щелочного катализатора – по метильной группе. Объясните эти факты.
- 5.8. Какое из приведённых соединений наиболее енолизировано:  
а) циклогексанон, б) циклогександион-1,3, в) дихлоруксусный альдегид и почему?
- 5.9. В каком растворителе гексафторизомасляный альдегид  $(CF_3)_2CHCHO$  будет наиболее енолизирован:  
а) гексан, б) бензол, в) пиридин, г) ацетонитрил?
- 5.10. Расположите вещества в порядке увеличения содержания енола и дайте объяснение предложенному ряду:  
а) ацетон, б) ацетилацетон, в) ацетоуксусный эфир?
- 5.11. Объясните, почему для альдегидов и кетонов возможна кето-енольная таутомерия? Приведите примеры.
- 5.12. Какое из приведённых соединений наиболее енолизировано и почему: ацетон, хлорацетон, 1,1-дихлорацетон?
- 5.13. В каком растворителе ацетон наиболее енолизирован и почему: гептан, этанол, гидрофуран?
- 5.14. Приведите механизм взаимодействия ацетона с бромом в условиях кислого катализа.
- 5.15. В каком растворителе ацетилацетон более енолизирован и почему: а) в гексане, б) в водном растворе?

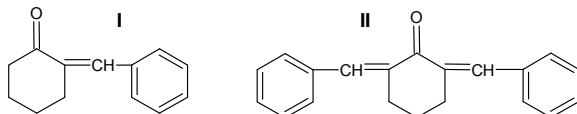
## 6. Реакции конденсации

### 6.1. Общие задачи

- 6.1.1 – 6.1.5. Какие из указанных соединений могут выступать в роли метиленовых компонент в реакциях конденсации:  
а) изомасляный альдегид, б) пропаналь, в) триметилуксусный альдегид, г) бензофенон, д) ацетофенон е) ацетилен, ж) нитрометан?
- 6.1.6 – 6.1.10. Какие из указанных соединений могут выступать в роли метиленовых компонент в реакциях конденсации:  
а) ацетон, б) муравьиный альдегид, в) трихлоруксусный альдегид, г) диизопропилкетон, д) цикlopentadiен, е) цианоксусная кислота, ж) ацетонитрил?
- 6.1.11 – 6.1.15. Какие из указанных соединений могут выступать только в роли карбонильных компонент в реакциях конденсации:  
а) ацетофенон, б) бензофенон, в) изомасляный альдегид, г) ацетон, д) триметилуксусный альдегид, е) циклогексанон, ж) бензальдегид?

### 6.2. Реакции конденсации. Реакционная способность

- 6.2.1. Почему при взаимодействии циклогексанона с бензальдегидом образуются в основном соединения I и II, а не продукт самоконденсации циклогексанона?



- 6.2.2. Какие продукты образуются при альдольной конденсации пропионового альдегида, триметилацетальдегида и смесью этих альдегидов?
- 6.2.3. Напишите механизм альдольно-кетоновой конденсации ацетона в присутствии хлористого водорода.
- 6.2.4. Почему в масляном альдегиде под действием этилата натрия отщепляется легче протон из  $\alpha$ -положения, а не из  $\beta$ - или  $\gamma$ -положений? Напишите механизм реакции конденсации масляного альдегида.
- 6.2.5. Какое вещество образуется при обработке *m*-толуилового альдегида раствором цианида калия? Приведите механизм реакции.
- 6.2.6. Напишите уравнение реакции Канниццаро для триметилуксусного альдегида. В каких условиях протекает эта реакция?

- 6.2.7. Как идёт реакция Канницаро в случае формальдегида? Приведите механизм реакции.
- 6.2.8. Напишите реакции альдольной и кротоновой конденсации метилпропаналя, диэтилкетона и 2,2- диметилпропаналя. Укажите, все ли перечисленные соединения будут участвовать в альдольной и кротоновой конденсации. На одном из примеров приведите механизм конденсации в слабощелочной среде.
- 6.2.9. Из каких карбонильных соединений и в каких условиях могут быть получены:  
а) 3-гидрокси-2-пропилгептаналь, б) 2-пропил-2-гептеналь?
- 6.2.10. Используя альдольную конденсацию, синтезируйте:  
а) 4-гидрокси-пентанон-2, б) 4-гидрокси-3-метилпентанон-2.
- 6.2.11. Напишите реакцию конденсации пропионового альдегида с нитроэтаном.
- 6.2.12. Напишите схему альдольной и кротоновой конденсации формальдегида с ацетоном.
- 6.2.13. Напишите реакцию конденсации ацетона с ацетиленом в присутствии щёлочи.
- 6.2.14. Напишите реакцию конденсации диэтилкетона с фенилацетонитрилом.
- 6.2.15. Напишите реакции альдольной конденсации (если они возможны) для следующих соединений:  
а) диэтилкетон, б) трихлоруксусный альдегид, в) масляный альдегид.

**7. Галоформная реакция. Укажите соединения, претерпевающие галоформную реакцию и назовите продукты, образующиеся помимо галоформа:**

- 7.1. Ацетон; пропаналь.
- 7.2. Бутанон-2; бутаналь.
- 7.3. Пентанон-2; пентанон-3.
- 7.4. 3-Метилбутанон-2; метаналь.
- 7.5. 2-Метилпентанон-3; этаналь.
- 7.6. Гексанон-3; гексанон-2.
- 7.7. Пентаналь; 3-метилпентанон-2.
- 7.8. 3-Метилгексанон-2; гексаналь.
- 7.9. 2-Метилгексанон-3; гептанон-2.
- 7.10. Гептанон-3; 4-метилгексанон-2.
- 7.11. Гептанон-4; бутандион-2,3.
- 7.12. 2,4-Диметилпентанон-3; 3,4-диметилпентанон-2.

- 7.13. Гексадион-2,4; 2,4-диметилгексанон-3.  
7.14. Гептадион-2,5; 2,5-диметилгептанон-3.  
7.15. Гексаналь; 3,3-диметилгексанон-2.

## 8. Окисление

- 8.1. Охарактеризуйте отношение альдегидов и кетонов к окислению. С какими окислителями и как реагируют пропионовый альдегид и метилэтилкетон:  
а)  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ , б)  $\text{O}_2$ (воздух), в)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $t^\circ$ )?
- 8.2. Какая реакция используется для качественного определения альдегидной группы. Приведите соответствующее уравнение реакции для бутанала.
- 8.3. Напишите уравнения реакций масляного альдегида с аммиачным раствором оксида серебра и с реактивом Фелинга.
- 8.4. Напишите реакции окисления следующих веществ хромовой кислотой: масляного альдегида, этилизопропилкетона и циклогексанона.
- 8.5. При окислении кетона получена смесь уксусной, пропионовой, изомаляной и изовалериановой кислот. Какова структура кетона?
- 8.6. Напишите реакции окисления следующих веществ хромовой смесью: дипропилкетона, пропионического альдегида и циклогептанона.
- 8.7. Напишите формулу кетона по продуктам окисления: триметилуксусная кислота и масляная кислота.
- 8.8. Напишите формулу кетона по продуктам окисления: 2-метилбутановая кислота, уксусная кислота и пропановая кислота.
- 8.9. Окисление кетона привело к образованию смеси пропионовой и масляной кислот. Укажите структуру кетона.
- 8.10. Реакция серебряного зеркала служит для качественного определения альдегидов. Напишите уравнение этой реакции для 3-метилпентанала.
- 8.11. Напишите структурную формулу кетона, при окислении которого образуется смесь уксусной, пропионовой, валериановой и капроновой кислот.
- 8.12. С помощью каких из указанных реагентов можно различить ацетон и пропионовый альдегид :  
а) аммиачный раствор оксида серебра, б) бисульфит натрия, в) гидрат окиси меди (II)?

- 8.13. Приведите формулу кетона, при окислении которого были получены: уксусная и пропионовая кислоты,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 8.14. С какими из приведённых окислителей и как реагируют пропионовый альдегид и этилпропилкетон:  
 а) аммиачный раствор оксида серебра, б)  $\text{KMnO}_4$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $t^\circ$ ),  
 в) гидрат окиси меди (II)?
- 8.15. Какие продукты образуются в результате окисления следующих карбонильных соединений: а) муравьиного альдегида, б) пропилизопропилкетона, в) масляного альдегида? Укажите условия окисления этих соединений.

### 9. Синтезы на основе альдегидов и кетонов

- 9.1. Предложите способ получения сорбиновой кислоты:  
 $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-COOH}$ , в которой использовалась бы реакция конденсации уксусного альдегида.
- 9.2. Получите пропилфенилкетон, взяв в качестве одного из исходных веществ бензойный альдегид.
- 9.3. Синтезируйте изомаляную кислоту из ацетона.
- 9.4. Каким образом из ацетона можно получить 2-метилпентан?
- 9.5. Используя формальдегид и пентаналь, предложите схему получения 2-метилпентановой кислоты.
- 9.6. Синтезируйте 2-метилпентандиол-2,4 из ацетона.
- 9.7. Как осуществить превращение ацетальдегида в 2-бромбутан? Укажите реагенты и условия реакций.
- 9.8. Как превратить бензальдегид в миндальную кислоту  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ ?
- 9.9. Как из ацетона можно получить диизопропиловый эфир?
- 9.10. Используя формальдегид в качестве исходного вещества получите масляный альдегид.
- 9.11. Каким образом из бензальдегида можно получить фенилэтилкетон?
- 9.12. Синтезируйте пировиноградную кислоту из уксусного альдегида.
- 9.13. Каким образом из уксусного альдегида можно получить метилпропилкетон?
- 9.14. Исходя из уксусного альдегида получите 2,3-диброммасляную кислоту.
- 9.15. Исходя из диэтилкетона, получите 2-этилбутен-2-овую кислоту.

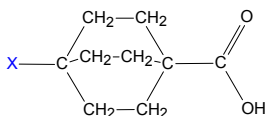
# ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

## 1. Строение

- 1.1. С помощью резонансных структур покажите строение карбоксильной группы.
- 1.2. С помощью резонансных структур покажите строение карбоксилат-аниона.
- 1.3. Почему карбоновые кислоты имеют аномально высокие температуры кипения и плавления?
- 1.4. Объясните на примерах уксусной кислоты и этилового спирта, почему гидроксильная группа в кислоте имеет более кислые свойства, чем в спирте.
- 1.5. Покажите особенности строения  $\alpha$ -непредельных карбоновых кислот. Приведите примеры.
- 1.6. Как влияет положение двойной связи на кислотность непредельных кислот?
- 1.7. Олеиновая и элаидиновая кислоты имеют структурную формулу  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ . Чем обусловлено различие их физических свойств (температуры плавления олеиновой кислоты +14, а элаидиновой + 51 °С)?
- 1.8. Какая величина является мерой кислотности и как её определяют?
- 1.9. Поясните с помощью химических реакций амфотерные свойства аминокислот.
- 1.10. Объясните высокую подвижность атомов водорода метиленовой группы в малоновой кислоте. Подтвердите примерами.
- 1.11. Какова гибридизация атома углерода в карбоксильной группе?
- 1.12. Есть ли среди приведённых ниже соединений такие, в которых длины С-О связей в карбоксильной группе одинаковы:  
а) уксусная кислота, б) ацетат натрия, в) этилацетат? Объясните.
- 1.13. Объясните пониженную склонность  $\text{C}=\text{O}$  карбоксильной группы к реакциям нуклеофильного присоединения по сравнению с альдегидами и кетонами.
- 1.14. Объясните, почему: а) уксусная кислота кипит при более высокой температуре, чем этиловый спирт (Т.кип. 118 и 78 °С, соответственно), б) температура плавления щавелевой кислоты существенно выше, чем уксусной кислоты (Т.пл. 189 и 16,5 °С, соответственно).
- 1.15. Объясните, почему хлоруксусная и оксиуксусная кислоты имеют чёткие и невысокие температуры плавления (61 и 80 °С соответственно), а аминоксусная кислота плавится выше 250 °С с разложением?

