

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ГОУ ВПО “КЕМЕРОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ”

КАФЕДРА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В. Я. Денисов

Д. Л. Мурышкин

Т. Б. Ткаченко

Т. В. Чуйкова

**СБОРНИК ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Часть 4. Арены, галогеноарены, аренсульфоновые кислоты и производные с азотсодержащими функциональными группами

Учебное пособие

Кемерово 2008

УДК 547.1

Печатается по решению редакционно-издательского и методического советов ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

Рецензенты:

Канд. хим. наук, доцент Сеит-Аблаева С. К.

Д-р хим. наук, профессор Перкель А. Л.

Денисов, В.Я.

Сборник индивидуальных заданий по органической химии. Часть 4. Арены, галогеноарены, аренсульфоновые кислоты и производные с азотсодержащими функциональными группами: учебное пособие / В.Я. Денисов, Д.Л. Мурышкин, Т.Б. Ткаченко, Т.В. Чуйкова; Кемеровский госуниверситет - Кемерово: Кузбассвузиздат, 2008. – С. 90.

Сборник содержит вопросы и задачи к разделу курса органической химии «Арены, галогеноарены, аренсульфоновые кислоты и производные с азотсодержащими функциональными группами». Задачи каждого раздела включают в себя вопросы, являющиеся ключевыми при изучении каждого класса органических соединений: строение, свойства, механизмы реакций, целевой синтез.

ISBN

© ГОУ ВПО «Кемеровский госуниверситет», 2008

© В.Я. Денисов, Д.Л. Мурышкин,
Т.Б. Ткаченко, Т.В. Чуйкова

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	5
Раздел А. Ароматические системы, критерии ароматичности	5
Раздел Б. Изомерия и номенклатура.....	8
Раздел В. Химические свойства и способы получения	11
Раздел Г. Строение и реакционная способность	14
Раздел Д. Механизмы реакций	18
Раздел Е. Целевые синтезы.....	22
Раздел Ж. Определение структуры по свойствам	26
ГАЛОГЕНОАРЕНЫ И АРЕНСУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	30
Раздел А. Номенклатура и изомерия	30
Раздел Б. Способы получения	32
Раздел В. Химические свойства	34
Раздел Г. Механизмы реакций нуклеофильного ароматического замещения	37
Раздел Д. Определение строения соединений по их свойствам....	41
Раздел Е. Целевые синтезы.....	45
АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРО- И АМИНОСОЕДИНЕНИЯ.....	47
Раздел А. Изомерия и номенклатура	47
Раздел Б. Строение и реакционная способность	49
Раздел В. Способы получения и химические свойства	52
Раздел Г. Механизмы реакций	58
Раздел Д. Целевые синтезы.....	62
Раздел Е. Определение структуры по химическим свойствам	65
АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ	68
Раздел А. Получение и строение diazosоединений.....	68
Раздел Б. Способы получения и химические свойства diazosоединений.....	70
Раздел В. Механизмы реакций и реакционная способность diazosоединений.....	77
Раздел Г. Целевые синтезы	80
Раздел Д. Определение структуры по свойствам.....	85

ПРЕДИСЛОВИЕ

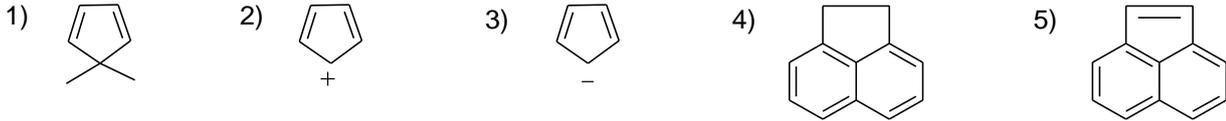
Решение задач и упражнений является необходимым условием для успешного изучения курса органической химии, поиск ответов на вопросы, поиск решений задач способствует не только более глубокому и продуктивному усвоению основ органической химии, но и формированию химической логики.

Обширность курса органической химии, обусловленная большим числом и разнообразием свойств органических соединений, обилием фактического материала и теоретических концепций требует от студентов систематической работы в течение всего периода изучения органической химии. При этом особое значение имеет самостоятельная работа студентов. Формы самостоятельной работы могут быть различными, однако, как показывает опыт преподавания органической химии, выполнение индивидуальных заданий по определенным темам с последующей проверкой их преподавателем представляет собой такую форму работы, которая позволяет, с одной стороны развивать самостоятельность, с другой стороны, контролировать и корректировать ее развитие.

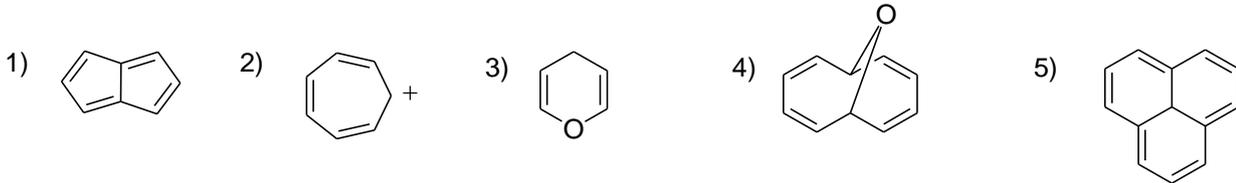
АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Раздел А. Ароматические системы, критерии ароматичности

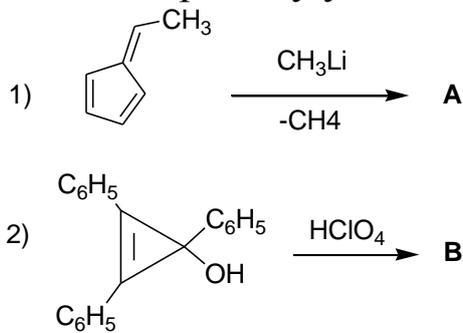
А-1. Укажите, какие из приведенных ниже соединений являются ароматическими, неароматическими или антиароматическими. Приведите критерий, которым Вы пользовались при выборе.



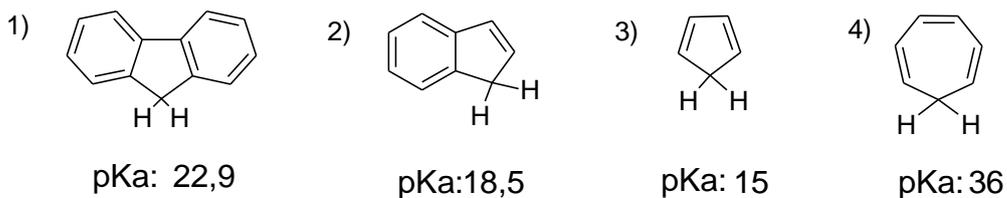
А-2. Среди приведенных ниже структур выберите ароматические, неароматические или антиароматические. Приведите критерий, которым Вы пользовались при выборе.



А-3. В результате следующих реакций образуются устойчивые (в инертной атмосфере) солеобразные продукты. Расшифруйте их строение, объясните причину устойчивости.

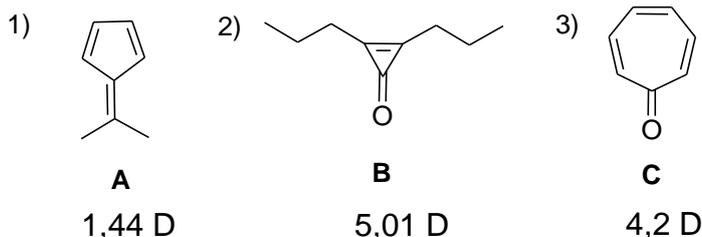


А-4. Объясните различие СН-кислотности метиленовых протонов в следующих соединениях:

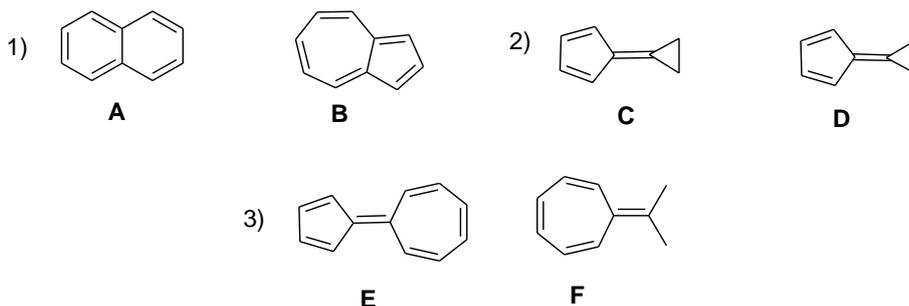


А-5. Известно, что соединения **А** – **В** обладают аномально высокими дипольными моментами. Объясните этот факт.

6



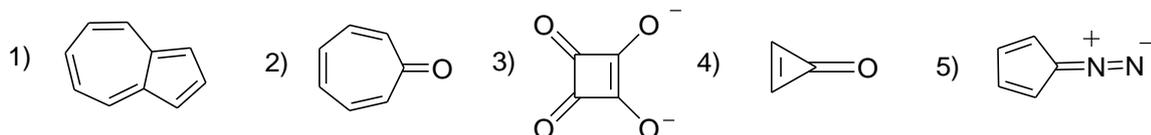
A-6. Укажите, какое из соединений в приведенных ниже парах обладает большим дипольным моментом. Аргументируйте свой ответ.



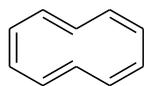
A-7. Циклопентадиен-2,4-он по сравнению с циклогептатриен-2,4,6-оном является весьма лабильным соединением и легко димеризуется при комнатной температуре. Объясните причину этого различия.

A-8. Теплоты сгорания бензола, циклогексана и циклогексена в газообразном состоянии равны 3298,4; 3946,6 и 3780,8 кДж/моль соответственно. Рассчитайте энергию резонанса бензола. Объясните ее физический смысл.

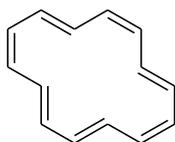
A-9. Изобразите резонансные структуры, благодаря вкладу которых молекула может приобрести хотя бы частичный ароматический характер.



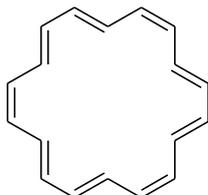
A-10. Объясните, почему из трех аннуленов, формально соответствующих критерию Хюккеля, только [18]-аннулен обладает явно выраженной устойчивостью, характерной для ароматических соединений.



[10] - аннулен

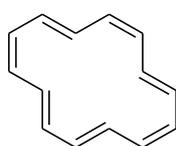


[14] - аннулен

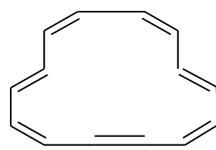
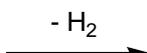


[18] - аннулен

A-11. Объясните, почему дегидрирование [14]-аннулена, формально соответствующего критерию ароматичности по Хюккелю, приводит к более устойчивому соединению – дегидро-[14]-аннулену, является ли последний ароматическим углеводородом?