## 2. Взаимное влияние атомов в молекуле кислоты

- 2.1. Расположите в порядке возрастания констант диссоциации кислоты: циануксусная,  $\beta$ -цианпропионовая,  $\alpha$ -цианпропионовая. Будут ли эти кислоты сильнее уксусной?
- 2.2. Что можно сказать об относительной силе индуктивных эффектов различных галогенов на основании величин рКа для моногалогенокислот?
- 2.3. Введение двойной связи в  $\alpha$ -положение к карбоксильной группе увеличивает силу кислоты. Так, для  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$   $\text{pK}_a=4,88$ , а для  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$   $\text{pK}_a=4,26$ , то есть  $\Delta\text{pK}_a=0,62$ . Укажите, как изменится величина  $\Delta\text{pK}_a$  при переходе от  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$  к  $\text{CH}=\text{CCOOH}$ .
- 2.4. Константа диссоциации бицикло-(2,2,2)-октан-1-карбоновой кислоты



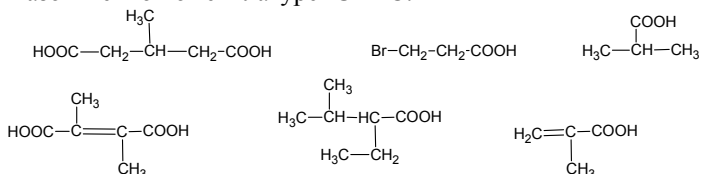
при  $X=\text{H}$  равна  $1,80 \cdot 10^{-7}$ . Как будет изменяться сила кислоты, если  $X=\text{CN}$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{OH}$ ? Расположите кислоты в порядке увеличения констант диссоциации.

- 2.5. Расположите кислоты в порядке убывания их кислотности:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{OHCOOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{BrCOOH}$ , трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$ . Объясните полученный ряд.
- 2.6. Расположите кислоты в порядке изменения их кислотности: бутановая, 2-бромбутановая, 3-бромбутановая, 4-бромбутановая.
- 2.7. Расположите в порядке изменения кислотности:  $\alpha$ -хлорфенилуксусная,  $n$ -хлорфенилуксусная, фенилуксусная и  $\alpha$ -фенилпропионовая.
- 2.8. Построить ряд по увеличению кислотности:  $n$ -нитробензойная,  $n$ -нитрофенилуксусная,  $\beta$ -( $n$ -нитрофенил)-пропионовая.
- 2.9. Как объяснить изменение величин рКа для бензойной (4,20), салициловой (2,98),  $n$ -оксибензойной (4,58) и 2,6-диоксибензойной (1,30) кислот?
- 2.10. Как меняется сила замещённых бензойных кислот  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ , где  $X=\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_2$  в зависимости от природы заместителя и его положения относительно карбоксильной группы?

- 2.11. Какие факторы должны сказываться на силе *n*-этилбензойной и *o*-этилбензойной кислот при сравнении с бензойной кислотой?
- 2.12. Сравните кислотность щавелевой и муравьиной кислот, малоновой и уксусной. Как объяснить эти различия?
- 2.13. Известно, что бензойная кислота сильнее фенилуксусной (константы диссоциации  $6,27 \cdot 10^{-3}$  и  $4,88 \cdot 10^{-3}$ ). Могут ли замещенные бензойные кислоты быть слабее также замещенных фенилуксусных кислот? Какие заместители должны увеличивать разницу в силе бензойной и фенилуксусной кислот?
- 2.14. Расположите кислоты в порядке изменения кислотности: бензойная; *n*-хлорбензойная; 2,4-дихлорбензойная; 2,4,6-трихлорбензойная.
- 2.15. Расположите приведенные соединения в порядке увеличения рКа: а) вода, б) уксусная кислота, в) бутанол, г) ацетилен. Объясните.

### 3. Номенклатура

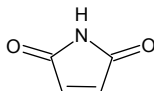
- 3.1. Напишите структурные формулы кислот: изовалериановая,  $\alpha$ ,  $\beta$ -диметилкапроновая, *n*-толиловая, изофталевая и салициловая и назовите их по номенклатуре IUPAC.
- 3.2. Напишите структурные формулы кислот состава  $C_5H_{10}O_2$  и назовите их по номенклатуре IUPAC.
- 3.3. Назовите по номенклатуре IUPAC:



- 3.4. Напишите структурные формулы изомерных одноосновных непредельных кислот состава  $C_4H_6O_2$ . Назовите их по номенклатуре IUPAC.
- 3.5. Назовите оксикислоты по номенклатуре IUPAC. Укажите, где возможно, оптические и геометрические изомеры:  $\text{CH}_3\text{CHONCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHONCOOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{ONCH}_2\text{COOH}$ .
- 3.6. Напишите формулы кислот: глицин,  $\beta$ -окси- $\alpha$ -амино-пропионовая,  $\alpha$ -аминоглутаровая,  $\beta$ ,  $\beta$ -диметил- $\alpha$ -аминомасляная,  $\epsilon$ -аминокапроновая. Назовите их по номенклатуре IUPAC.



- 3.7. Напишите структурные формулы всех известных винных кислот и назовите их.
- 3.8. Предложите структурные формулы изомерных дикарбоновых кислот состава  $C_6H_{10}O_4$ . Назовите их. Укажите оптически активные изомеры.
- 3.9. Напишите структурные формулы кислот:  $\alpha$ -метилглутаровая, *цис*-циклопентан-1,3-дикарбоновая, 3-нитрофталева, малеиновая, фумаровая, этилмалоновая.
- 3.10. Назовите по рациональной и по номенклатуре IUPAC:  $CH_3CN$ ,  $HCONHC_2H_5$ ,  $CH_3CH=CH-CO-O-CH=CH_2$ ,  $CH_2=CH-CH_2CONH_2$ ,  $C_2H_5OCH_2-COOC_2H_5$ ,

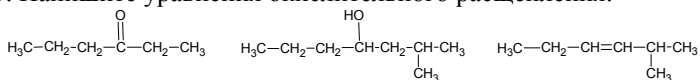


- 3.11. Приведите структурные формулы кислот:  
 а) диметилпропановой, б) 3-метилбутановой, в) 4-метил-2-этилпентановой, г) пропеновой кислоты, д) бензол-1,2-дикарбоновой. Дайте этим соединениям другие названия.
- 3.12. Какое строение имеют следующие кислоты: а) акриловая, б) кротоновая, в) винилуксусная, г) щавелевая, д) арипиновая. Назовите их по номенклатуре IUPAC.
- 3.13. Напишите структурные формулы всех изомерных кислот состава  $C_5H_8O_2$  и назовите их по номенклатуре IUPAC.
- 3.14. Приведите структурные формулы всех изомерных дикарбоновых кислот состава  $C_5H_8O_4$ . Назовите их.
- 3.15. Какое строение имеют следующие кислоты: а) малоновая, б) янтарная, в) лимонная, г) фталева, д) виноградная. Назовите их по номенклатуре IUPAC.

#### 4. Способы получения

- 4.1. Из пропилена, применяя органические и неорганические реагенты, получите *n*-масляную кислоту. Напишите уравнения реакций.
- 4.2. Какие кислоты получаются при окислении соединений: изобутиловый спирт, 2-хлорпенталь, 2,2,3-триметилбутаналь, циклогексанон?
- 4.3. Приведите схемы реакций, лежащих в основе промышленных способов получения кислот: а) муравьиной, б) уксусной.
- 4.4. Предложите схему синтеза янтарной кислоты из этиленгликоля.

- 4.5. Предложите препаративные методы синтеза следующих кислот:  
 а) фенилуксусной, б) фталевой, в) нафталин-1-карбоновой, используя легкодоступные ароматические соединения.
- 4.6. Осуществите синтез  $\beta$ -оксимасляной и  $\beta$ -аминомасляной кислот из уксусного альдегида.
- 4.7. Приведите схемы получения изомасляной кислоты из соответствующих соединений указанными методами: а) окислением спирта, б) гидролизом нитрила, в) реакцией Гриньяра.
- 4.8. Получите пропионовую кислоту из следующих соединений:  
 а) пропена, б) бромистого этила, в) пентанона-3.
- 4.9. Как из этилена и неорганических реагентов можно получить кислоты: а) уксусную, б) пропионовую, в) масляную?
- 4.10. Приведите схемы реакций, лежащих в основе промышленных способов получения кислот: а) стеариновой, б) щавелевой.
- 4.11. При помощи оксосинтеза получить масляную кислоту.
- 4.12. Получите двумя способами масляную кислоту из бромистого пропила.
- 4.13. Напишите уравнения окислительного расщепления:



Укажите условия.

- 4.14. Гидролизом каких динитрилов можно получить янтарную, метилмалоновую,  $\alpha$ ,  $\beta$ -диметилглутаровую кислоты?
- 4.15. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно ацетон превратить в изомасляную кислоту.

## 5. Химические свойства кислот

### 5.1. Реакции по карбоксильной группе

- 5.1.1. Напишите уравнения реакций взаимодействия уксусной кислоты с гидроксидом кальция и водным раствором аммиака. Продукты реакций подвергнуть нагреванию.
- 5.1.2. Каким образом, применяя едкий натр и пятихлористый фосфор, можно синтезировать из диэтилуксусной кислоты её ангидрид?
- 5.1.3. Напишите уравнения реакций янтарной кислоты с реагентами: водный раствор едкого натра, водный раствор бикарбоната натрия, водный раствор аммиака.
- 5.1.4. Из этанола и неорганических реагентов получите малоновый эфир.

- 5.1.5. Напишите формулы производных салициловой кислоты, используемых в качестве лекарственных препаратов. К какому типу функциональных производных они относятся?
- 5.1.6. Напишите уравнения реакций взаимодействия бензойной кислоты с реагентами: а) гидроксид калия, б) оксид кальция, в) карбонат натрия.
- 5.1.7. С помощью каких из перечисленных реагентов можно превратить фенилуксусную кислоту в её метиловый эфир: а) метанол, б) диазометан, в) иодистый метил?
- 5.1.8. Как объяснить, что скорости этерификации этиловым спиртом уксусной, пропионовой, изомасляной и триметилуксусной кислот уменьшаются в порядке перечисления кислот?
- 5.1.9. Напишите уравнения реакций превращения изомасляной кислоты в:
- а) этилизобутират, б) изобутирилхлорид, в) изобутирамид.
- 5.1.10. Как, имея изобутиловый спирт, перманганат калия, серную кислоту и тионилхлорид, синтезировать хлорангидрид изомасляной кислоты?
- 5.1.11. В состав ананасной и других фруктовых эссенций входит изоамиловый эфир изовалериановой кислоты. Синтезируйте его из изоамилового спирта и неорганических реагентов.
- 5.1.12. Объясните следующие факты: а) этерификация большинства карбоновых кислот практически не идёт без добавления сильной минеральной кислоты; б) высокая концентрация минеральной кислоты производит «антикаталитический» эффект – скорость этерификации резко снижается.
- 5.1.13. Получите метилпропионат ацилированием спирта хлорангидридом и ангидридом кислоты. Какое из этих соединений и почему является более сильным ацилирующим агентом?
- 5.1.14. Как будет реагировать молочная кислота с реагентами в указанных условиях: а)  $\text{PCl}_5$  (эфир,  $t^\circ$ ); б)  $\text{HBr}$  (конц.); в)  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  ( $t^\circ$ ); г)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )?
- 5.1.15. Какие соединения образует 2-аминопропановая кислота при действии следующих веществ: а)  $\text{NaOH}$  в  $\text{H}_2\text{O}$ ; б)  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{H}^+$ ); в)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$  (спирт,  $t^\circ$ )?

## 5.2. Реакции декарбоксилирования

- 5.2.1. Объясните, почему скорость декарбоксилирования в щелочной среде увеличивается в ряду кислот: трибромуксусная, трихлоруксусная, трифторуксусная?

- 5.2.2. Что образуется при декарбоксилировании 2-метилбутен-3-овой кислоты?
- 5.2.3. Укажите продукты, образующиеся при нагревании кислот: метилмалоновой; бензилмалоновой;  $\alpha$ ,  $\alpha'$  - диэтилянтарной.
- 5.2.4. Напишите уравнения реакций происходящих при нагревании каждой из изомерных дикарбоновых кислот состава  $C_6H_{10}O_4$ .
- 5.2.5. Напишите уравнение реакции декарбоксилирования коричной кислоты. Какое применение имеет полученный продукт?
- 5.2.6. Какие соединения образуются при декарбоксилировании следующих кислот: а) нитроуксусной, б) цианоуксусной, в) трихлоруксусной? Чем объясняется лёгкость отщепления двуокиси углерода от этих кислот?
- 5.2.7. Напишите структурные формулы всех изомерных кислот состава  $C_6H_{12}O_2$ , при декарбоксилировании которых получается метилбутан.
- 5.2.8. Какие соединения образуются при электролизе водных растворов натриевых солей пропионовой кислоты, изомаляной кислоты? Разберите процессы, происходящие на катоде и аноде.
- 5.2.9. Сравните отношение к нагреванию щавелевой, малоновой и янтарной кислот. Напишите схемы реакций.
- 5.2.10. Расположите в ряд по лёгкости декарбоксилирования следующие кислоты: уксусная, нитроуксусная, фторуксусная, винилуксусная.
- 5.2.11. Объясните, почему декарбоксилирование  $\alpha$ ,  $\alpha'$  - диметилацетоуксусной кислоты в присутствии брома даёт 3-бромбутанон-2.
- 5.2.12. Объясните чем обусловлена лёгкость декарбоксилирования малоновой и алкилмалоновых кислот.
- 5.2.13. Какое соединение легче декарбоксилируется при нагревании до 250-300 °С 4,4-диметилпентен-2-овая кислота или 2,2-диметилбутен-3-овая кислота?
- 5.2.14. Какое соединение образуется при сухой перегонке:  
а) кальциевой соли масляной кислоты, б) смеси кальциевых солей муравьиной и пропионовой кислот?
- 5.2.15. Поясните механизм декарбоксилирования  $\beta$ -кетокислот. Известно, что скорость их декарбоксилирования повышается в присутствии первичных аминов.

### 5.3. Реакции в углеводородном радикале

- 5.3.1. Из 2-метилпропановой кислоты получите метакриловую кислоту.
- 5.3.2. Из пропионовой кислоты получите молочную кислоту.

- 5.3.3. Бром энергично реагирует с карбоновыми кислотами в присутствии небольших количеств фосфора, образуя  $\alpha$ -бром-карбоновые кислоты через стадию образования бромангидрида. Приведите механизм реакции.
- 5.3.4. Напишите уравнение реакции присоединения бромистого водорода к метакриловой кислоте. Объясните порядок присоединения галогеноводорода.
- 5.3.5. Какие соединения образуются при каталитическом гидрировании над никелем: а) кротоновой, б) олеиновой кислот?
- 5.3.6. Какие соединения образуются: а) при осторожном (щелочным раствором перманганата калия) и б) энергичном (хромовой смесью) окислении олеиновой кислоты?
- 5.3.7. Из пропионовой кислоты получите 2-бромпропановую кислоту по методу Гелля-Фольгарда-Зелинского. Приведите возможный механизм.
- 5.3.8. Объясните, почему при действии хлора на пропионовую кислоту на свету получается смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлорпропионовых кислот?
- 5.3.9. Получите 3-броммасляную кислоту из кротоновой кислоты. Разберите механизм реакции.
- 5.3.10. При действии аммиака на галоидзамещённые кислоты получите следующие аминокислоты: 2-амино-3-метилбутановую, 2-амино-2-метилбутановую, 4-аминобутановую.
- 5.3.11. Из изовалериановой кислоты получите 3-метоксиизовалериановую кислоту.
- 5.3.12. Используя акриловую кислоту, предложите схему получения 4-аминобутановой кислоты.
- 5.3.13. Какие соединения можно получить при окислении акриловой кислоты?
- 5.3.14. Объясните, почему при бромировании масляной кислоты в присутствии фосфора, замещению подвергаются только атомы водорода в  $\alpha$ -звене?
- 5.3.15. Какие соединения можно получить при действии хлора на уксусную кислоту? Каков механизм реакции?

## 6. Химические свойства производных кислот

- 6.1. Как изменяется реакционная способность в реакциях нуклеофильного замещения в соединениях:  
а) пропионилхлорид, б) уксусная кислота, в) ацетанилид?

- 6.2. Какое свойство является общим для всех производных карбоновых кислот? Приведите примеры соответствующих реакций.
- 6.3. Среди приведенных ниже реакций отметьте реакции, сопровождающиеся разрывом связи углерод-кислород:  
а) гидролиз этилацетата в щелочной среде, б) этерификация бензойной кислоты бутанолом, в) нейтрализация бензойной кислоты щелочью.
- 6.4. Сравните условия гидролиза соединений: а) хлористого ацетила, б) уксусного ангидрида, в) этилацетата.
- 6.5. Расположите соединения в порядке возрастания их ацилирующей способности:  
а) ацетилхлорид, б) этилацетат, в) ацетамид, г) уксусный ангидрид.
- 6.6. Что такое жиры? Напишите реакцию щелочного гидролиза жира. Какое практическое значение имеет эта реакция?
- 6.7. Расположите соединения в порядке возрастания их основных свойств: а) метиламин, б) ацетамид, в) N-метилацетамид.
- 6.8. Скорости щелочного гидролиза этиловых эфиров триметилуксусной и трихлоруксусной кислот относятся как  $1:10^7$ . Какова причина такого различия? Напишите соответствующие реакции.
- 6.9. Скорости кислотного гидролиза эфиров:  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  и  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$  относятся друг к другу как  $1:10^5$ . Какова причина этого различия?
- 6.10. Предскажите порядок реакционной способности по отношению к щелочному гидролизу сложных эфиров: а) этилформиат, б) этилацетат, в) этил-2,2-диметилпропионат, г) этил-изобутират.
- 6.11. Объясните, почему наличие объёмистых заместителей в спиртовой или кислотной группе сложных эфиров замедляет как этерификацию, так и гидролиз.
- 6.12. Напишите уравнения реакций взаимодействия фенилацетонитрила с горячим водным раствором соляной кислоты и фенилацетонитрила с горячим водным раствором едкого натра.
- 6.13. Амиды кислот, в зависимости от строения, при действии сильных кислот могут подвергаться протонированию как по кислородному, так и по азотному атомам. Для какого из двух амидов:  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CONH}_2$  или  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH}_2$ , относительная вероятность протонирования по кислороду больше?

- 6.14. Напишите схему реакции пропиламина с хлористым ацетилом. Сравните основные свойства исходного и конечного продуктов.
- 6.15. Напишите уравнения реакций гидролиза ангидридов:  
 а) масляного, б) смешанного ангидрида уксусной и пропионовой кислот, назовите образующиеся соединения.

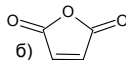
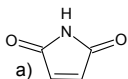
### 7. Предложите механизм реакций:

- 7.1.  $\text{CH}_3\text{COCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$   
 7.2.  $\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_3$   
 7.3.  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} (\text{H}^+) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$   
 7.4.  $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{H}^+) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$   
 7.5.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} (\text{H}^+) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$   
 7.6.  $\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} (\text{H}^+) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4^+$   
 7.7.  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{CH}_3\text{COONH}_4$   
 7.8.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl} + 2 \text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONHCH}_3 + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$   
 7.9.  $\text{CH}_3\text{COCl} + (\text{CH}_3)_3\text{COH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3 + \text{HCl}$   
 7.10.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{H}^+) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{OH}$   
 7.11.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{HCl}$   
 7.12.  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} (\text{H}^+) \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}$   
 7.13.  $\text{CH}_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3 + \text{CH}_3\text{OH} (\text{H}^+) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$   
 7.14.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3 + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} (\text{H}^+) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_3\text{H}_7 + \text{CH}_3\text{OH}$   
 7.15.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} (\text{H}^+) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

### 8. Непредельные кислоты

- 8.1. Из ацетиленов получите акриловую кислоту через акрилонитрил.
- 8.2. Напишите уравнения реакций получения акриловой кислоты следующими способами:  
 а) дегидрогалогенирование галогензамещенной кислоты,  
 б) дегидратация оксикислоты.
- 8.3. Как получают в промышленности акриловую кислоту?
- 8.4. Приведите схему технического метода получения метакриловой кислоты. Укажите её применение в промышленности.
- 8.5. Из ацетиленов получите пропаргиловую кислоту. Сравните кислотные свойства пропаргиловой и уксусной кислот.
- 8.6. Какие соединения образуются при взаимодействии акриловой кислоты с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HBr}$ ?
- 8.7. Назовите кислоты, являющиеся продуктами следующих реакций:  
 а)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{KMnO}_4 (\text{H}_2\text{SO}_4) \rightarrow$   
 б)  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH} + \text{H}_2 (\text{Pt}) \rightarrow$

- 8.8. Назовите соединения и приведите схемы их синтеза из соответствующих кислот:



- 8.9. Малениновая кислота и фумаровая кислота обесцвечивают бром в четырёххлористом углероде и водный раствор марганцево-кислого калия, обе при гидрировании дают янтарную кислоту. При нагревании малениновой кислоты до 100 °С, а фумаровой до 250-300 °С образуется одно и то же соединение, превращающееся при обработке водой в малениновую кислоту. Объясните эти факты.
- 8.10. Напишите уравнения реакций, соответствующих схеме:  
 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH} + \text{HBr} \rightarrow \text{A}$ ;  $\text{A} + \text{KCN} \rightarrow \text{B}$ ;  $\text{B} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}$
- 8.11. Напишите схему получения метакриловой кислоты из изомаляной.
- 8.12. Для каждой пары соединений приведите химические реакции, позволяющие отличить эти пары соединений:  
а)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  и  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ,  
б)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$  и  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ .
- 8.13. Расшифруйте схему превращений:  
акриловая кислота +  $\text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{A}$ ;  $\text{A} + \text{CH}_3\text{COOH} (\text{H}^+) \rightarrow \text{B}$ ;  
 $\text{B} + \text{H}_2\text{O} (\text{H}^+) \rightarrow \text{C}$
- 8.14. Предложите пути перехода:  
 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CONH}_2$
- 8.15. Напишите уравнения реакций получения коричной кислоты конденсацией бензальдегида с уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия (реакция Перкина).

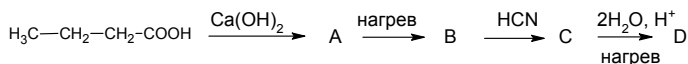
## 9. Оксикислоты

- 9.1. Предложите схему превращения D-глицеринового альдегида в винные кислоты.
- 9.2. Из пропионового альдегида через продукт альдольной конденсации получите 3-гидрокси-2-метилпентановую кислоту.
- 9.3. Какое свойство  $\alpha$ -оксикислот нужно использовать, чтобы из молочной кислоты получить этиловый спирт?
- 9.4. Покажите отношение  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -оксикислот к нагреванию на примере изомерных гидроксibuтановых кислот.
- 9.5. Покажите, какие соединения образуются при взаимодействии  $\gamma$ -бутиролактона с аммиаком, литийалюминийгидридом, этанолом в присутствии серной кислоты.



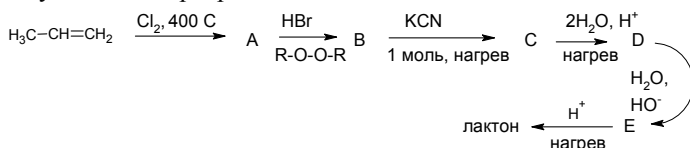
9.6. Какие соединения получаются при нагревании молочной кислоты и  $\alpha$ -оксиизомасляной кислоты с разбавленными кислотами.

9.7. Заполните схему:



9.8. Предложите способ получения винной кислоты из этилена.

9.9. Осуществите превращения:



9.10. Какие  $\beta$ -оксикислоты можно получить по реакции С.Н.Реformatsкого из следующих исходных соединений:

а)  $\text{CH}_3\text{CHBrCOOC}_2\text{H}_5$  и  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,

б)  $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  и  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ?

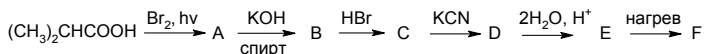
9.11. Напишите схемы взаимодействия гликолевой кислоты:

а) с  $\text{PCl}_5$ , б) с  $\text{HBr}$ , в) с  $\text{HI}$ .

9.12. Напишите реакции  $\gamma$ -бутиролактона с указанными реагентами:

а)  $\text{H}_2\text{O}$ , б)  $\text{NaOH}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ), в)  $\text{HBr}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

9.13. Расшифруйте схему превращений:



9.14. Как будет реагировать молочная кислота с реагентами в указанных условиях:

а)  $\text{HBr}$  (конц.); б)  $\text{PCl}_5$  (эфир,  $t^\circ$ ); в)  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  ( $t^\circ$ );

г)  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )?

9.15. Получите  $\alpha$ -оксимасляную кислоту: а) из пропионового альдегида, б) из  $\alpha$ -хлормасляной кислоты, в) из  $\alpha$ -аминомасляной кислоты.

## 10. Аминокислоты

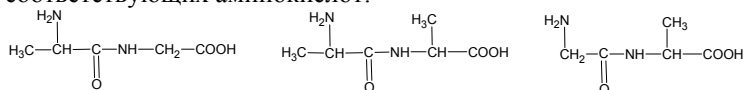
10.1. Объясните, почему *n*- и *o*-аминобензойные кислоты не образуют в заметной степени биполярного иона (цвиттер-иона), а *n*-аминобензолсульфокислота образует.

10.2. Напишите схему взаимодействия  $\alpha$ -аминопропионовой кислоты с  $\text{HNO}_2$ . Какое применение находит реакция аминокислот с азотистой кислотой в анализе органических соединений?