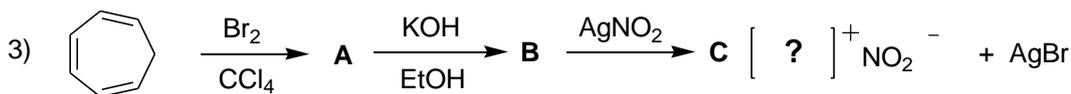
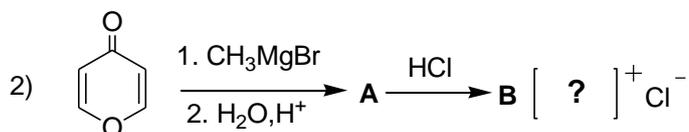
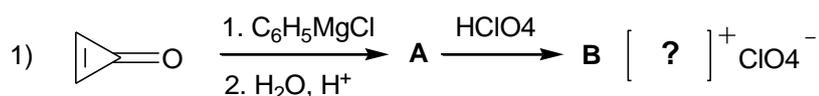
[14] - аннулен



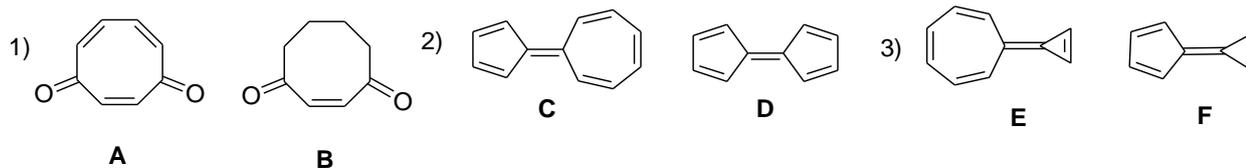
[14] - дегидроаннулен

A-12. Экспериментально найденная теплота гидрирования бензола равна 208,1 кДж/моль. Теплота гидрирования циклогексена 119,5 кДж/моль. Определите энергию резонанса бензола. Объясните ее физический смысл.

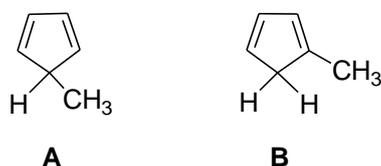
A-13. Выполните схемы превращений, охарактеризуйте конечные продукты, используя критерий ароматичности Хюккеля.



A-14. Укажите, какое из соединений в приведенных ниже парах обладает большим дипольным моментом. Аргументируйте свой ответ.



A-15. При реакции метилциклопентадиена **A** с гидридом натрия и последующей обработке получившегося соединения метилиодидом образуется несколько изомерных диметилциклопентадиенов. Объясните образование этих изомеров, изобразите их структурные формулы. Изменится ли результат реакции, если исходным соединением будет метилциклопентадиен **B**?

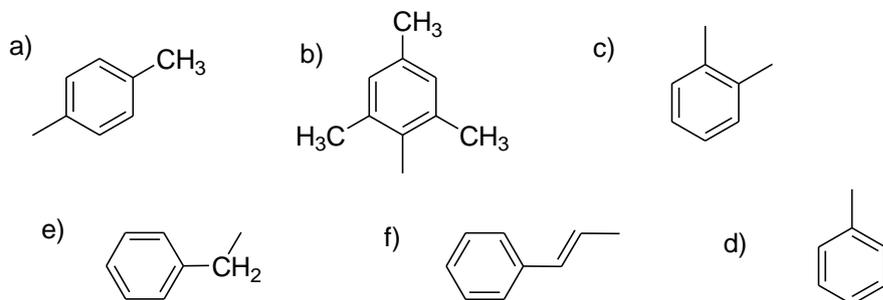


Раздел Б. Изомерия и номенклатура

Б-1. Напишите структуры следующих ароматических соединений:

- n*-нитродифенилметан;
- n*-*трет*-бутилтолуол;
- m*-бромаллилбензол;
- o*-нитробензилиденбромид;
- 3,4-дихлорбензолсульфокислота.

Б-2. Дайте названия следующим углеводородным радикалам:



Б-3. Напишите структуры следующих производных ароматического ряда:

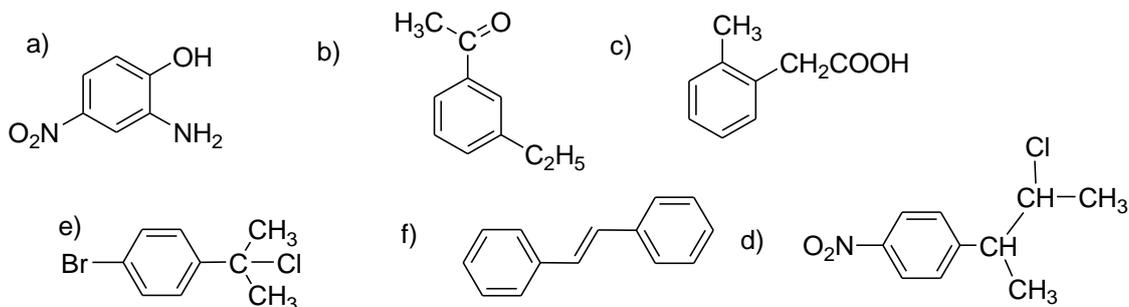
- m*-бромфенилуксусная кислота;

- б) *n*-ксилол;
 в) 1,2-дибром-3-фенилбензол;
 г) 2-бром-6-хлортолуол;
 д) 3,5-динитробензальдегид.

Б-4. Напишите структуры следующих ароматических соединений:

- а) 2-(4-хлорфенил)пропан;
 б) *цис*-1-хлор-3-(3-нитрофенил)циклогексан;
 в) 1-бром-3-хлорбензол;
 г) 3,5-динитробензойная кислота;
 д) *м*-толилциклопентан.

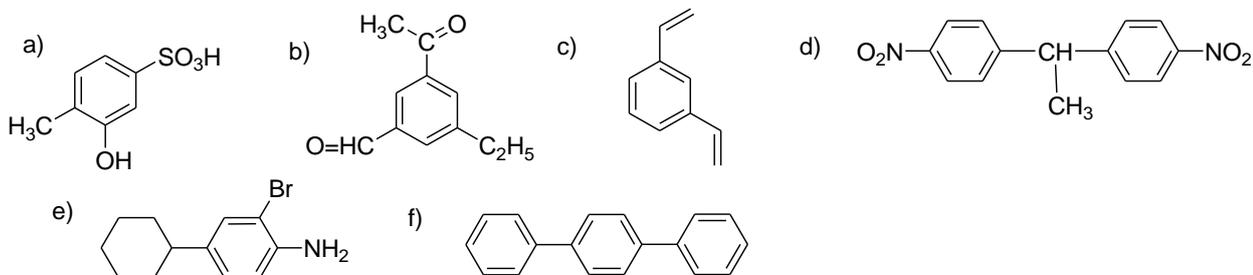
Б-5. Назовите следующие ароматические соединения:



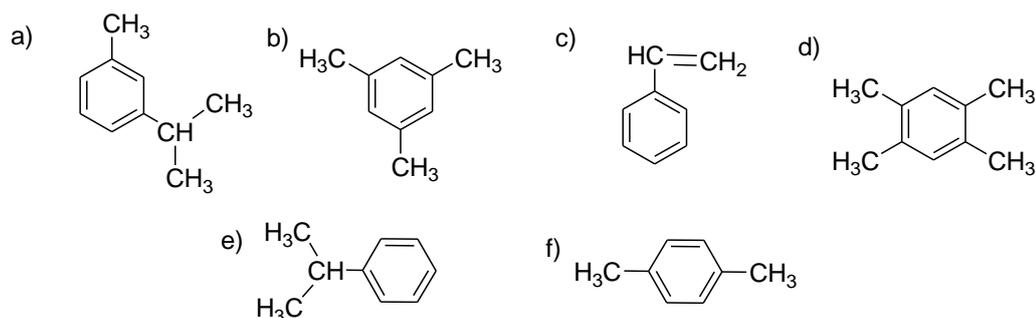
Б-6. Напишите структуры следующих ароматических соединений:

- а) *n*-толилметилкетон;
 б) 2,5-динитробензальдегид;
 в) *м*-нитробензолсульфокислота;
 г) 1,2-дигидрокси-3-фенилбутан;
 д) 1,1-дифенилэтан.

Б-7. Назовите следующие ароматические соединения:



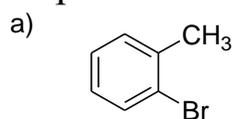
Б-8. Назовите следующие ароматические углеводороды:



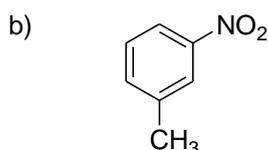
Для соединений b), c) и e) приведите тривиальные названия.

Б-9. Сколько изомерных гомологов бензола соответствует молекулярной формуле C_9H_{12} ? Напишите структуры и назовите их. Укажите тот изомер, который при дальнейшем монозамещении образует только одно соединение.

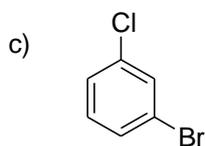
Б-10. Найдите ошибки в каждом из следующих названий, приведите правильные названия:



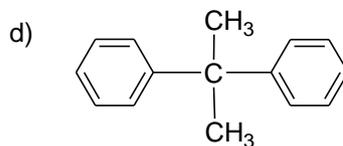
o-бромметилбензол



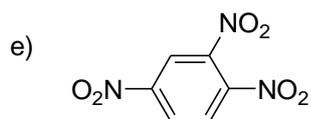
п-метилнитробензол



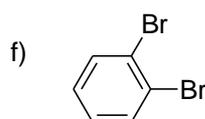
1-бром-5-хлорбензол



1-метил-1,1-дифенилэтан



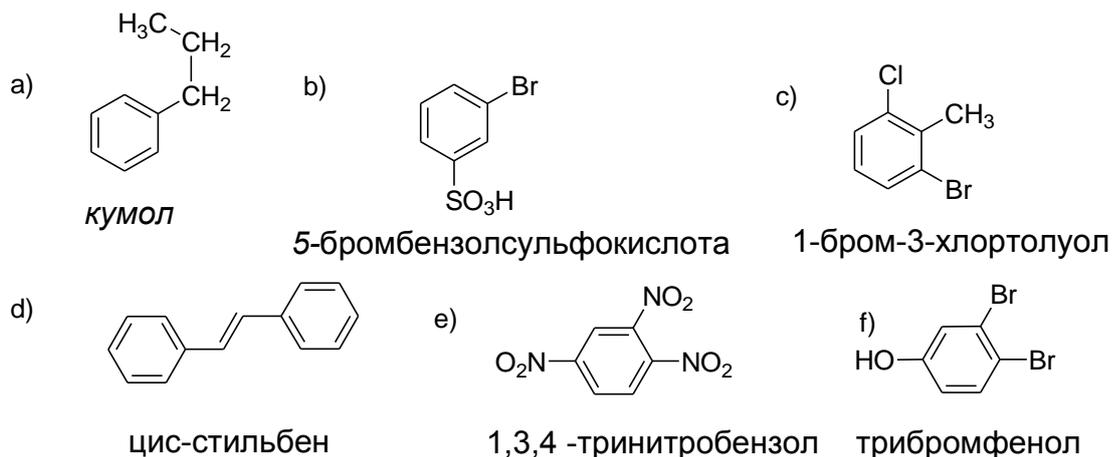
1,3,4 -тринитробензол



1,2-бромбензол

Б-11. Сколько существует изомерных дибромидов состава $C_6H_4Br_2$? Какой из них при дальнейшем бромировании образует только — один изомер, два изомера, три изомера? Назовите все соединения.