10.3. В сильнокислом растворе аминокислота содержит две кислые группы:  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{COOH}$ . Какая из них будет более кислой? Какая группа будет легче отдавать протон при прибавлении основания к раствору? Какое соединение при этом образуется?

10.4. Объясните, почему сульфаниловая кислота растворяется в щелочах, но не растворяется в кислотах?

10.5. Напишите схемы получения следующих соединений из соответствующих аминокислот:



10.6. Охарактеризуйте отношение к нагреванию  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -аминокислот на примере изомерных аминобутановых кислот.

10.7. В сильнощелочном растворе аминокислота содержит две основные группы: аминогруппу и карбоксилат-анион. Какая из них будет более основной? К какой группе будет более предпочтительно присоединяться протон при прибавлении кислоты к раствору? Какое соединение при этом образуется?

10.8. Из аминокислоты получите N-ацетильное производное всеми известными способами. Сравните кислотные свойства исходного и конечного продуктов.

10.9. Предложите способы синтеза анестезина из бензола или его гомологов.

10.10. Сравните основные свойства аминокислоты, этиламина и ацетамида. Дайте объяснения имеющимся отличиям.

10.11. Напишите структурную формулу лактама  $\gamma$ -аминовалериановой кислоты. Могут ли у этого вещества существовать пространственные изомеры?

10.12. Получите  $\alpha$ -аминопропионовую кислоту из соответствующей  $\alpha$ -галогензамещенной кислоты. Какие побочные продукты получаются при этом процессе?

10.13. Напишите схему взаимодействия  $\alpha$ -аминопропионовой кислоты с этанолом (в присутствии  $\text{HCl}$ ). Сравните основные свойства исходного и конечного продуктов. Дайте объяснения.

10.14. Предложите способы синтеза новокаина из бензола или его гомологов.

10.15. Каким образом можно ускорить этерификацию аминокислоты и ацелирование аминокислоты.

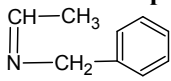
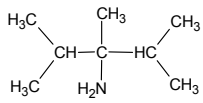
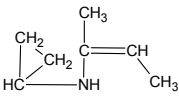
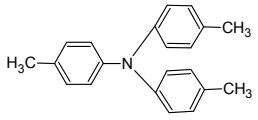
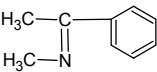
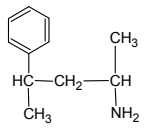
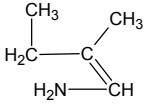
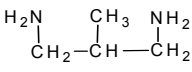
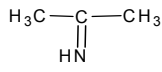
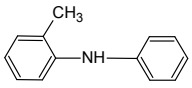
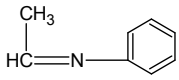
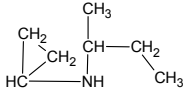
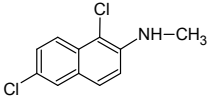
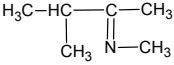
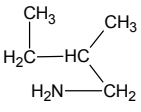
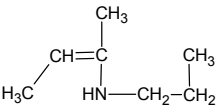
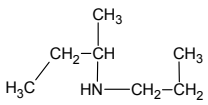
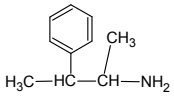
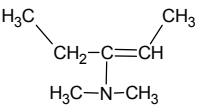
## 11. Установление строения соединений по их свойствам

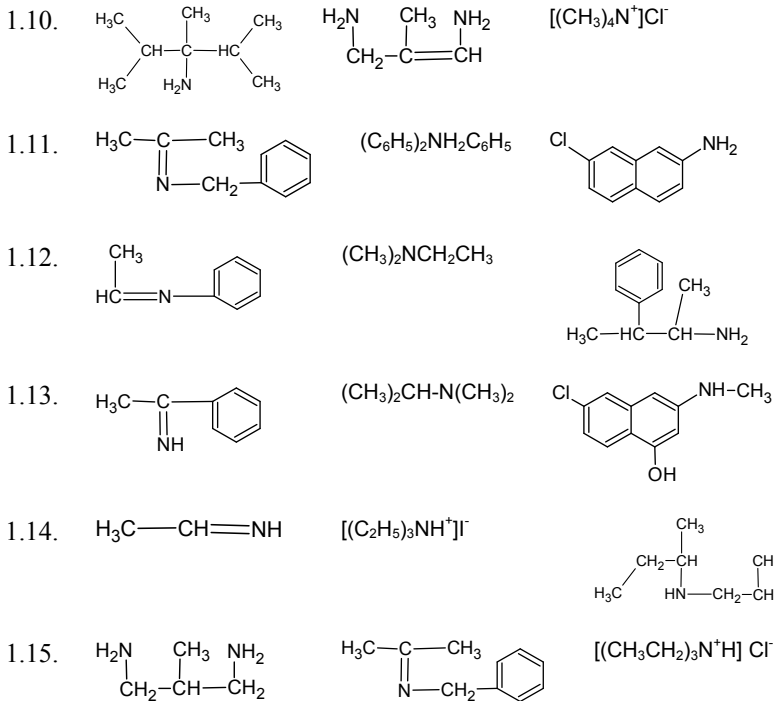
- 11.1. Установите строение вещества  $C_5H_{11}O_2N$ , если известно, что оно растворяется в кислотах и щелочах, с этиловым спиртом образует вещество состава  $C_7H_{15}O_2N$ , а при нагревании выделяет аммиак и переходит в соединение, при окислении которого образуется ацетон и щавелевая кислота.
- 11.2. Напишите структурную формулу вещества состава  $C_9H_8O_2$ , если известно, что оно существует в виде двух изомеров, взаимодействует с водным раствором щелочи с образованием соли, со спиртом образует сложный эфир, а при окислении - бензойную и щавелевую кислоты. Напишите структурные формулы изомеров этого вещества.
- 11.3. Установите строение соединения  $C_4H_6O_2$ , которое не реагирует с бромной водой и раствором бикарбоната натрия, а при нагревании с водным раствором едкого натра превращается в соль состава  $C_4H_7O_3Na$ .
- 11.4. Определите строение оптически активного вещества состава  $C_6H_{12}O_3$ , образующего с основаниями соли. При нагревании оно даёт соединение  $C_6H_{10}O_2$ , которое окисляется в смесь изомасляной и щавелевой кислот.
- 11.5. Какое 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 даёт окрашивания с хлорным железом, реагирует с пятихлористым фосфором, образуя вещество состава  $C_8H_6OCl_2$ ? Вещество известно в виде двух оптически деятельных изомеров.
- 11.6. Напишите структурную формулу вещества  $C_4H_8O_3$ , которое обнаруживает кислую реакцию на лакмус, обладает оптической активностью. При взаимодействии с хлористым водородом образует соединение состава  $C_4H_7O_2Cl$ , а при действии пятихлористого фосфора - соединение состава  $C_4H_6OCl_2$ . При нагревании исследуемого соединения с разбавленной серной кислотой образуется альдегид.
- 11.7. Установите строение вещества  $C_3H_7O_2N$ , которое обладает амфотерными свойствами, при реакции с азотистой кислотой выделяет азот, с этиловым спиртом образует соединение  $C_5H_{11}O_2N$ , а при нагревании переходит в вещество состава  $C_6H_{10}O_2N_2$ .

- 11.8. Соединение  $C_4H_8O_2$  при озонолизе образует муравьиный альдегид и пировиноградную кислоту. Какова структурная формула исходного соединения?
- 11.9. Вещество состава  $C_5H_{10}O_3$  при нагревании превращается в соединение  $C_5H_8O_2$ . Последнее при окислении даёт смесь пропионовой и щавелевой кислот. Каково строение исходного соединения?
- 11.10. Определите структурную формулу непредельной кислоты состава  $C_{18}H_{34}O_2$  на основании следующих данных: при восстановлении получается стеариновая кислота, а при окислении раствором перманганата калия – пеларгоновая  $CH_3(CH_2)_7COOH$  и аделаиновая  $COOH(CH_2)_7COOH$  кислоты.
- 11.11. Определите строение вещества состава  $C_4H_6O_4$ , обладающего кислотными свойствами, образующего при взаимодействии с этанолом в присутствии серной кислоты соединения состава  $C_8H_{14}O_4$ . При нагревании исходное вещество выделяет  $CO_2$  и образует вещество состава  $C_3H_6O_2$ , водный раствор которого даёт кислую реакцию.
- 11.12. Вещество состава  $C_6H_{13}NO_2$  не реагирует с бикарбонатом натрия и азотистой кислотой, но легко даёт соль с соляной кислотой. При нагревании с водным раствором щелочи превращается в соль состава  $C_4H_8NO_2Na$ . Определите строение исследуемого соединения.
- 11.13. Установите строение соединения  $C_4H_7ClO$ , которое при щелочном гидролизе даёт соль  $C_4H_7O_2Na$ , а при действии этиламина образует вещество  $C_6H_{13}NO$ . Последнее при восстановлении  $LiAlH_4$  превращается в этил-*n*-бутиламин.
- 11.14. Вещество  $C_6H_{10}O_3$  разлагается действием аммиака (1 моль) на два продукта:  $C_3H_6O_2$  (I) и  $C_3H_7NO$  (II). Соединение (II) при гидролизе превращается в (I). Определите строение вещества  $C_6H_{10}O_3$ .
- 11.15. Установите строение соединения  $C_4H_8O_2$ , обладающего следующими свойствами: а) реагирует с водным раствором соды с выделением  $CO_2$ , б) при сплавлении со щелочью образует пропан, в) с  $Ca(OH)_2$  даёт соединение  $C_8H_{14}O_4Ca$ , при пиролизе которого получается диизопропилкетон.

## АМИНЫ, АЗО-, ДИАЗСОЕДИНЕНИЯ, НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

### 1. Назовите по рациональной и ИУРАС номенклатурам:

- 1.1.   $\text{CH}_3\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$   $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
- 1.2.  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$   
- 1.3.  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{H}] \text{Cl}^-$   
- 1.4.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$   
- 1.5.  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{H}_2] \text{Cl}^-$   
- 1.6.  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$   
- 1.7.   
- 1.8.  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{H}_2] \text{OH}^-$   
- 1.9.   



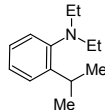
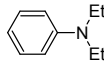
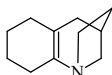
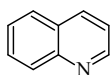
**2. Напишите структурные формулы и дайте второе название (по рациональной или IUPAC номенклатуре):**

- 2.1. 1-аминопропан; 1-амино-2,2-диметилпропан; ацетальдегидимин; 2-N,N-диметиламино-1-метил-4-изопропилбензол.
- 2.2. Триэтиламин; 2-амино-1-фенилбутан; N-метилацетонимин; 1,5-диаминопентан;
- 2.3. 3-аминопропен-1; 3-амино-1-метилбензол; N-бромсукцинимид; окись диметил-*n*-бутиламина.
- 2.4. 1,4-диаминобензол; N-этиланилинийбромид;  $\alpha$ -циклопентилэтиламин; 3-амино-3-метил-пентен-1.
- 2.5. Пропилбутиламин; гидроокись диметил-2-нитроэтил-*n*-пропиламмония; N-бромфталимид; сульфат этиламмония.
- 2.6. Тетраметилендиамин; тетра-*n*-пропил-аммониййодид; N-метилбензофенонимин; *n*-нитроацетинобензол.
- 2.7. *Изо*-бутиламин; 1-пропен-2-амин; N-метил-ацетофенонимин; хлористый диметилфениламмоний.

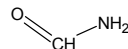
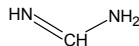
- 2.8. 1-амино-3-метилбутан; метил-аллил-бензиламмоний бромид; N-фенил-ацетонимин; *n*-толиламин.
- 2.9. Аллиламин; этилбензил-аминометан; N,N,N',N'-тетраметилпентаметилен-1,5-диамин; ацетонимин.
- 2.10. Метилпропиламин; бромид триметиламмония; N-бромсукцинимид; пропаргиламин.
- 2.11. Метилизопропиламин; окись этиламина; ацетонимин; 5-амино-1,4-диметил-3-этилбензол.
- 2.12. Диизопропиламин; гидроокись метиламмония; N-фенил-ацетонимин; тетраметилендиамин.
- 2.13. Триметиламин; 1-окси-4-метокси-2-нафтиламин; N-метил-бензофенонимин; бромид метиламмония.
- 2.14. N-метил-2-бутанамина; N-этил-ацетофенонимин; 1-амино-8-нафталинсульфокислота; сульфаниловая кислота.
- 2.15. Этилбензил-аминометан; N,N,N',N'-тетраметилпентаметилен-1,5-диамин; 2-амино-1-фенилбутан; диизопропиламин.