Б-12. Найдите ошибки в каждом из следующих названий, приведите правильные названия:

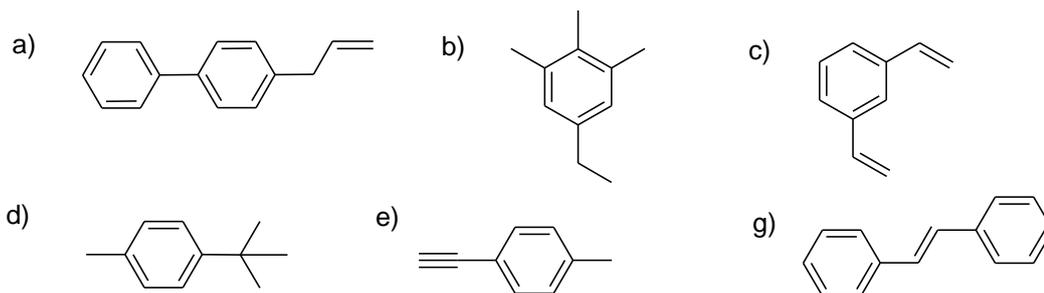


Б-13. Напишите структуры следующих ароматических соединений:

- 1,4-дифенилбутадие-н-1,3;
- n*-дибензилбензол;
- α -фенилэтиловый спирт;
- 2,4,6-тринитротолуол;
- m*-диацетилбензол.

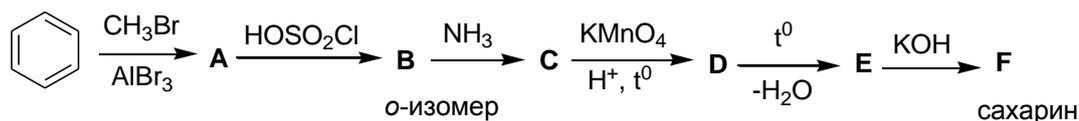
Б-14. Сколько изомеров может иметь бромнитротолуол? Напишите все структуры и назовите их.

Б-15. Назовите приведенные ниже ароматические соединения, укажите среди них пары изомеров:

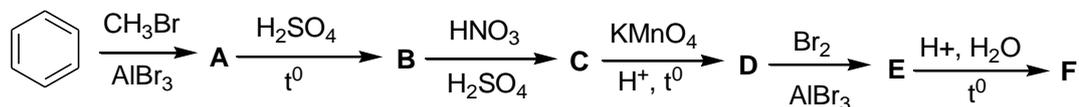


Раздел В. Химические свойства и способы получения

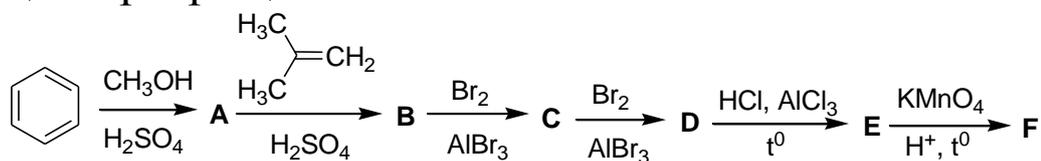
В-1. Выполните схему превращений, среди реакций укажите реакцию Фриделя-Крафтса, приведите ее механизм.



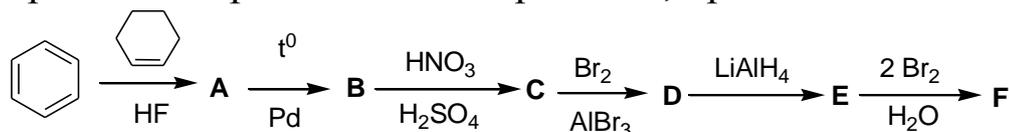
В-2. Выполните схему превращений. Укажите реакцию десульфирования, приведите ее механизм.



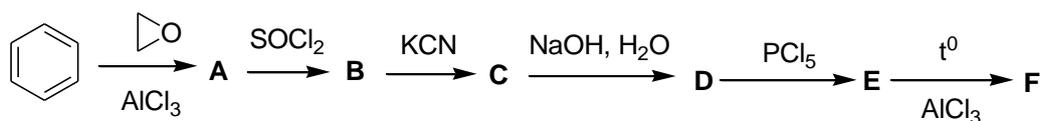
В-3. Выполните схему превращений. Приведите механизм реакции превращения **D** в **E**.



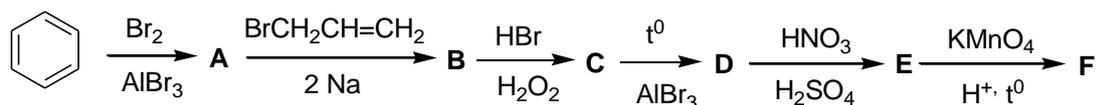
В-4. Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии происходит реакция алкилирования, приведите ее механизм.



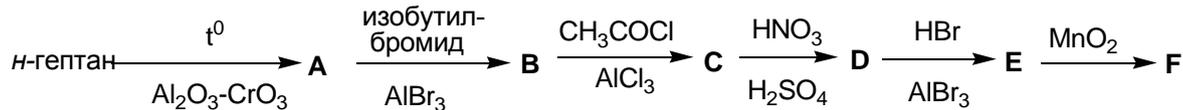
В-5. Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит ацилирование по Фриделю-Крафтсу. Приведите ее механизм.



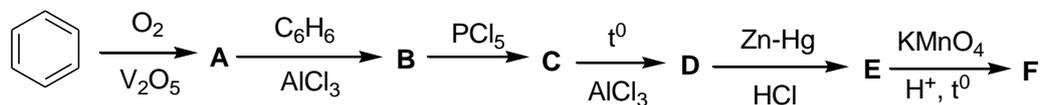
В-6. Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит алкилирование по Фриделю-Крафтсу. Приведите ее механизм.



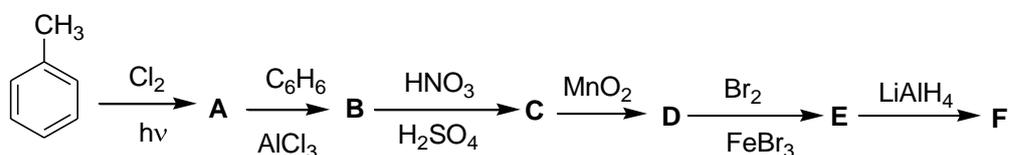
В-7. Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит дезалкилирование. Приведите ее механизм. Для чего используется эта реакция?



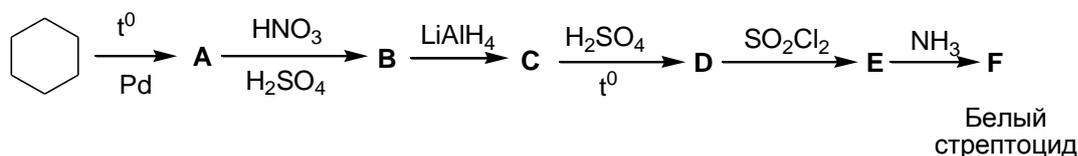
В-8. Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция ацилирования. Приведите ее механизм.



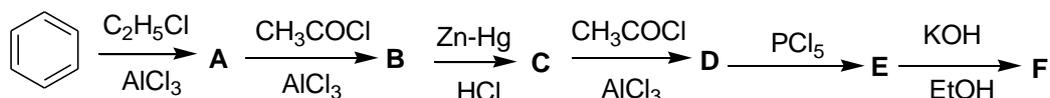
В-9. Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция алкилирования. Приведите ее механизм.



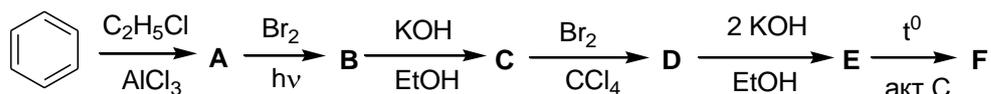
В-10. Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция нитрования. Приведите ее механизм.



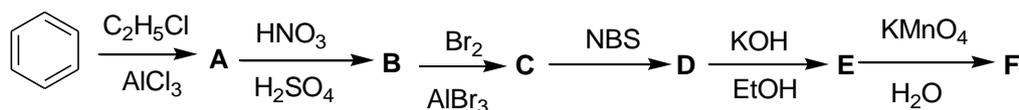
В-11. Выполните схему превращений, укажите стадии соответствующие реакциям электрофильного замещения S_{EAr} .



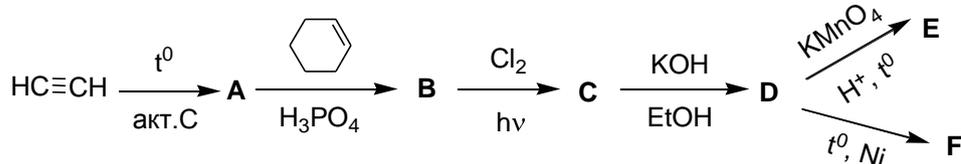
В-12. Выполните схему превращений. Укажите, какому типу соответствует реакция на каждой стадии: Ad_E , S_R , тримеризация, S_{EAr} , E.



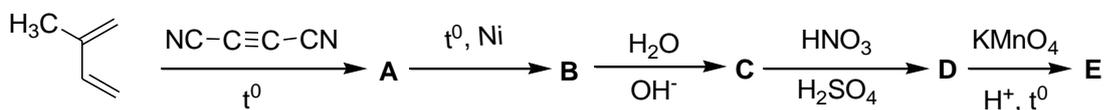
В-13. Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии реализуется реакция радикального замещения. Объясните ориентацию в этой реакции замещения.



В-14. Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии реализуется реакция радикального замещения. Объясните ориентацию замещения.



В-15. Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии реализуется реакция электрофильного замещения. Приведите ее механизм.



Раздел Г. Структура и реакционная способность

Г-1. Расположите приведенные ниже ароматические соединения по возрастанию реакционной способности в реакции каталитического галогенирования ($\text{Br}_2 + \text{AlCl}_3$):

- фенол;
- бензол;
- трифторметилбензол;
- толуол;
- нитробензол.

Укажите ориентацию замещения и электронные эффекты всех заместителей, для соединения г) приведите механизм реакции бромирования.