### 3. Структура и основные свойства аминов

- 3.1. Почему триметиламин является более слабым основанием, чем диметиламин?
- 3.2. Анилин и циклогексиламин имеют резко отличающиеся значения  $pK_a$ : 4,6 и 9,38, соответственно. Объясните эти различия.
- 3.3. Как влияют на основность анилинов электронодонорные заместители в кольце. Поясните примерами.
- 3.4. Основность анилина почти в 2 раза больше, чем N,N-диметиламина, и в 80 тысяч раз больше, чем 2,4,6-тринитроанилина. В чем причины таких различий?
- 3.5. Расположите следующие соединения в порядке *увеличения* основности и ответ поясните:



- 3.6. Основность какого соединения больше: 2,4,6-тринитроанилина или N,N-диметил-2,4,6-тринитроанилина. Ответ поясните.
- 3.7. Расположите в ряд по увеличению основности соединения: бензиламин, *m*-хлорбензиламин, *m*-этил-бензиламин. Ответ поясните.
- 3.8. Расположите в ряд по увеличению основности атома азота следующие соединения, ответ поясните:



- 3.9. Как влияют на основность анилинов электроноакцепторные группы. Какое из соединений будет более основным: *m*-нитроанилин или *n*-нитроанилин?
- 3.10. Расположите в ряд по изменению основности атома азота следующие соединения: аммиак, этиламин, анилин, ацетамид. Ответ обоснуйте.
- 3.11. *p*-Аминобензойная кислота в растворе при pH=7,0 не является биполярным ионом, а аминокислотная – является. В чем причина такого различия?
- 3.12. Какое из соединений является более сильным основанием:
- мочевина

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$$

гуанидин

$$\begin{array}{c} \text{HN} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$$

Ответ поясните.
- 3.13. Почему пиридин является основанием, а пиррол практически лишен основных свойств? Ответ поясните.
- 3.14. Расположите в ряд по изменению основности следующие соединения: *n*-нитроанилин, *m*-нитроанилин и *o*-нитроанилин. Ответ поясните.
- 3.15. Какими аминами являются хинуклидин и триэтиламин (см. таблицу в конце этого раздела)? Что является причиной существенного различия их основности?

#### 4. Составьте уравнения реакций с участием аминов:

- 4.1. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить из толуола следующие соединения: бензиламин, анилин.
- 4.2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить из толуола следующие соединения: *n*-толуидин, 2-фенил-этанамин.
- 4.3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить из толуола 1-(4-метилфенил)этанамин.
- 4.4. С помощью какой одной реакции можно из *n*-пропиламина получить смесь следующих соединений: пропанол-1, пропанол-2, пропилен, 1-бромпропан, 2-бромпропан? Напишите схемы превращений.
- 4.5. Напишите схемы превращений *n*-пропиламина в: пропионитрил, *n*-бутирамид, *n*-бутанол. (Возможно, потребуется более одной стадии).
- 4.6. Напишите схему расщепления циклогексиламина по Гофману.



- 4.7. Предложите возможные способы введения аминогруппы в бензольное кольцо.
- 4.8. С какой целью используется ацилирование ароматических аминов? Как влияет ацилирование аминов на реакции электрофильного замещения в кольце? Ответ обоснуйте и напишите схемы ацилирования и снятия защиты.
- 4.9. Напишите схему элиминирования по Коупу метилэтилпропиламина. Можно ли предсказать состав образующихся продуктов?
- 4.10. Какие продукты образуются при нагревании окиси диметилэтилпропиламина?
- 4.11. Приведите схему получения первичных аминов по Габриэлю. Почему в реакции невозможно образование вторичных и третичных аминов?
- 4.12. Что получится при обработке щелочью *n*-нитрозо-*N,N*-диметиланилина? По какому механизму протекает указанная реакция?
- 4.13. Какими неудобствами сопровождается способ получения аминов алкилированием аммиака алкилгалогенидами (по Гофману)? Приведите схемы реакций.
- 4.14. Что такое основания Шиффа, в каких реакциях они образуются и что получается при их восстановлении? Приведите схемы всех реакций на примере (соединения для примера подберите самостоятельно).
- 4.15. Для перегруппировки Гофмана используют амиды кислот. Что получают в результате проведения этой реакции? Напишите схему перегруппировки Гофмана для полуамида фталевой кислоты.

### 5. Отношение аминов к азотистой кислоте

- 5.1. Какие продукты могут образоваться при реакции азотистой кислоты с *изо*-бутиламином?
- 5.2. Какие продукты могут образоваться при реакции азотистой кислоты с неопентиламином?
- 5.3. При реакции *n*-бутиламина с  $\text{HNO}_2$  выделяется азот и образуется смесь соединений: бутанол-1, бутанол-2, бутен-1. Напишите схемы образования этих соединений.
- 5.4. Напишите структуру и назовите соединение состава  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ , не растворимое в воде, растворимое в водных растворах сильных кислот, которое при взаимодействии с азотистой кислотой не выделяет азота. Напишите схемы всех указанных превращений.

- 5.5. Какие продукты образуются при реакции бензиламина с азотистой кислотой в водном растворе присутствии NaF, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaClO<sub>4</sub>? Напишите схемы реакций.
- 5.6. Напишите структуру соединения состава C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N, которое при взаимодействии с раствором азотистой кислоты дает соединение, впоследствии выделяющее азот и в водном растворе, содержащем KI, дает в качестве продуктов *n*-крезол и *n*-иодтолуол. Напишите схемы всех реакций.
- 5.7. Как освободить место в бензольном кольце, занятое нитрогруппой? Напишите схемы превращений.
- 5.8. Какие соединения образуются при реакции с HNO<sub>2</sub> *N*-метил-2-аминобутана, *N,N*-диметил-2-амино-бутана?
- 5.9. Соединение состава C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N при реакции с азотистой кислотой образует соединение C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O, а после обработки щелочью два соединения- C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N. Напишите схемы реакций и структуры всех указанных соединений, назовите их.
- 5.10. Реакция азотистой кислоты с соединением Me-CH=CH-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> дает смесь α-метилаллилового и γ-метилаллилового спиртов. Напишите схемы их образования.
- 5.11. Расположите указанные амины в порядке уменьшения легкости их диазотирования: 2,4-диметиланилин 2,4-динитроанилин, *n*-толуидин, *n*-нитроанилин,. Объясните свой выбор.
- 5.12. При диазотировании анилина (при недостаточной кислотности среды) произошло образование желтого осадка. Напишите схему образования и строение полученного соединения.
- 5.13. Для удаления из среды диазотирования избытка азотистой кислоты используется мочеви́на. Напишите продукты ее реакции с азотистой кислотой.
- 5.14. Что такое прямое и обратное диазотирование? Опишите и объясните каждую процедуру. Для каких случаев используется тот и другой прием?
- 5.15. Напишите схему реакций, протекающих при взаимодействии *N,N*-диметиланилина с азотистой кислотой и последующим взаимодействием полученного продукта со щелочью (KOH). Назовите промежуточные и конечные продукты превращений.

## 6. Поведение аминов

### 6.1. Напишите уравнения реакций (если они происходят) *n*-бутиламина со следующими веществами:

- 6.1.1. HCl (разб.); *n*-нитробензоилхлорид

- 6.1.2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.); этилбромид
- 6.1.3. Уксусная кислота; бромбензол
- 6.1.4. Уксусная кислота (с нагреванием);  $\text{CH}_3\text{I}$  (избыток) +  $\text{Ag}_2\text{O}$
- 6.1.5.  $\text{NaOH}$  (разб.); *изо*-бутилхлорид
- 6.1.6.  $\text{CH}_3\text{I}$  (избыток) +  $\text{Ag}_2\text{O}$  + сильное нагревание; ацетон, затем восстановление ( $\text{H}_2$  на  $\text{Ni}$ )
- 6.1.7. Уксусный ангидрид;  $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COO}^-\text{Na}^+$
- 6.1.8. Азотистая кислота; фталевый ангидрид
- 6.1.9. Бензолсульфохлорид; 1,2,4-тринитробензол
- 6.1.10.  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (избыток) +  $\text{NaOH}$ ; бензойный альдегид
- 6.1.11. Фталимид +  $\text{NaOH}$ ; хлорангидрид уксусной кислоты
- 6.1.12.  $\text{CH}_3\text{I}$  (избыток), затем  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{HCl}$  (разб.)
- 6.1.13. Азотистая кислота в воде с  $\text{NaF}$ ; уксусная кислота
- 6.1.14. Ацетон, затем восстановление ( $\text{H}_2$  на  $\text{Ni}$ ); 2,4-динитро-хлорбензол
- 6.1.15. Пикрилхлорид; циклогексанон.

### 6.2. Напишите уравнения реакций, если они протекают:

- 6.2.1. *n*-Бутилхлорид + метиламин; триметиламин +  $\text{CH}_3\text{COOH}$
- 6.2.2. Уксусный ангидрид + *N*-метиланилин;  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{OH}$  + нагрев
- 6.2.3. *Изо*-валерилхлорид + диэтиламин;  
*N,N*-диметилацетамид +  $\text{HCl}$  (разб., с кипячением)
- 6.2.4. Бензанилид +  $\text{NaOH}$  (водн., нагрев); анилин + метилформиат
- 6.2.5. *N*-метил-*m*-нитроанилин +  $\text{NaNO}_2$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  
 $\text{CH}_3\text{I}$  (избыток) +  $\text{COCl}_2$
- 6.2.6. Анилин + избыток бромной воды; *m*-толуидин +  $\text{NaNO}_2$  +  $\text{HCl}$
- 6.2.7. *o*-Толуидин + избыток бромной воды;  
ацетанилид +  $\text{NaNO}_2$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 6.2.8. *n*-Толуидин + избыток бромной воды;  
*n*-метилацетанилид +  $\text{NaNO}_2$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 6.2.9.  $\text{CH}_3\text{I}$  (избыток) + *n*-этиланилин; бензанилид +  $\text{Br}_2$  ( $\text{Fe}$ )
- 6.2.10. *N,N*-диметилбутиламин +  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; продукт 6.2.10 + нагревание
- 6.2.11. Метиламин + бензолсульфохлорид; продукт 6.2.11 +  $\text{NaOH}$
- 6.2.12. Диметиламин + бензолсульфохлорид; продукт 6.2.12 +  $\text{NaOH}$
- 6.2.13. Триметиламин + бензолсульфохлорид; фталимид +  $\text{NaOH}$
- 6.2.14. Фталимид +  $\text{NaOH}$ ; продукт 6.2.14 + *n*-пропиламин
- 6.2.15. *Изо*-валероилхлорид + этиламин;  
2,4-динитрофенилгидразин + ацетальдегид

### 6.3. Какими химическими реакциями можно отличить:

- 6.3.1. ди-*n*-Бутиламин и три-*n*-бутиламин

- 6.3.2. N-метиланилин и *o*-толуидин
- 6.3.3. *n*-Бутиламин и ди-*n*-бутиламин
- 6.3.4. Анилин и циклогексиламин
- 6.3.5.  $(\text{CH}_3)_3\text{N}\text{HCl}$  и  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{Cl}^-$
- 6.3.6. Солянокислый диметиламин и *o*-хлоранилин
- 6.3.7. N,N-диэтилэтанолламин и тетраэтиламмония гидроксид
- 6.3.8.  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\text{H}_3)_2\text{SO}_4^{2-}$  и  $n\text{-H}_3\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$
- 6.3.9. Пикрамид и анилин
- 6.3.10.  $\text{Cl-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$  и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$
- 6.3.11.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+\text{HSO}_4^-$
- 6.3.12. Анилин и ацетанилид
- 6.3.13. N,N-диэтиланилин и анилин
- 6.3.14.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5$
- 6.3.15. 2,4-диметиланилин и N,N-диметиланилин.