Г-2. Расположите приведенные ниже ароматические соединения по возрастанию реакционной способности в реакциях сульфирования ($\text{H}_2\text{SO}_4, t^0$):

- трихлорметилбензол;
- ацетанилид;

- в) бензойная кислота;
- г) бензол;
- д) анилин.

Укажите ориентацию замещения и электронные эффекты всех заместителей, для соединения в) приведите механизм.

Г-3. Расположите приведенные ниже ароматические соединения по возрастанию реакционной способности в реакциях нитрования ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$):

- а) толуол;
- б) бензол;
- в) *m*-ксилол;
- г) 1,4 – диметилбензол;
- д) мезитилен.

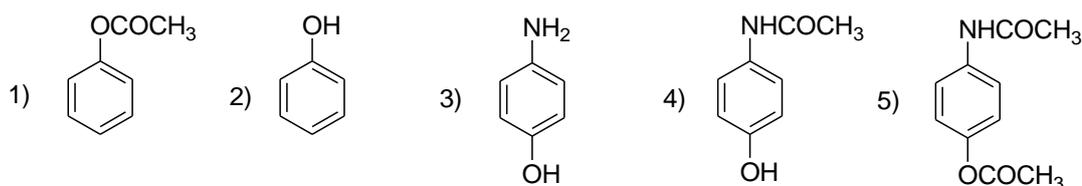
Укажите ориентацию замещения, для соединения в) приведите механизм реакции.

Г-4. Расположите приведенные ниже ароматические соединения по возрастанию реакционной способности в реакциях ацилирования по Фриделю-Крафтсу ($\text{CH}_3\text{COCl} + \text{AlCl}_3$):

- а) *n*-ксилол;
- б) толуол;
- в) хлорбензол;
- г) бензол;
- д) мезитилен.

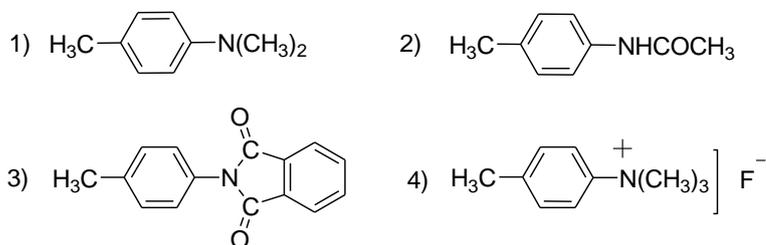
Укажите ориентацию замещения, для соединения в) приведите механизм реакции.

Г-5. Расположите приведенные ниже ароматические соединения по возрастанию реакционной способности в реакциях нитрования:

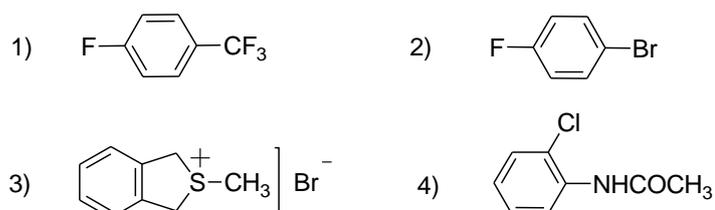


Укажите ориентацию замещения и электронные эффекты всех заместителей, для соединения в) приведите механизм реакции нитрования.

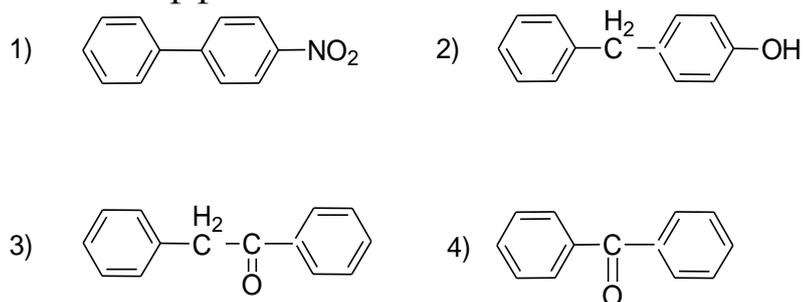
Г-6. Укажите место возможной атаки электрофильного реагента в следующих соединениях, аргументируйте свой ответ, используя представления об эффектах заместителей:



Г-7. Укажите место возможной атаки электрофильного реагента в следующих соединениях, аргументируйте свой ответ, используя представления об эффектах заместителей:



Г-8. Укажите место возможной атаки электрофильного реагента в следующих соединениях, аргументируйте свой ответ, используя представления об эффектах заместителей:



Г-9. Напишите уравнения реакций, в результате которых возникают электрофильные реагенты:

- $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 \rightarrow ?$
- $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}^+ \rightarrow ?$
- $\text{CO} + \text{HCl} (\text{AlCl}_3) \rightarrow ?$
- окись этилена + $\text{H}^+ \rightarrow ?$
- $\text{AgClO}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow ?$

Г-10. Закончите уравнения реакций, в результате которых возникают электрофильные реагенты:

- а) $C_5H_{11}ONO_2 + H^+ \rightarrow ?$
- б) $HF + BF_3 \rightarrow ?$
- в) $CH_3CH_2OH + H^+ \rightarrow ?$
- г) $Cl_2 + AlCl_3 \rightarrow ?$
- д) $CH_3COCl + AlCl_3 \rightarrow ?$

Г-11. Закончите уравнения реакций, в результате которых возникают электрофильные реагенты:

- а) $Cl_2 + H_2O (H^+) \rightarrow ?$
- б) $CH_2=O + HCl (ZnCl_2) \rightarrow ?$
- в) $(CH_3)_2CHCH_2Cl + AlCl_3 \rightarrow ?$
- г) $HCN + HCl (ZnCl_2) \rightarrow ?$
- д) $HNO_3 + (CH_3CO)_2O (H^+) \rightarrow ?$

Г-12. Расположите приведенные ниже соединения в ряд по легкости десульфирования, аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции:

- а) 4-нитробензолсульфокислота;
- б) 3-нитробензолсульфокислота;
- в) 3-метоксибензолсульфокислота;
- г) бензолсульфокислота;
- д) 4-метоксибензолсульфокислота.

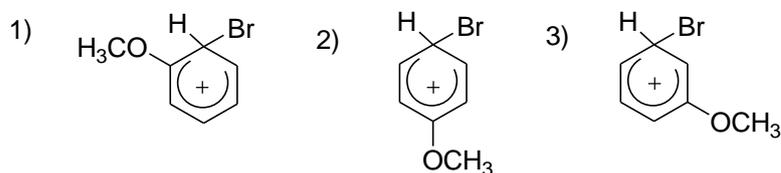
Г-13. Расположите приведенные ниже соединения в ряд по легкости десульфирования, аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции:

- а) 4-бром-3,5-динитробензолсульфокислота;
- б) 4-амино-3,5-динитро бензолсульфокислота;
- в) 4-бром-2,6-динитробензолсульфокислота;
- г) 4-амино-2,6-динитробензолсульфокислота;
- д) бензолсульфокислота.

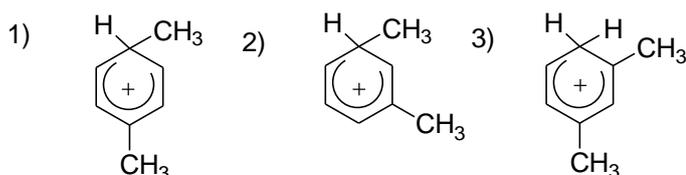
Г-14. Изобразите строение σ -комплексов с помощью набора резонансных структур, если возможно появление еще одной резонанс-

ной структуры (за счет заместителя) приведите ее. Оцените, какая из структур вносит наибольший вклад в делокализацию заряда.

а)

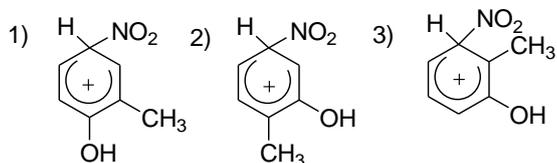


б)

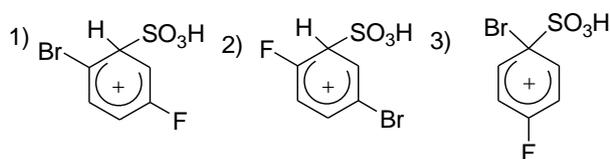


Г-15. Изобразите строение σ -комплексов с помощью набора резонансных структур, если возможно появление еще одной резонансной структуры (за счет заместителя) приведите ее. Оцените, какая из структур вносит наибольший вклад в делокализацию заряда.

A:



B:



Раздел Д. Механизмы реакций

Д-1. а) При алкилировании бензола *n*-бутилхлоридом в присутствии хлорида алюминия при 0°C образуется 34% бутилбензола и 66% *втор*-бутилбензола. Объясните механизм образования второго соединения.

б) После нагревания *n*-фторхлорбензола с хлоридом алюминия и HCl образовалась смесь изомерных соединений, содержащая 4% *орто*-, 64% *мета*- и 32% *пара*-фторхлорбензола. Предложите механизм образования каждого из изомеров.

Д-2. а) Циклогексилбензол образуется при взаимодействии бензола и циклогексена в присутствии H_2SO_4 . Почему взаимодействие изо-

мерных метилциклогексенов с бензолом, протекающее в присутствии HF, приводит к одному и тому же продукту – 1-метил-1-фенилциклогексану?

б) Иодирование фенола приводит к 2,4,6-трийодфенолу. Тот же продукт получается при иодировании 2,4,6-тридейтерофенола, но скорость реакции в 4 раза меньше. Используя представления о механизме, объясните этот факт.

Д-3. а) При бромировании салициловой кислоты избытком брома в водном растворе образуется 2,4,6-трибромфенол. Каков механизм этой реакции? Как будут вести себя в этих условиях *m*- и *p*-гидроксibenзойные кислоты?

б) При реакции алкилирования бензола алкилхлоридом, содержащим меченый атом хлора, в присутствии хлорида алюминия, метка оказывается как в хлориде алюминия, так и в выделившемся газообразном HCl. Объясните эти факты на основании механизма реакции алкилирования.

Д-4. а) В результате взаимодействия бензола с тремя молями метилхлорида в присутствии AlCl₃ при 0⁰C образуется в основном 1,2,4-триметилбензол, который при 100⁰C изомеризуется в 1,3,5-триметилбензол. Объясните механизм изомеризации.

б) 1,2,4,5-Тетраизопропилбензол нитруется азотной кислотой в уксусной кислоте, содержащей достаточное количество уксусного ангидрида для связывания выделяющейся воды с образованием 2,4,5-триизопропилнитробензола. Предложите механизм образования этого продукта.

Д-5. а) Объясните, почему при сульфировании хлорбензола 92 % серной кислотой не наблюдается кинетический изотопный эффект, а при сульфировании олеумом он есть.

б) Используя представления о механизме электрофильного замещения, объясните, почему в присутствии суперкислоты (HF-SbF₅) смесь нитропентаметилбензола и бензола превращается в пентаметилбензол и нитробензол.

Д-6. а) Предложите механизм, объясняющий образование смеси *n*-нитроанизола и 4-бром-2-нитроанизола при нитровании 4-броманизола.