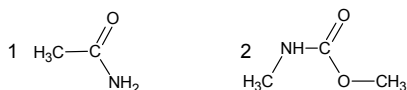
**6.4. Какими простейшими химическими методами можно разделить на чистые компоненты следующие смеси:**

- 6.4.1. *o*-Нитроанилин и *n*-сульфаниловая кислота
- 6.4.2. Триэтанолламин и гептан
- 6.4.3. Анилин и ацетанилид
- 6.4.4. Амид стеариновой кислоты и октадециламин
- 6.4.5. N-Метиланилин и N,N-диметиланилин
- 6.4.6. Гексановую кислоту и три-*n*-пропиламин
- 6.4.7. *o*-Нитротолуол и *o*-толуидин
- 6.4.8. *n*-этиланилин и анилид пропионовой кислоты
- 6.4.9. Этиламин и диэтиламин
- 6.4.10. Триэтиламин и гексиламин
- 6.4.11. Сульфат анилина и N,N-диэтиламин
- 6.4.12. Фталимид и анилин
- 6.4.13. Фталимид и N,N-диэтиламин
- 6.4.14. N-метилтолуолсульфамид и N,N-диметилтолуолсульфамид
- 6.4.15. Сульфаниловую кислоту и анилин

**6.5. Укажите в точности, какие операции нужно осуществить и что будет наблюдаться, чтобы различить соединения:**

- 6.5.1. *трет*-Бутиламин и этил-диметиламин
- 6.5.2. 2,4-диметиланилин и N,N-диметиланилин
- 6.5.3. Метилэтиламин и солянокислый этиламин
- 6.5.4. Пропионитрил и аминопропин ( $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{-NH}_2$ )
- 6.5.5. 2-Метоксизэтанамин и 2-(метиламино)этанол (N-метилэтанол-амин)

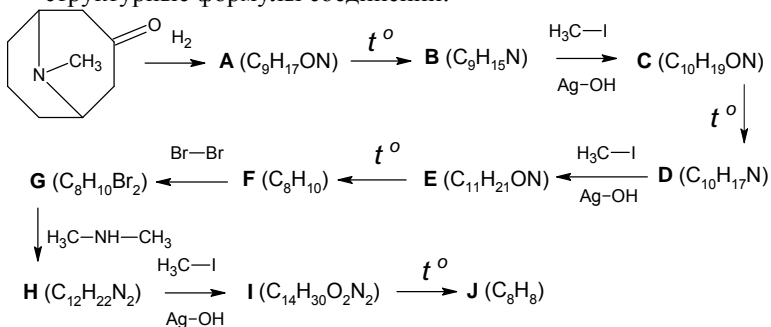
- 6.5.6. Амид пропионовой кислоты и 2-метоксиэтанамин  
 6.5.7. *o*-Хлорацетанилид и 1-хлор-2,4-диаминобензол  
 6.5.8. Анилин и бензиламин  
 6.5.9. Ацетамид (1) и метиловый эфир *N*-метилкарбаминовой кислоты (2):



- 6.5.10. Бензиламин и *N,N*-диметилбензиламин  
 6.5.11. Анилин и *N,N*-диметилбензиламин  
 6.5.12. Бензонитрил и формамид  
 6.5.13. Бензонитрил и *N,N*-диметиланилин  
 6.5.14. Формамид и *N,N*-диметиланилин  
 6.5.15. Нитрометан и ацетамид

### 6.6. Расшифруйте схему реакций:

- 6.6.1-6.6.15. Расшифруйте цепь превращений и напишите структурные формулы соединений:



### 7.1. Напишите структурные формулы соединений:

- 7.1.1. Нитрат фенилдиазония; 2,2'-диметилазоксибензол  
 7.1.2. Сульфат *n*-нитрофенилдиазония; *n*-аминоазобензол  
 7.1.3. *n*-Фенилазоанилин; 4-метил-4'(N,N-диметиламино)-азобензол  
 7.1.4. 2,4-Дихлор-4-метилазобензол; *n*-метоксифенилдиазоний хлорид  
 7.1.5. 2-Нитрофенилдиазоний хлорид; *n*-фенилдиазоний бромид  
 7.1.6. *n*-Толилдиазония тетраборфторид; гидроокись фенилдиазония  
 7.1.7. Диазотат серебра; 2,4-диокси-4-метилазобензол  
 7.1.8. 2,6-Диоксинафтилдиазоний цианид; *n*-метоксифенилдиазония борофторид

- 7.1.9. *n*-Нитрофенилдиазокислота; фенилнитрозамин  
 7.1.10. *m*-бромфенилдиазотат калия; 4-окси-4'-диметиламиноазобензол  
 7.1.11. Хлорид *n*-нитрофенилдиазония; *n*-нитрофенилдиазокислота;  
 7.1.12. *n*-аминоазобензол; 2-метил-2'(N,N-диметиламино)-азобензол  
 7.1.13. 2-метил-4(N,N-диметиламино)-азобензол;  
     N-нитрозо-N-метил-4-броманилин  
 7.1.14. 2-Метил-4'-нитро-гидразобензол; 4-метилазобензол  
 7.1.15. 4-метил-4'(N,N-диметиламино)-азобензол; *n*-нитрофенил-  
     диазокислота

**7.2. Напишите уравнения реакций сульфата *n*-нитрофенилдиазония с реагентами:**

- |  |  |
|--|--|
| 7.2.1. <i>m</i> -Фенилендиамин                                   | 7.2.8. HBF <sub>4</sub> , при нагревании |
| 7.2.2. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (горячая,<br>разбавленная) | 7.2.9. H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>    |
| 7.2.3. Cu + KBr  | 7.2.10. Этанол                           |
| 7.2.4. <i>n</i> -Крезол  | 7.2.11. Горячая вода                     |
| 7.2.5. KI  | 7.2.12. Раствор фенола в воде            |
| 7.2.6. CuCl  | 7.2.13. Раствор KCl в воде               |
| 7.2.7. CuCN  | 7.2.14. β-нафтол                         |
|  | 7.2.15. α-нафтол                         |

**7.3. Укажите реагенты и конкретные условия, необходимые для превращения *n*-толилдиазонийхлорида в следующие соединения:**

- |                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| 7.3.1. Толуол                        | 7.3.9. <i>n</i> -Толлилгидразин                   |
| 7.3.2. <i>n</i> -Крезол              | 7.3.10. 4-Метил-4'(N,N-<br>диметиламино)азобензол |
| 7.3.3. <i>n</i> -Хлортолуол          | 7.3.11. <i>n</i> -Метиланизол                     |
| 7.3.4. <i>n</i> -Бромтолуол          | 7.3.12. <i>n</i> -Метилфенетол                    |
| 7.3.5. <i>n</i> -Иодтолуол           | 7.3.13. 4-Метил-дифениловый<br>эфир               |
| 7.3.6. <i>n</i> -Фтортолуол          | 7.3.14. 4-Метилфенилацетат                        |
| 7.3.7. <i>n</i> -Толунитрил          | 7.3.15. Диазоаминобензол                          |
| 7.3.8. 4-Метил-4'-<br>аминоазобензол |   |

**7.4. Укажите условия проведения реакции диазотирования:**

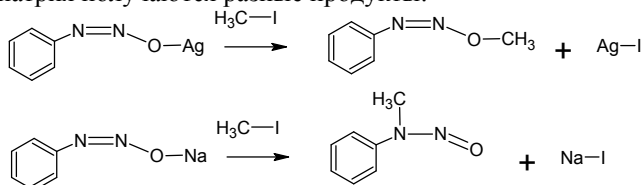
- 7.4.1. Какой способ диазотирования называют «прямым» и «обратным»? В каких случаях применяют каждый из них?  
 7.4.2. Какие способы получения твердых диазониевых солей известны? Напишите уравнения реакций.

- 7.4.3. При диазотировании анилина вместо прозрачного раствора был получен осадок желтого цвета. Какая ошибка допущена при проведении реакции. Напишите уравнение реакции образования желтого осадка.
- 7.4.4. В каких условиях следует диазотировать 2,4,6-тринитроанилин; *n*-толуидин ?
- 7.4.5. Расположите в ряд по уменьшению активности известные Вам диазотирующие реагенты.
- 7.4.6. В каких условиях следует диазотировать сильноосновные и слабоосновные амины?
- 7.4.7. Какова роль кислой среды при диазотировании? В каких соотношениях следует брать амин и кислоту при проведении реакции?
- 7.4.8. Какие растворители и в каких случаях могут быть использованы при диазотировании?
- 7.4.9. Почему мешает и как устраняется избыток нитрита при диазотировании? Напишите уравнения реакций.
- 7.4.10. Какие побочные процессы могут протекать при диазотировании и как их предотвратить? Напишите уравнения реакций.
- 7.4.11. Для удаления избытка диазотирующего агента используется мочеви́на. Напишите уравнения реакций, которые при этом происходят.
- 7.4.12. С какой целью при получении диазониевых солей пользуются в некоторых случаях серной кислотой (а не HBr или HCl)?
- 7.4.13. Расположите в ряд по увеличению легкости диазотирования следующие соединения: анилин, *n*-нитроанилин, *n*-анизидин, 2,4-динитроанилин, *n*-толуидин, *n*-броманилин. Обоснуйте ответ.
- 7.4.14. Расположите полученные из следующих аминов: *n*-нитроанилин, 2,4-динитроанилин, *n*-анизидин, *n*-толуидин, *n*-броманилин, анилин диазосоединения в ряд по увеличению устойчивости,. Ответ обоснуйте.
- 7.4.15. Напишите продукты азосочетания H-кислоты (8-амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота) с фенилдиазонийсульфатом в слабокислой и щелочной средах.

### **7.5. Приведите данные о строении диазосоединений.**

- 7.5.1. Каково строение солей диазония? Отметьте сходства и различия в строении и свойствах солей диазония и аммония.

- 7.5.2. К какому классу соединений относятся гидраты окисей диазония, полученные действием влажной окиси серебра на хлориды фенилдиазония? Что происходит с ними при стоянии?
- 7.5.3. В чем различие в строении диазогидрата и борфторида фенилдиазония?
- 7.5.4. Почему при реакции иодистого метила с диазотатами серебра и натрия получаются разные продукты:



Ответ обоснуйте.

- 7.5.5. В чем различие в строении *n*-толилдиазония цианида и его хлорида?
- 7.5.6. Почему гидраты окисей фенилдиазония называют псевдокислотами, а диазогидраты (диазотаты) - псевдооснованиями?
- 7.5.7. Какие диазосоединения называют диазотатами? Каково их строение и в каких условиях они образуются? Приведите примеры.
- 7.5.8. Напишите строение соединений, образующихся при обработке влажной окисью серебра хлорида *n*-хлорфенилдиазония и последующей обработкой полученного продукта раствором едкого натра.
- 7.5.9. Каково строение продуктов, образующихся при действии минеральной кислоты на *син*- и *анти*-диазотаты? Приведите примеры.
- 7.5.10. Напишите структуры *син*- и *анти*-диазотатов и приведите примеры их получения. В чем причина наличия изомеров?
- 7.5.11. Напишите структуры соединений, которые могут существовать в растворах *n*-нитрофенилдиазонийхлорида при изменении pH среды.
- 7.5.12. Напишите этапы перехода от солей фенилдиазония к диазотатам.
- 7.5.13. Напишите этапы перехода от диазотатов к солям фенилдиазония. Через какие соединения эти превращения протекают?
- 7.5.14. Напишите реакции, иллюстрирующие наличие у диазотатов свойств амбидентных нуклеофилов.



7.5.15. Напишите схему diazotирования 2-хлор-4-нитроанилина нитрозилсерной кислотой в растворе моногидрата ( $H_2SO_4$ ).

### 7.6. Напишите реакции на свойства diazosоединений:

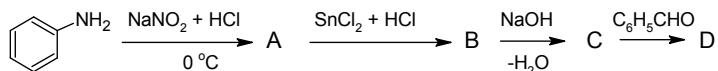
- 7.6.1. Почему при синтезе фторпроизводных по Шиману используют абсолютно сухие соли?
- 7.6.2. Расположите в ряд по увеличению устойчивости diazosоединения, полученные из следующих аминов: анилин, *n*-аминобензонитрил, 2,4-динитроанилин, *n*-фенетидин, *n*-толуидин, *n*-(*N,N*-диметиламино)дифениламин. Ответ обоснуйте.
- 7.6.3. Почему при замене diaзогруппы на гидроксил (для получения фенолов) обычно используют сульфаты или перхлораты, а не бромиды или хлориды фенилдиазония.
- 7.6.4. Спирты с солями diaзония образуют алкоксипроизводные (эфиры фенолов) или заменяют diaзогруппу на водород (окисляясь при этом до альдегида). Как будет измениться соотношение продуктов обеих реакций, если в *n*-положении к diaзогруппе будет находиться одна из групп:  $-NO_2$ ,  $-OCH_3$ ,  $-SO_3H$ ,  $-N(CH_3)_2$ ? Поясните свои соображения.
- 7.6.5. Почему для замены diaзогруппы на фтор не используют те же методы, что при замене на хлор, бром и иод? Как проводят замену diaзогруппы на фтор?
- 7.6.6. Какие побочные продукты могут образоваться при гомолитическом замещении diaзогруппы? Ответ поясните.
- 7.6.7. Почему замещение diaзогруппы на хлор и бром, в отличие от иода, требует применения катализатора?
- 7.6.8. Как объяснить образование борфторида трифенилоксония при разложении борфторида фенилдиазония в присутствии дифенилового эфира?
- 7.6.9. Фенилдиазонийхлорид сочетается с фенолом, но не вступает в реакцию с менее активным анизолом. 2,4-динитрофенилдиазонийхлорид сочетается с менее активным анизолом. 2,4,6-тринитрофенилдиазонийхлорид сочетается даже с углеводородом - мезитиленом (1,3,5-триметилбензолом). Как объяснить подобное различие в поведении?
- 7.6.10. Более или менее активным будет *n*-толилдиазонийхлорид в сравнении с фенилдиазонийхлоридом в реакциях сочетания?
- 7.6.11. Сочетание солей diaзония с первичными или вторичными (но не третичными) ароматическими аминами осложняется побочным образованием соединений, изомерных

азопроизводным. Предложите структуру этих соединений, пользуясь аналогией с реакцией азотистой кислоты со вторичным амином. При обработке минеральной кислотой оно регенерирует исходные реагенты, которые при рекомбинации дают азосоединения. Какова роль кислоты в ходе регенерации? Напишите уравнения соответствующих реакций.