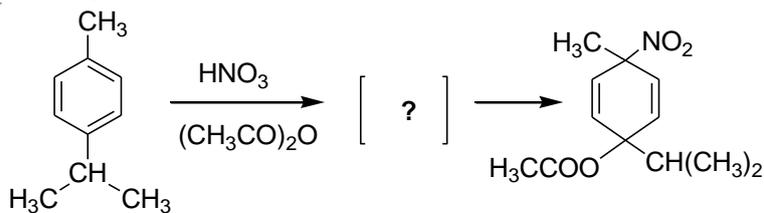
б) При бромировании ацетофенона получается около 70 % *o*-бромацетофенона, в то время как в присутствии эквимолярного количества AlCl_3 образуется *m*-бромацетофенон с выходом 75%. Предложите механизмы образования этих продуктов.

Д-7. а) Объясните, почему действие на толуол циановодорода и HCl в присутствии хлорида цинка и действие оксида углерода (II) и HCl в присутствии AlCl_3 приводит к одному и тому же продукту, какому? Приведите механизмы реакций.

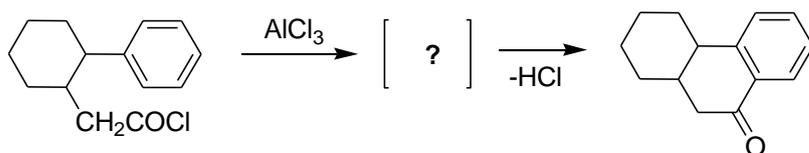
б) Нитрование *n*-ксилола азотной кислотой в уксусной кислоте приводит к образованию смеси 2,5-диметилнитробензола и 2,5-диметилфенилацетата. Предложите механизм, объясняющий образование этих соединений.

Д-8. а) 1,3,5-триметилбензол реагирует с цианидом цинка в присутствии HCl и AlCl_3 . Каково строение продукта реакции? Приведите ее механизм. Что произойдет при обработке первичного продукта водой?

б) Приведите структуру промежуточного продукта в следующей реакции:



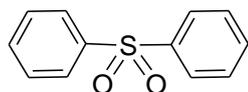
Д-9. а) Приведите структуру промежуточного продукта в следующей реакции:



б) *o*-Ксилол в присутствии каталитических количеств HF – BF₃ изомеризуется, образуя смесь трех ксилолов. В присутствии эквимолярного количества HF-BF₃ образуется только *m*-ксилол. Объясните эти факты, используя представления о механизме.

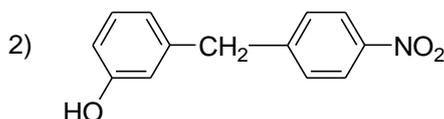
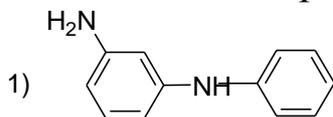
Д-10. а) Объясните, почему ацетаниlid нитруется в положение 4, а 2,6-диметилацетаниlid – в положение 3?

б) При сульфировании бензола моногидратом или олеумом иногда образуется дифенилсульфон. Предложите механизм его образования.



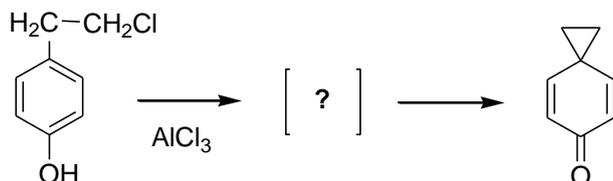
Д-11. а) Нитрование ароматических соединений в концентрированной азотной кислоте сильно замедляется при добавлении солей азотной кислоты и ускоряется в присутствии даже небольших количеств H₂SO₄. Дайте объяснение этим фактам.

б) В какое ядро и положение вступает сульфогруппа при сульфировании 94 % серной кислотой следующих соединений? Приведите механизм реакций.



Д-12. а) При нагревании смесь бензола и 1,2,3,5-тетраэтилбензола в присутствии HF и BF₃ превращается в смесь моно-, ди- и триэтилбензолов. Предложите механизм этих превращений.

б) Укажите структуру промежуточного продукта в следующей реакции:

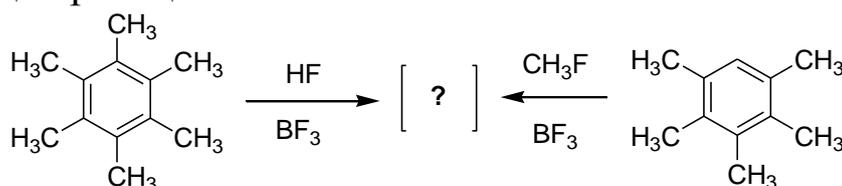


Д-13. а) Сложные эфиры карбоновых кислот могут служить в качестве реагентов реакции Фриделя-Крафтса. Какие образуются продукты из фениловых и метиловых эфиров бензойной кислоты и

бензола в присутствии хлорида алюминия? Приведите механизм реакций.

б) При нитровании *n*-дибромбензола концентрированной азотной кислотой получен 2,5-дибромнитробензол (60 %), 4-бромнитробензол (34 %) и 1,2,4-трибромбензол (6 %). Объясните пути образования этих соединений.

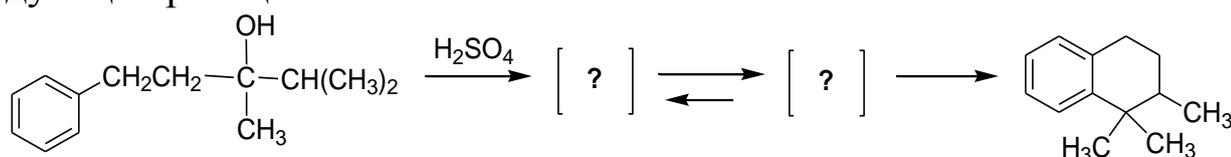
Д-14. а) Укажите структуру промежуточного продукта в следующей реакции:



б) При бромировании фенола в воде образуется 2,4,6-трибромфенол, а в неполярном растворителе (CCl_4) при 0°C – *n*-бромфенол с небольшой примесью *o*-бромфенола. Объясните роль растворителя в этой реакции.

Д-15. а) Нитрование *n*-ксилола азотной кислотой в уксусной кислоте приводит к образованию смеси 2,5-диметилнитробензола и 2,5-диметилфенилацетата. Объясните эти данные, приведите механизмы реакций образования этих продуктов.

б) Приведите структуру промежуточных продуктов в следующей реакции:



Раздел Е. Целевые синтезы

Е-1. Предложите путь синтеза:

- 2-бромбензойной кислоты из бензола;
- мета*-хлортрихлорметилбензола из бензола;
- пара*-бромбензойной кислоты из толуола;
- 3-бром-4-аминобензойной кислоты из толуола.

Е-2. Предложите путь синтеза:

- 2,6-дибромфенола из фенола (гидроксibenзола);
- 3-аминобензолсульфокислоты из нитробензола;
- 2-бром-1,4-диметилбензола из бензола;
- 2,6-динитро-4-бромбензойной кислоты из толуола.

Е-3. Предложите путь синтеза:

- 3-бром-4-метилбензолсульфокислоты из бензола;
- 1,3,5-тринитробензола из толуола;
- 2,6-дибром-1-аминобензола из бензола;
- 3-бром-4-трихлорметил-5-нитробензолсульфокислоты из бензола.

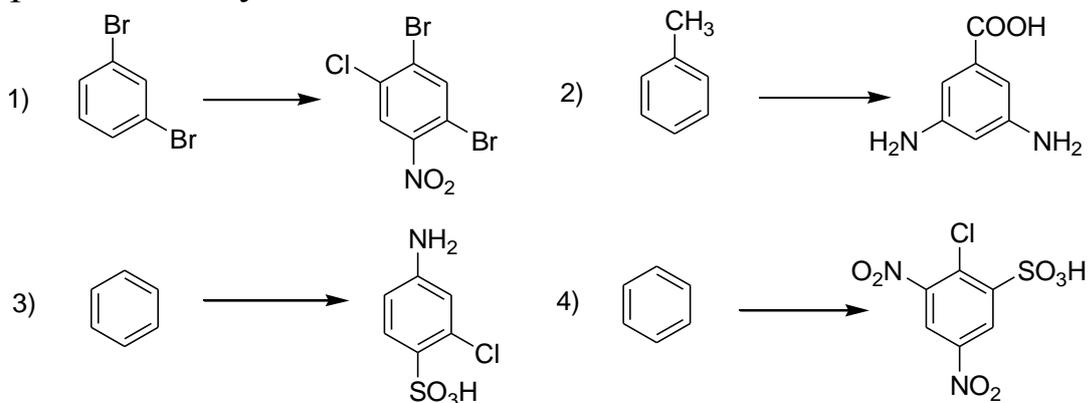
Е-4. Предложите путь синтеза:

- 1,2-дибром-1-(*пара*-бромфенил)этана из бензола;
- 2-хлор-4-нитробензойной кислоты из бензола;
- 4-амино-2-хлорбензолсульфокислоты из нитробензола;
- 2-бромтерефталевой (*пара*-бензолдикарбоновой) кислоты из толуола

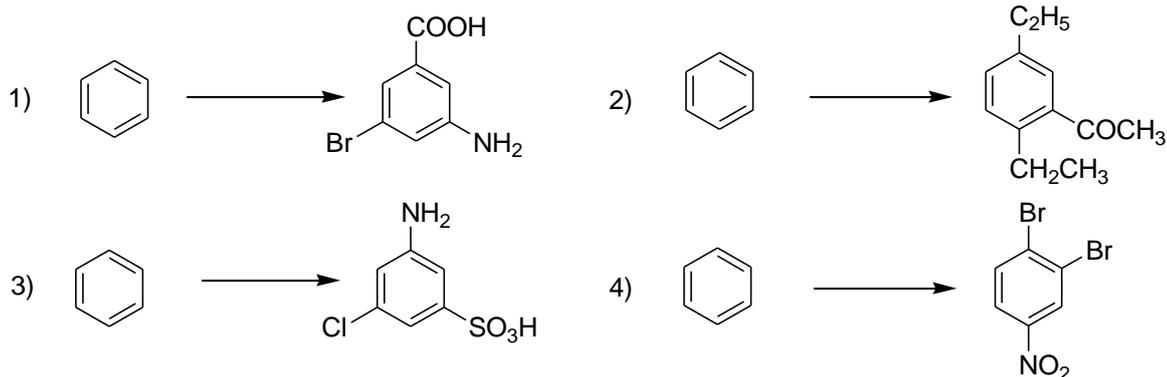
Е-5. Предложите путь синтеза:

- 1,4-дибром-2,6-динитробензола из бензола;
- 1,2-дибром-1-(*пара*-бромфенил)-этана из бензола
- 2-нитро-1,4-диметилбензола из бензола;
- 1,3-диаминобензолсульфокислоты из бензола

Е-6. Предложите путь синтеза:



Е-7. Предложите путь синтеза:



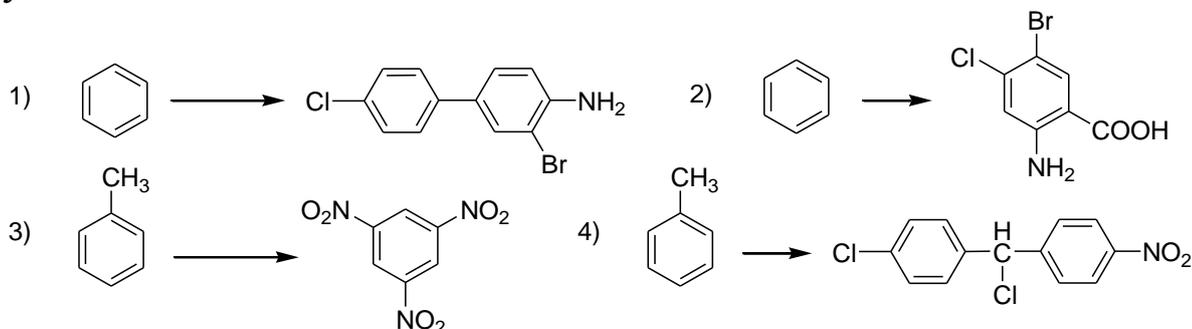
Е-8. Предложите путь синтеза из бензола следующих ароматических соединений. Желательно, чтобы на каждой стадии действие уже имеющихся заместителей было согласованным.

- 2,5-диброманилин;
- 3,4-диброманилин;
- 3-бром-4-сульфоанилин;
- 3,5-дисульфоанилин.

Е-9. Предложите путь синтеза из толуола следующих ароматических соединений. Желательно, чтобы на каждой стадии действие уже имеющихся заместителей было согласованным.

- 2,6-динитробензилхлорид;
- бис(*n*-хлорфенил)хлорметан;
- 2-бром-5-нитро-1,4-диэтилбензол;
- 2-амино-3-хлор-4-нитробензойная кислота.

Е-10. Предложите путь синтеза из толуола следующих ароматических соединений. Желательно, чтобы на каждой стадии действие уже имеющихся заместителей было согласованным.



Е-11. Предложите оптимальную схему синтеза из анизола (метоксибензола) следующих соединений:

- 2-бром-4-нитроанизол;
- 4-бром-2-нитроанизол;
- n*-метоксистирол;
- 3-бром-4-метоксианилин.

Е-12. Напишите уравнения реакций, с помощью которых из бензола можно получить следующие соединения:

- 4-*трет*-бутил-2-нитротолуол;
- 3-бром-4-метилацетофенон;
- 2-бром-4-нитробензойная кислота;
- 2-бром-2-фенилпропан.

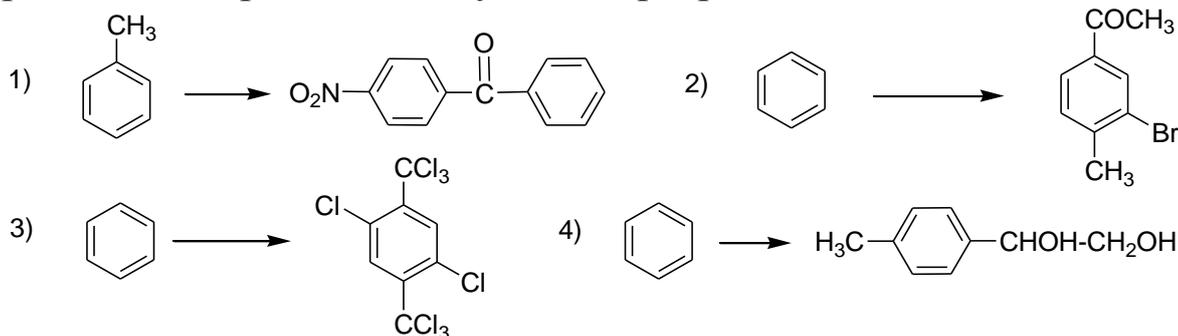
Е-13. Предложите последовательность реакций, с помощью которых можно провести следующие превращения:

- изопропилбензол \rightarrow *n*-сульфобензойная кислота;
- o*-ксилол \rightarrow 4-*трет*-бутилфталевая кислота;
- бензол \rightarrow 1,2,3-трибром-1-(*n*-бромфенил)пропан;
- бензол \rightarrow 3,4-дибромацетофенон.

Е-14. Предложите последовательность реакций, с помощью которых можно провести следующие превращения:

- нитробензол \rightarrow 2,5-диброманилин;
- бензол \rightarrow 2,4,5-трихлоранилин;
- толуол \rightarrow 2-бром-6-нитробензойная кислота;
- этилбензол \rightarrow 1-(*n*-бромфенил)-2-бромэтан.

Е-15. Предложите последовательность реакций, с помощью которых можно провести следующие превращения:



Раздел Ж. Определение структуры по свойствам

Ж-1. Конденсацией кетона в присутствии кислоты получен углеводород C_9H_{12} , озонлиз которого дает только один продукт, а окисление перманганатом калия в кислой среде приводит к образованию бензолтрикарбоновой кислоты. Определите строение углеводорода, напишите уравнения всех указанных в задаче превращений.

Ж-2. Определите структуры двух изомерных углеводородов **A** и **B** состава C_8H_{10} , если известно, что оба углеводорода обесцвечивают бромную воду. Углеводород **A** образует белый осадок при действии реактива Толленса, а при жестком окислении превращается в бензойную кислоту. Углеводород **B** не реагирует с аммиачным комплексом оксида серебра, а при окислении образует фталевую кислоту.

Ж-3. Определите структуру ароматического углеводорода состава C_9H_{12} , если при его хлорировании в присутствии $AlCl_3$, может образоваться три монохлорпроизводных, а в условиях фотохимического хлорирования – два. Напишите схему озонлиза этого углеводорода.

Ж-4. Углеводород **A** состава C_8H_{10} при восстановлении по Берчу (действием металлического натрия в жидком аммиаке) превращается в соединение **B** состава C_8H_{12} , при озонлизе которого образуется только 3-оксобутаналь. Определите структуру углеводородов **A** и **B**. Напишите уравнения всех указанных в задаче превращений.

Ж-5. При циклизации и последующем дегидрировании алкана состава C_8H_{18} образуются три соединения **A**, **B** и **C**. Соединение **A** обесцвечивает бромную воду, в отличие от соединений **B** и **C**. При окислении соединений **A**, **B** и **C** в продуктах обнаружены только бензойная и фталевая кислоты. Напишите структуры всех перечисленных соединений и уравнения реакций.

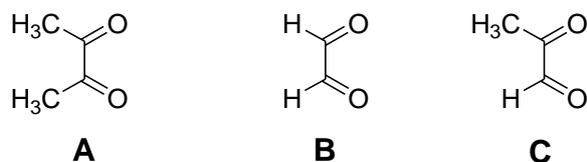
Ж-6. Определите структуру ароматического углеводорода **X**, который существует в виде геометрических изомеров, обесцвечивает

бромную воду. При озонировании **X** эквимольным количеством озона и последующем гидролизе озонида в присутствии цинковой пыли образуется бензальдегид в качестве единственного продукта реакции.

Ж-7. *o*-Хлорбензилхлорид в условиях реакции Вюрца-Фиттига образует смесь двух изомерных соединений **A** и **B** состава $C_{14}H_{12}$. Соединение **A** при нагревании с раствором перманганата калия превращается в бензойную кислоту, а соединение **B** – в дифеновую кислоту. Определите структуры **A** и **B**. Напишите все реакции, приведенные в условиях задачи.

Ж-8. Определите структуру ароматического углеводорода **X**, если известно, что он не подвергается хлорированию в присутствии $AlCl_3$, при облучении взаимодействует с хлором, образуя единственный монохлорид. Окисление соединения **X** приводит к образованию многоосновной карбоновой кислоты **Y**, которая при нагревании легко превращается в продукт **Z** состава $C_{12}O_9$. Напишите уравнения всех указанных в задаче превращений.

Ж-9. Определите структуру гомолога бензола **X**, который при каталитическом бромировании может образовать два изомерных монобромида, а при озоноллизе превращается в смесь карбонильных соединений: **A** – **C**. Напишите уравнения всех указанных превращений.



Ж-10. Определите структуры изомерных гомологов бензола **A**, **B** и **C**, если соединение **A** в условиях каталитического бромирования образует только один монобромид, а при озоноллизе превращается в метилглиоксаль – $CH_3-CO-CH=O$. Соединение **B** может образовать три изомерных монобромида в условиях каталитического бромирования, озоноллиз **B** приводит к образованию смеси трех карбонильных соединений: метилглиоксалью – $CH_3-CO-CH=O$, глиоксалью – $O=CH-CH=O$ и диацетилю – $CH_3-CO-CO-CH_3$. Изомер **C** при бро-

мировании в присутствии AlCl_3 образует два монобромида, озонлиз соединения **C** приводит к образованию той же смеси карбонильных соединений, что и в случае с **B** (но в другом соотношении). Определите структуры всех соединений и напишите уравнения всех перечисленных реакций.

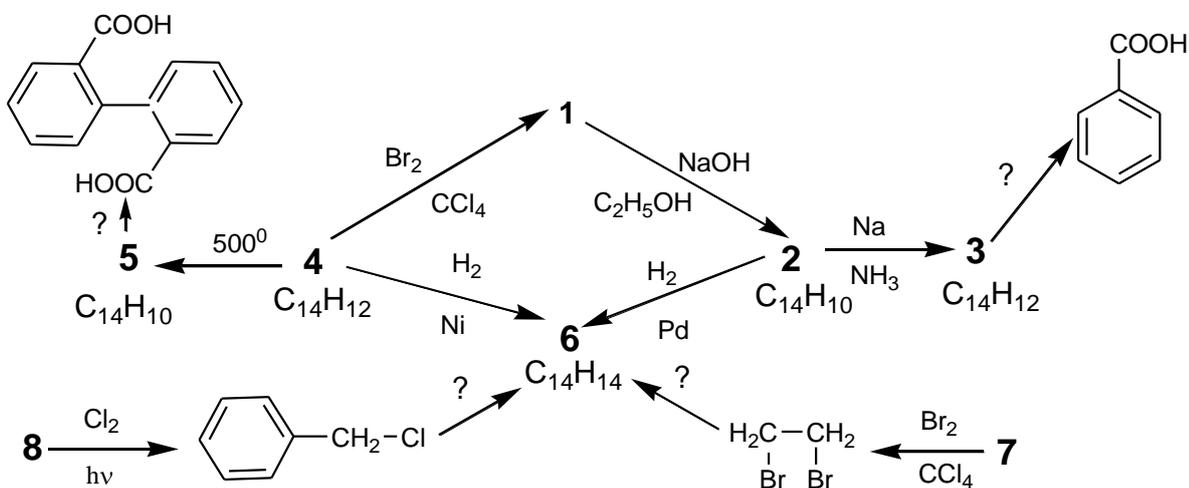
Ж-11. Углеводород **X** (C_6H_6), образующийся из ацетилена в присутствии солей одновалентной меди, при нагревании над активированным углем превращается в соединение **Y** состава $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$, которое обесцвечивает бромную воду, присоединяя при этом 6 моль брома. Окисление углеводорода **Y** раствором перманганата калия при нагревании приводит к поликарбоновой кислоте **Z**, которая легко подвергается дегидратации, образуя тетрациклическое соединение состава C_{12}O_9 . Расшифруйте структуры всех указанных соединений, приведите уравнения реакций.