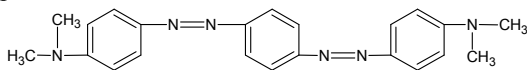
7.6.12. Как заменить диазогруппу на группы  $-\text{SH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ? Напишите уравнения реакций.

7.6.13. Приведите примеры реакций солей диазония без выделения азота.

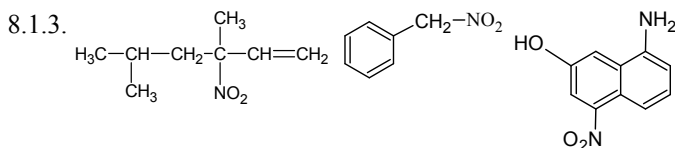
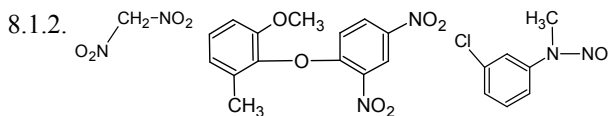
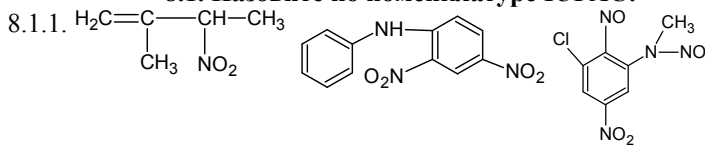
7.6.14. Расшифруйте схему превращений:

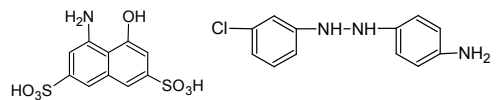
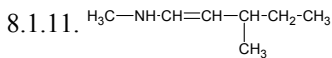
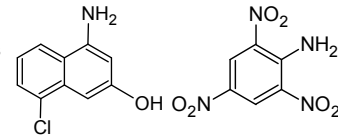
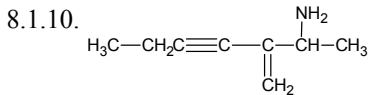
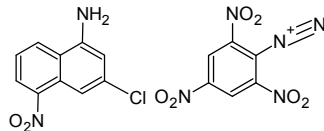
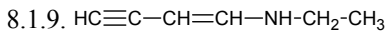
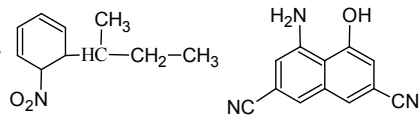
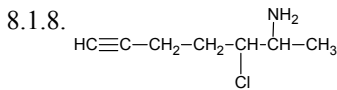
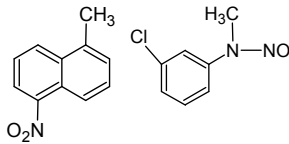
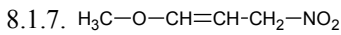
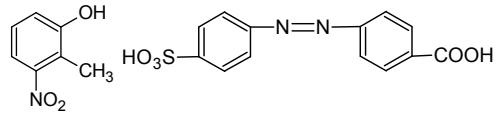
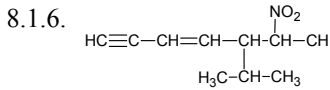
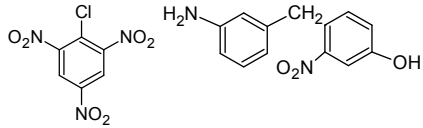
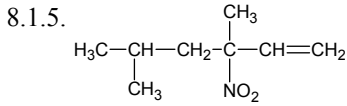
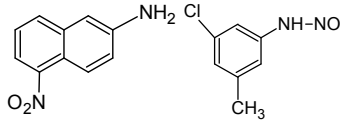
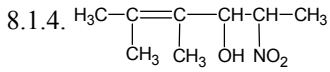


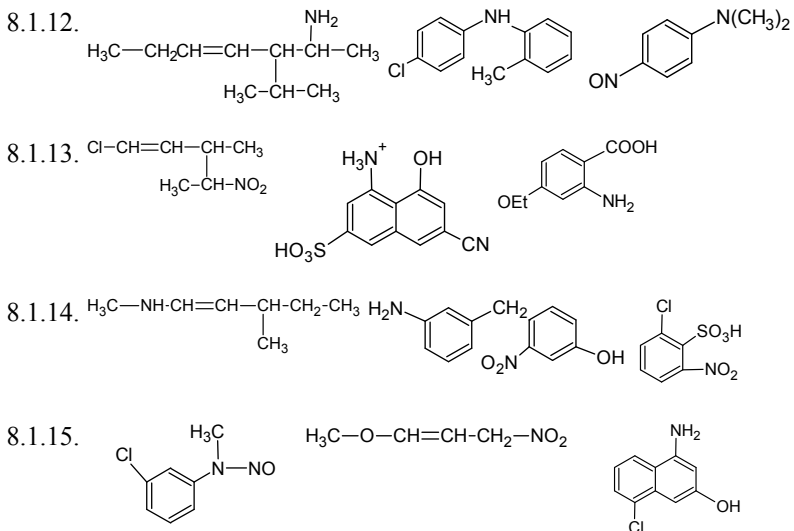
7.6.15. *n*-Фенилендиамин не может быть продиазотирован одновременно по обеим аминогруппам из-за того, что окисляется при этом. Для получения красителей на основе бис-диазотированного *n*-фенилендиамина используют 4-нитроанилин. Напишите схему получения на его основе приведенного ниже красителя:



### 8.1. Назовите по номенклатуре IUPAC:







## 8.2. Напишите структурные формулы соединений:

- 8.2.1. 1,3-Дихлор-2-бром-4,5-динитробензол;  
1,2,4-триметокси-5-(2-нитро-1-бутенил)-бензол
- 8.2.2. 1-(3-амино-1-метилпропенил)-2,4-динитробензол;  
2-(2,4-динитрофенокси)-1,3-диметоксибензол
- 8.2.3. 2-Амино-3-метил-5-нитробензойная кислота;  
2,2'-диамино-4-нитро-дифенил
- 8.2.4. 1N-фенил-4-нитрофенилендиамин-1,2; 4-нитро-2-аминодифениламин
- 8.2.5. Нитрометил-изопропил-*изо*-бутил-метан;  
5-метокси-4(2'-нитро)-пропилоктан
- 8.2.6. (4,4-дихлор-3,3-динитро-1-циклобутенил-1)-бензол;  
(3-бром-1-нитропропил)-бензол
- 8.2.7. 4N-(2-хлор-4,6-динитрофенил)-2,4-диаминотолуол;  
3-этокси-1-(1-нитроциклогексил)-гексен-4
- 8.2.8. 1-Амино-1,2-ди-(1-нитрофенил)-декадиен-4,6;  
4-(6-метокси-2-нафтил)-3-метил-1-нитрогексан-2-он
- 8.2.9. 8-Нитро-4-(нитроацетил)октановая кислота;  
3-нитро-3,4,5-три(4-хлорфенил)циклогексан
- 8.2.10. 2-(2-хлор-1-этилбутил)-5-нитроциклогексанкарбоновая кислота; 3-нитробутаннитрил
- 8.2.11. 1-(3-амино-1-метилпропенил)-2,4-динитробензол;  
3-этокси-1-(1-нитроциклогексил)-гексен-4

- 8.2.12. 4N-(2-хлор-4,6-динитрофенил)-2,4-диаминотолуол;  
(3-бром-1-нитропропил)-бензол
- 8.2.13. 2-Амино-3-метил-5-нитробензойная кислота;  
(4,4-дихлор-3,3-динитро-1-циклобутенил-1)-бензол
- 8.2.14. 2,2'-Диамино-4-нитро-дифенил; 2-(2-хлор-1-этилбутил)-5-нитроциклогексанкарбоновая кислота
- 8.2.15. 1-(3-амино-1-метилпропенил)-2,4-динитробензол;  
3-нитро-3,4,5-три(4-хлорфенил)циклогексан

### 8.3. Синтез нитросоединений

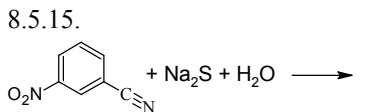
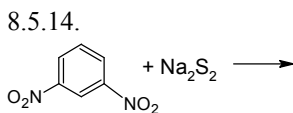
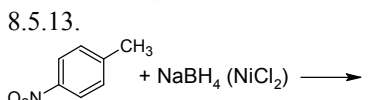
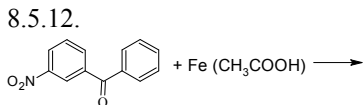
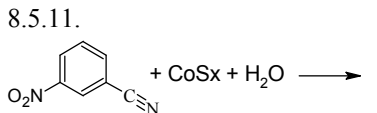
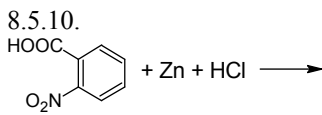
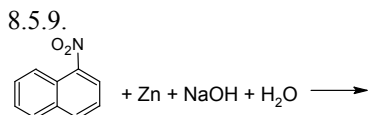
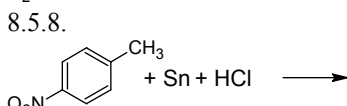
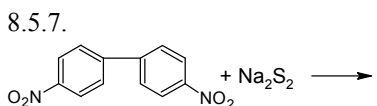
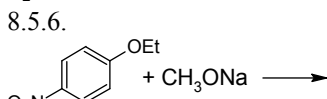
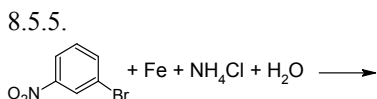
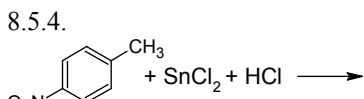
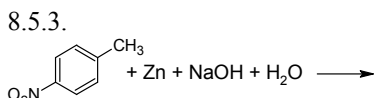
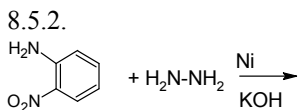
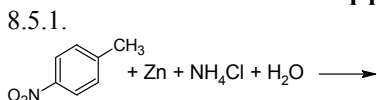
- 8.3.1. Напишите уравнения реакций получения из галогенопроизводных следующих нитросоединений:  
2-нитропропан, 2-нитро-2-метилбутан, 1-нитробутан
- 8.3.2. Какие продукты образуются при нитровании по Коновалову из алканов: пропан, изобутан, 2,3,3-триметилпентан?
- 8.3.3. Какой из ксилолов легче нитруется в кольцо и почему?
- 8.3.4. Какой продукт (и по какому механизму) получится при реакции толуола с концентрированной азотной кислотой в присутствии серной кислоты при небольшом нагревании? Приведите схему реакции.
- 8.3.5. Какой продукт (и по какому механизму) получится при реакции толуола с разбавленной азотной кислотой при небольшом нагревании (110-140 °С)? Приведите схему реакции.
- 8.3.6. Напишите все возможные продукты мононитрования: *m*-дихлорбензола, *o*-нитрохлорбензола.
- 8.3.7. Напишите все возможные продукты мононитрования: бензолсульфокислоты, *m*-динитробензола.
- 8.3.8. Что легче превратится в тринитропроизводное- 1,3-динитробензол или 2,4-динитротолуол, и почему?
- 8.3.9. Какими способами можно получить фенилнитрометан?
- 8.3.10. Напишите уравнение реакции получения 1-нитронафталина.
- 8.3.11. Какой продукт (и по какому механизму) получится при реакции этилбензола с разбавленной азотной кислотой при небольшом нагревании (110-140 °С)? Приведите схему реакции.
- 8.3.12. Как из изопентана синтезировать 2-нитро-3-метилбутан, свободный от изомеров 2-нитро-2-метилбутана?
- 8.3.13. Как из пропана синтезировать 1-нитропропан, свободный от изомеров 2-нитропропана?
- 8.3.14. Какие продукты получают при нитровании бутана:  
а) по Коновалову; б) при нитровании NO<sub>2</sub> при 450 °С?

- 8.3.15. Почему нельзя напрямую нитровать ароматические амины?  
Напишите последовательность реакций для успешного синтеза *m*-нитроанилина из анилина.

#### 8.4. Восстановление нитросоединений

- 8.4.1. Какие соединения образуются при восстановлении нитробензола в щелочной среде в присутствии цинковых опилок?
- 8.4.2. Какие соединения образуются при восстановлении нитробензола в щелочной среде в присутствии железных опилок?
- 8.4.3. Какие соединения образуются при восстановлении нитробензола в нейтральной среде в присутствии хлористого аммония?
- 8.4.4. Какие соединения образуются при восстановлении нитробензола в кислой среде в присутствии цинковых опилок?
- 8.4.5. Почему фенилгидроксиламин можно получить только в средах, близких к нейтральным pH?
- 8.4.6. Напишите до 5 известных Вам способов получения анилина из нитробензола.
- 8.4.7. Что такое «парциальное» восстановление нитрогруппы и для получения каких соединений можно его использовать?
- 8.4.8. Почему при восстановлении нитробензола цинком или SnCl<sub>2</sub> в концентрированной HCl наряду с анилином образуется также и *m*-хлоранилин?
- 8.4.9. Что получится при реакции *m*-динитробензола с сульфидом аммония, гидросульфидом аммония?
- 8.4.10. Что получится при реакции *m*-динитробензола с железными опилками в уксусной кислоте?
- 8.4.11. Почему для получения алифатических аминов практически не используется восстановление соответствующих нитросоединений?
- 8.4.12. Какие соединения образуются в результате восстановления в кислой среде (в присутствии цинка) 4,4'-диметилазоксibenзола?
- 8.4.13. Восстановлением какого соединения можно получить 2,2'-диметилгидразобензол? Приведите схему реакции.
- 8.4.14. Восстановлением какого соединения можно получить 4,4'-диметилазобензол? Приведите схему реакции.
- 8.4.15. Напишите продукты восстановления *m*-динитробензола и 1,5-динитроантрахинона сульфидом натрия. Почему нитропроизводные антрахинона нельзя восстанавливать металлами в присутствии кислот или электролитов?

**8.5. Напишите уравнения следующих реакций, расставьте коэффициенты:**



**8.6. Реакции нитросоединений**

8.6.1. Напишите уравнения реакций со щелочами (если они протекают): 2-метил-2-нитропропана, нитроэтана, 2-нитро-4-метилбутана.

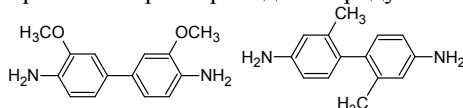
- 8.6.2. Напишите реакции взаимодействия с азотистой кислотой (если они проходят): 1-нитропропан, 2-нитропропан, 2-нитро-2-метилпропан.
- 8.6.3. Напишите реакции взаимодействия с азотистой кислотой: 2-нитро-2-метилбутан, 2-нитробутан, 1-нитро-2-метилпропан (если они проходят).
- 8.6.4. Напишите уравнения конденсации: нитроэтана и муравьиного альдегида.
- 8.6.5. Напишите уравнения конденсации: диметилнитрометана и формальдегида.
- 8.6.6. Напишите реакции взаимодействия нитроэтилена с HBr (в среде CCl<sub>4</sub>).
- 8.6.7. Что образуется при нагревании нитробензола с порошкообразным KOH на воздухе? Напишите уравнения реакций и рассмотрите механизм.
- 8.6.8. Что образуется при нагревании нитробензола с порошкообразным KOH при отсутствии воздуха? Напишите уравнения реакций и рассмотрите механизм.
- 8.6.9. Сравните химические свойства изомерных *o*-нитротолуола и фенилнитрометана.
- 8.6.10. Как по физическим и химическим свойствам можно отличить друг от друга два изомерных соединения: 1-нитропропан и *n*-пропилнитрит (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-N=O)?
- 8.6.11. Сырой *m*-динитробензол отмывают от примесей *o*- и *n*-динитробензолов промывкой водным раствором бисульфита натрия. Какие реакции при этом происходят?
- 8.6.12. Предскажите результат и обсудите механизм следующих реакций: тринитробензол с гидроксиламином; 2-хлор-5-нитробензолсульфонат натрия с NaOH.
- 8.6.13. Предскажите результат и обсудите механизм следующих реакций: динитротолуол с NH<sub>4</sub>HS; *o*-динитробензол с Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.
- 8.6.14. Напишите электронные и резонансные формулы соединений: нитрометан, нитробензол, 2,4,6-тринитрофенолят-анион.
- 8.6.15. Какая реакция протекает при растворении 2,4,6-тринитрохлорбензола в теплой воде? Напишите схему реакции и ее механизм.

### 9.1. Перегруппировки N-содержащих соединений

- 9.1.1. Напишите схему бензидиновой перегруппировки гидразобензола. В каких условиях она происходит?
- 9.1.2. Что называется дифенилиновой перегруппировкой?



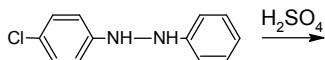
- 9.1.3. Напишите *o*- и *n*-семидиновые перегруппировки на конкретных примерах.
- 9.1.4. Напишите уравнение бензидиновой перегруппировки тетрафенилгидразина.
- 9.1.5. Что известно о механизме бензидиновой перегруппировки? Приведите ее схему.
- 9.1.6. Какое соединение образуется при нагревании хлоргидрата *N*-метиланилина в запаянном сосуде при 350 °С? Напишите схему реакции и ее механизм.
- 9.1.7. При нагревании гидрохлорида *N*-изобутиланилина образуется *n*-амино-трет-бутилбензол. Напишите схему реакции и сделайте предположения о ее механизме.
- 9.1.8. Какие соединения образуются из фенилгидроксиламина при действии серной кислоты в присутствии избытка этилового спирта? По какому механизму протекает реакция?
- 9.1.9. Какие соединения образуются из фенилгидроксиламина при действии серной кислоты в присутствии избытка анилина? По какому механизму протекает реакция?
- 9.1.10. Из дифениламина получите *n*-нитрозо-дифениламин.
- 9.1.11. Напишите формулы гидразосоединений, бензидиновая перегруппировка которых приводит к продуктам:



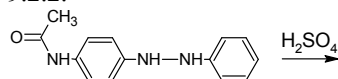
- 9.1.12. Напишите продукты бензидиновой перегруппировки для 4,4'-диметилгидразобензола и 4-сульфо-4'-карбоксихидразобензола.
- 9.1.13. *N,N*-диметиланилин прореагировал с азотистой кислотой и полученное соединение было обработано  $\text{KOH}$ , в результате чего получилось два соединения. Напишите схемы всех превращений и назовите соединения.
- 9.1.14. Какие соединения получатся при нагревании *N*-нитрозо-*N*-метиланилина с  $\text{HBr}$ ?
- 9.1.15. Приведите схему получения *n*-аминофенола из *N*-фенилгидроксиламина.

## 9.2. Допишите уравнения реакций:

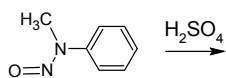
9.2.1.



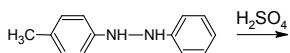
9.2.2.



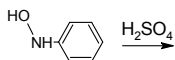
9.2.3.



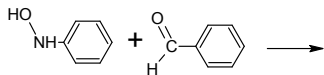
9.2.5.



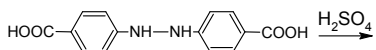
9.2.7.



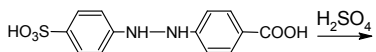
9.2.9.



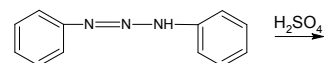
9.2.11.



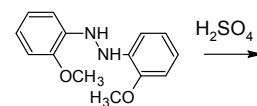
9.2.13.



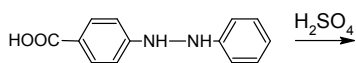
9.2.15.



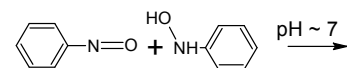
9.2.4.



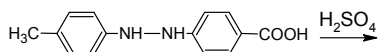
9.2.6.



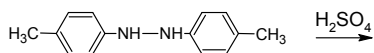
9.2.8.



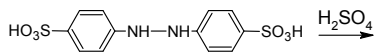
9.2.10.



9.2.12.

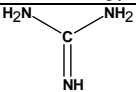

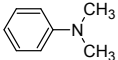
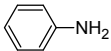

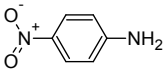
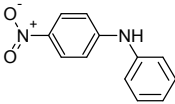
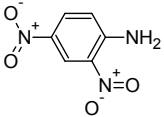


9.2.14.



Таблица

Основность аминов в водных растворах, измеренная в рКа их сопряженных кислот ( $R-N^+H_3$ )

Сопряженное основание («родительский», исходный амин)		рКа сопряженной кислоты
структура	наименование	
	Гуанидин	13,5
	Хинуклидин	10,6
$(CH_3CH_2)_2NH$	Диэтиламин	9,1
$(CH_3)_2NH$	Диметиламин	8,8
$CH_3CH_2-NH_2$	Этиламин	8,7
$(CH_3CH_2)_3N$	Триэтиламин	8,6
$CH_3-NH_2$	Метиламин	8,6
$(CH_3)_3N$	Триметиламин	7,8
$NH_3$	Аммиак	7,2
	N,N-диметиланилин	5,1
	Анилин	4,6
	Пиридин	3,1
	<i>p</i> -нитроанилин	1,0
	N-фенил- <i>p</i> -нитроанилин	-2,5
	2,4-динитроанилин	-4,5

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

### *Основная литература*

1. Робертс Д., Касерио М. Основы органической химии, в 2-х кн.: Пер. с англ./ Под ред. А. Н. Несмеянова, М.: Мир, 1978. Кн. 2. 888 с.
2. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия: Пер. с англ./Под ред. И. К. Коробициной. – М.; Мир, 1974.
3. Шабаров Ю. С. Органическая химия. – М.: Химия, 1994.
4. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии. В 2-х кн. М.; Химия, 1974. Кн. 1. 623 с. Кн. 2, 744 с.
5. Терней А. Современная органическая химия.– М.: Мир, 1981. Т. 1 и 2.
6. Реутов О. А., Курц А. Я., Бутин К. П. Органическая химия. – М.: МГУ, 1999. Т. 1,2.
7. Березин Б. Д., Березин Д. Б. Курс современной органической химии. – М.: высшая школа, 1999.
8. Белобородов В. Л., Зурабян С. Э., Лузин А. П., Тюкавкина Н. А. Органическая химия. Основной курс. – М.: Дрофа, 2003.
9. Марч Дж. Органическая химия. – М.: Мир, 1987-1988. Т. 1-4.
10. Гауптман З., ГрEFE Ю., Ремане Х. Органическая химия: Пер. с нем. Под ред. В. М. Потапова. М.: Химия, 1979. 832 с.
11. Фьюзон Р. Реакции органических соединений: Пер. с англ./Под ред. И. Ф. Луценко. М.: Мир, 1966. 645 с.
12. Левина Р. Я., Скварченко В. Р., Шабаров Ю. С. Практические работы по органической химии. Вып. V. – М.: Изд. МГУ, 1978. 245 с.
13. Илиел Э., Алдинжер Н., Энжиал С., Моррисон Г. Конформационный анализ: Пер. с англ./Под ред. А. А. Ахрена. М.: Мир, 1969. 592 с.

### *Дополнительная литература:*

14. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. – М.: Химия, 1991.
15. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. – М.: Химия, 1981. Т. 1,2.
16. Нейланд О. Я. Органическая химия.– М.: Высшая школа, 1990.

17. Агрономов А. Е. Избранные главы органической химии. – М.: Химия, 1996.
18. Артеменко А. И. Органическая химия.– М.: Высшая школа, 2003.
19. Тейлор Г. Основы органической химии.– М.: Мир, 1989.
20. Травень В. Ф. Органическая химия. Учебник для вузов. М.:ИКЦ «Академкнига», 2005 г.
21. Грандберг И. И., Органическая химия. М.: Высшая школа. 1980, 1987, 2001.
22. Петров А. А., Бальян Х. В., Трощенко А. Т., Органическая химия. 1973, 1981, 2002.

## СОДЕРЖАНИЕ

Альдегиды и кетоны . . . . .	3
Органические кислоты . . . . .	14
Амины, азо- , diaзосоединения, нитросоединения . . . . .	29
Рекомендуемая литература . . . . .	52