Ж-12. Определите структуру углеводорода **A** состава C_8H_6 , который образует красный осадок под действием аммиачного раствора хлорида меди (I), а при нагревании до 400°C над активированным углем превращается в углеводород **B**, в структуре которого имеется четыре типа протонов. Напишите все реакции, приведенные в условиях задачи.

Ж-13. Углеводород **X** не вступает в реакцию хлорирования в присутствии хлорида железа, при действии фтористого метила в присутствии SbF_5 дает окрашенный раствор продукта **Y**, проводящий электрический ток. При стоянии **Y** отщепляет HF и превращается в соединение **Z** состава $\text{C}_{13}\text{H}_{20}$. Определите структуры всех указанных соединений, напишите уравнения приведенных в задаче превращений.

Ж-14. Определите структуру углеводорода **A** состава $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, который легко обесцвечивает бромную воду, а при нагревании до 400°C над активированным углем превращается в углеводород **B**, в структуре которого имеется три типа протонов. Напишите все реакции, приведенные в условиях задачи.

Ж-15. Ниже приведена схема превращений органических веществ **1-8**. Приведите структурные формулы соединений **1-8** и назовите их. Укажите реагенты и условия проведения реакций, содержащих знак «?».



ГАЛОГЕНОАРЕНЫ И АРЕНСУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Раздел А. Номенклатура и изомерия

А-1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

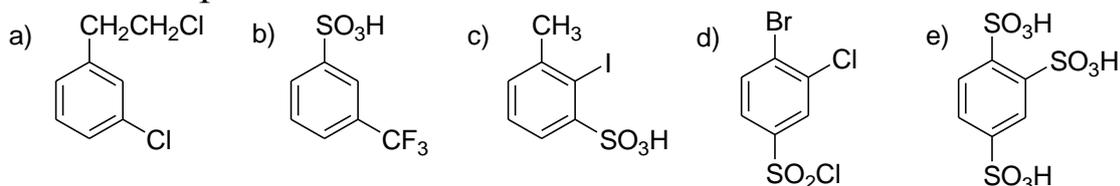
- 1-фтор-2,4-дихлорбензол;
- сульфаниловая кислота;
- α -хлор- α -фенилэтан;
- n*-толуолсульfoxлорид;
- o*-бромбензолсульфонат калия.

А-2. Напишите структурные формулы всех изомерных дихлорбензолсульфоновых кислот. Назовите эти соединения.

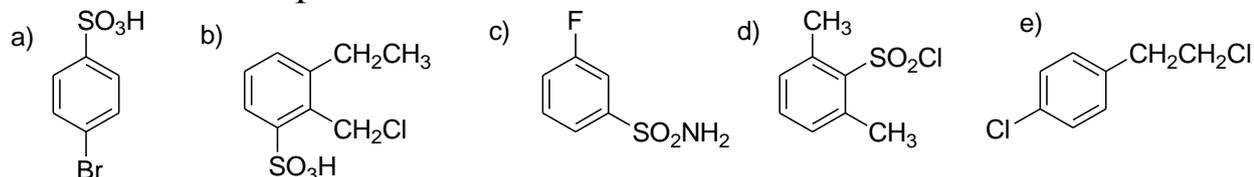
А-3. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 2-хлор-3-бромбензолсульfoxлорид;
- p*-хлорбензилбромид;
- 4-иодбензолсульfoxлорид;
- N*-хлорбензолсульфамид;
- o*-толуолсульфонат бария.

А-4. Назовите приведенные ниже соединения:



А-5. Назовите приведенные ниже соединения:



А-6. Напишите структурные формулы всех изомерных:

- трифторбензолов;
 - бензолдисульфоновых кислот.
- Назовите эти соединения.

A-7. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) *n*-хлорбензилбромид;
- б) 2-бром-3-хлорбензолсульфо кислота;
- в) 2,4-дииодбензолсульфо хлорид;
- г) *N,N*-дихлорбензолсульфо амид;
- д) *m*-бензолдисульфо кислота.

A-8. Напишите структурные формулы всех изомерных бромбензолдисульфо кислот. Назовите эти соединения.

A-9. Сколько изомерных соединений можно получить при введении одного атома хлора в молекулу *o*-толуолсульфо кислоты? Приведите структурные формулы этих соединений и назовите их.

A-10. Напишите структурные формулы следующих соединений:

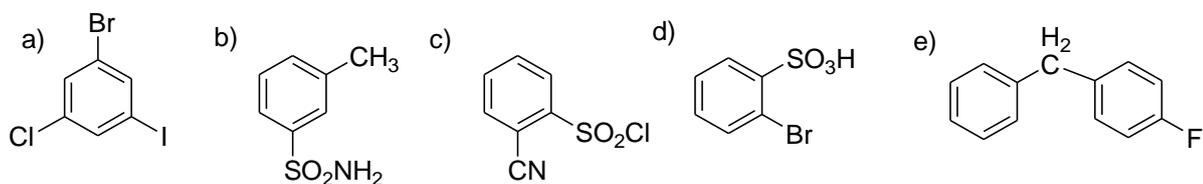
- а) *n*-трифторметилбензолсульфо кислота;
- б) *m*-бромбензонитрил;
- в) бензотрихлорид;
- г) метил-*n*-толуолсульфо нат;
- д) 1,2-ди(4-бромфенил)этан.

A-11. Напишите структурные формулы всех изомерных нитрохлорбензолсульфо кислот. Назовите эти соединения.

A-12. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) *m*-дибромбензол;
- б) *n*-хлорбензолсульфо нат натрия;
- в) 1-иод-2-(*n*-сульфо фенил)этан;
- г) *N*-хлор-3-бромбензолсульфо амид;
- д) 4-хлорбензилхлорид

A-13. Назовите приведенные ниже соединения:



А-14. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) *n*-бромфенилсульфонат бария;
- б) *o*-хлорбензолсульфохлорид;
- в) дифенилсульфон;
- г) 1,1-дихлор-2-(2,4-дибромфенил)этан;
- д) 4-трифторметилбензолсульфоокислота.

А-15. Напишите структурные формулы всех изомерных гексафтортолуолов общей формулы $C_7H_2F_6$. Назовите эти соединения.

Раздел Б. Способы получения

Б-1. Используя бензол в качестве исходного соединения, получите гексафторбензол. Приведите схемы реакций, укажите условия реакций.

Б-2. Предложите схемы синтеза 2,5-дихлор- и 3,5-дихлорбензолсульфоокислот, исходя из бензола.

Б-3. Бензол, толуол, бромбензол, бензолсульфоокислоту, *n*-ксилол, *m*-ксилол, нитробензол расположите в порядке уменьшения активности в реакции сульфирования. Укажите преимущественную ориентацию замещения для каждого из этих соединений.

Б-4. При сульфировании толуола конц. серной кислотой при $0^\circ C$ образуется 42 % *o*-толуолсульфоокислоты, 54 % *n*-толуолсульфоокислоты и лишь 4% *m*-толуолсульфоокислоты, тогда как при $100^\circ C$ – 13 % *орто*-изомера, 79 % *пара*-изомера и 8 % *мета*-изомера, а при $200^\circ C$ – 41 % *пара*-изомера, 55 % *мета*-изомера и только 4 % *орто*-изомера. Объясните наблюдаемые результаты.

Б-5. Относительные скорости бромирования ксилолов бромом в 85 %-ной уксусной кислоте составляют (относительно незамещенного бензола, скорость реакции которого принята равной 1): для *o*-ксилола 5300, для *n*-ксилола 2500, для *m*-ксилола 514000. Дайте объяснение активирующему влиянию метильных групп.

Б-6. Толуол сульфируется концентрированной серной кислотой (при 0°C) в 30 раз быстрее бензола. При этом образуется 42 % *о*-толуолсульфокислоты, 54 % *п*-толуолсульфокислоты и 4 % *м*-толуолсульфокислоты. Определите факторы парциальных скоростей сульфирования для *орто*-, *пара*- и *мета*-положений толуола.

Б-7. Бромирование толуола молекулярным бромом происходит в 605 раз быстрее, чем бромирование бензола, и приводит к образованию смеси бромтолуолов, содержащей 32 % *орто*-изомера, 67 % *пара*-изомера и 0,3 % *мета*-изомера. Определите факторы парциальных скоростей бромирования для *орто*-, *пара*- и *мета*-положений толуола.

Б-8. *трет*-Бутилбензол хлорируется молекулярным хлором в 110 раз быстрее бензола и дает смесь хлорпроизводных, содержащую 22 % *орто*-изомера, 76 % *пара*-изомера и 2 % *мета*-изомера. Определите факторы парциальных скоростей хлорирования для *орто*-, *пара*- и *мета*-положений *трет*-бутилбензола.

Б-9. Предложите схемы синтеза *о*-, *п*- и *м*-бромбензолсульфокислот, исходя из бензола. Укажите условия реакций.

Б-10. Приведенные ниже соединения расположите в порядке уменьшения активности в реакции бромирования: *п*-ксилол, *п*-крезол, *п*-нитрохлорбензол, *п*-хлортолуол, *п*-толуидин, *п*-толуолсульфокислота. Укажите преимущественную ориентацию замещения для каждого из этих соединений.

Б-11. Толуол хлорируется молекулярным хлором в уксусной кислоте при 24°C в 353 раза быстрее, чем бензол. При этом образуется 57,7 % *о*-хлортолуола, 0,5 % *м*-хлортолуола и 41,8 % *п*-хлортолуола. Определите факторы парциальных скоростей хлорирования для *орто*-, *мета*- и *пара*-положений толуола.

Б-12. Сравнение скоростей бромирования обычного и дейтерированного в кольце 1,3,5-*трет*-бутилбензола указывает на наличие заметного кинетического изотопного эффекта ($K_{\text{H}}/K_{\text{D}} = 3$),

тогда как в реакции бромирования толуола кинетический изотопный эффект не наблюдается. Приведите свои соображения о возможной причине кинетического изотопного эффекта в случае 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола.

Б-13. Предложите схемы синтеза *о*-, *м*- и *п*-бензолдисульфокислот, исходя из бензола. Укажите условия проведения реакций.

Б-14. Молекулярный иод является очень слабым электрофилом, способным иодировать только высокоактивные субстраты типа анилина и фенола.

В присутствии солей серебра (нитрата, трифторацетата, сульфата серебра) реакционная способность иода заметно увеличивается, что позволяет проводить иодирование слабоактивированных и неактивированных субстратов. Например, хлорбензол дает иодхлорбензол с выходом 60 % при обработке иодом в серной кислоте в присутствии сульфата серебра.

Приведите свои соображения о роли солей серебра в реакции иодирования ароматических соединений.

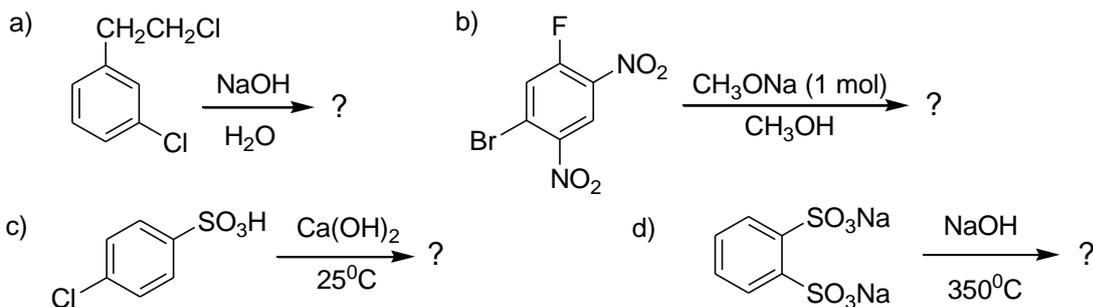
Б-15. Используя бензол в качестве исходного соединения, осуществите синтез *п*-иодбензилхлорида. Приведите схемы реакций и укажите условия проведения реакций.

Раздел В. Химические свойства

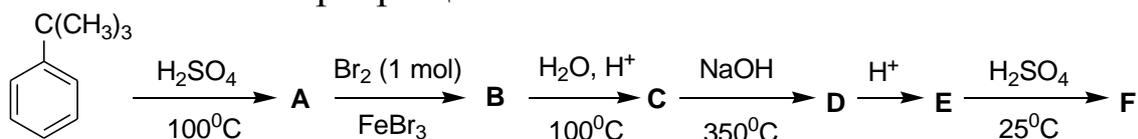
В-1. Предложите химические реакции (не менее трех), с помощью которых можно различить бензолсульфохлорид и *п*-хлорбензолсульфокислоту.

В-2. Исходя из толуола, получите 2,6-дибромтолуол без примеси 2,4-дибром-производного. Приведите схемы реакций, укажите условия проведения реакций.

В-3. Укажите структуру продуктов следующих реакций:



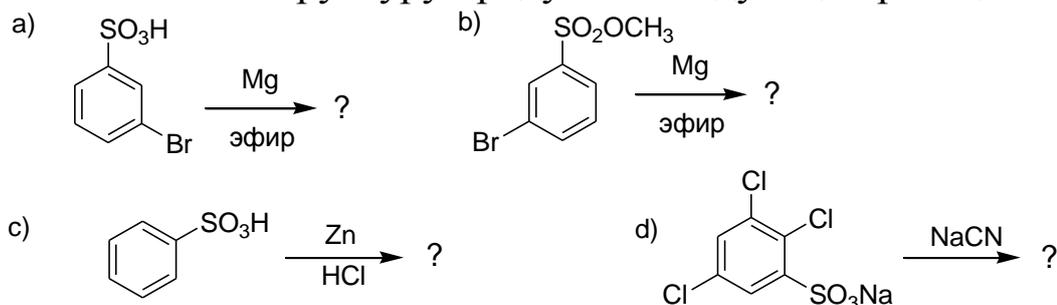
В-4. Напишите структурные формулы соединений **A - F** в приведенной ниже схеме превращений:



В-5. Приведите схемы реакций и укажите структуру продуктов, образующихся при взаимодействии *n*-бромбензилбромида со следующими реагентами:

- разбавленный водный раствор гидроксида натрия;
- 15%-ный раствор гидроксида натрия, 350°C;
- металлический натрий (2 моль);
- нитрующая смесь.

В-6. Укажите структуру продуктов следующих реакций:



В-7. Приведите схемы реакций и укажите структуру продуктов, образующихся при взаимодействии *n*-фторбензолсульфокислоты со следующими реагентами:

- водный раствор аммиака, 25° С;
- тионилхлорид;
- водный раствор аммиака, 150° С;
- раствор тиоцианата аммония в ацетоне.

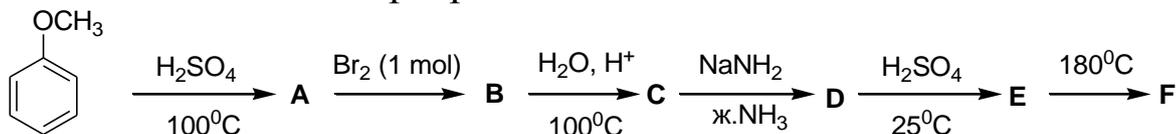
В-8. Приведите реакции, с помощью которых можно различить соединения, имеющие одну и ту же молекулярную формулу:

- а) *n*-толуолсульфокислоту и метиловый эфир бензолсульфокислоты;
 б) бензотрихлорид и 2,4,6-трихлортолуол.

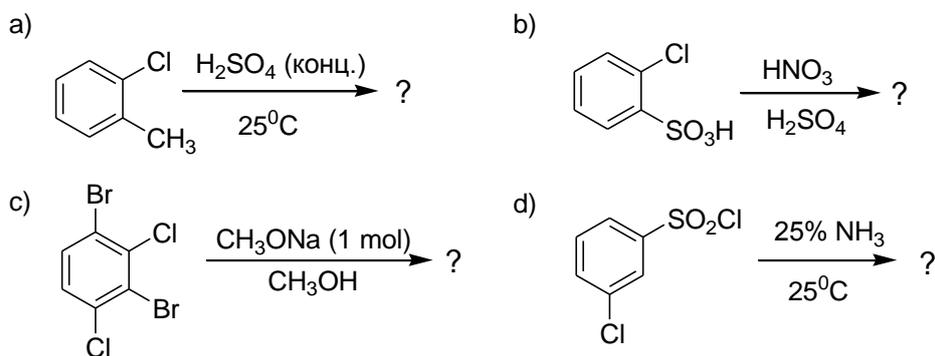
В-9. Приведите реакционные схемы и структурные формулы продуктов реакций, которые происходят в указанных ниже условиях:

- а) метиловый эфир *n*-хлорбензолсульфокислоты нагревают с порошкообразной медью;
 б) метиловый эфир *n*-хлорбензолсульфокислоты нагревают с 80 %-ной серной кислотой;
 в) метиловый эфир *n*-хлорбензолсульфокислоты нагревают с 50 %-ным гидроксидом натрия при 200° С;
 г) продукт реакции «в» после подкисления реакционной смеси обрабатывают молекулярным бромом, взятым в избытке.

В-10. Напишите структурные формулы соединений **А - F** в приведенной ниже схеме превращений:



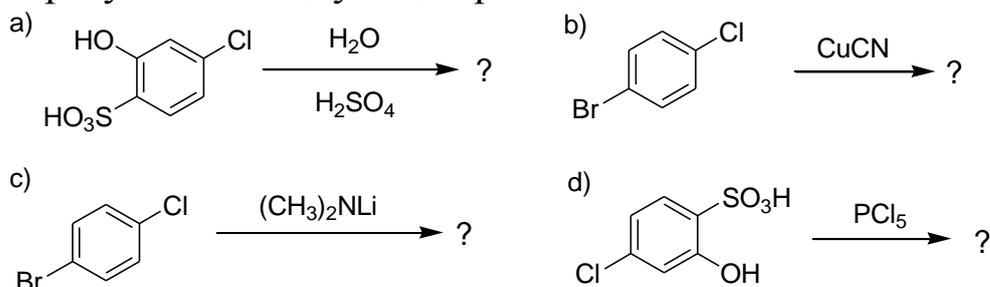
В-11. Приведите структурные формулы соединений, которые образуются в результате следующих реакций:



В-12. Приведите реакционные схемы и структурные формулы продуктов реакций *o*-хлорбензолсульфокислоты с реагентами, которые указаны ниже:

- а) HNO_3 (H_2SO_4);
 б) PBr_5 ;
 в) H_2O (H_2SO_4 , нагревание);
 г) 50 %-ный NaOH , 200°C .

В-13. Приведите структурные формулы соединений, которые образуются в результате следующих реакций:



В-14. Приведите химические реакции, с помощью которых можно различить:

- а) *n*-броманизол и *n*-гидроксипенилбромид;
 б) амид бензолсульфокислоты и *n*-аминобензолсульфокислоту.

В-15. Хлорбензол сульфировали низкопроцентным олеумом при 100°C (в этих условиях преимущественно образуется одна из возможных изомерных хлорбензолсульфокислот). Хлорбензолсульфокислоту выделяли и нагревали ее с пиперидином в присутствии каталитического количества соли одновалентной меди. Полученное при этом соединение в водном кислом растворе обрабатывали молекулярным бромом, взятым в избытке. Приведите схемы реакций и структурные формулы всех полученных соединений.

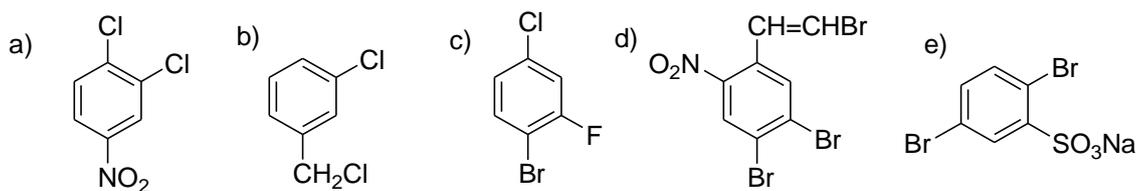
Раздел Г. Механизмы реакций нуклеофильного ароматического замещения

Г-1. При щелочном плавлении *n*-толуолсульфокислоты образуется (после подкисления реакционной смеси) *n*-крезол, тогда как при щелочном плавлении *n*-хлортолуола образуется не только *n*-крезол, но и значительное количество *m*-крезола. Дайте объяснение этим фактам.

Г-2. Сравните механизмы бимолекулярного нуклеофильного замещения атомов галогенов в галогеноалканах и галогеноаренах. Дайте объяснение тому факту, что легкость замещения галогенов в галогеноалканах изменяется в последовательности: $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$, тогда как в галогеноаренах наблюдается последовательность: $\text{F} \gg \text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$.

Г-3. При нагревании с гидроксидом натрия при 200°C 2-хлорбензойная кислота превращается в смесь 2-гидрокси- и 3-гидроксибензойных кислот в соотношении 1:2. В отличие от этого, 2-сульфобензойная кислота при щелочном плавлении дает только 2-гидроксибензойную кислоту. Дайте объяснение наблюдаемым фактам.

Г-4. Приведенные ниже соединения были растворены в метаноле и обработаны эквимолярным количеством метилата натрия.



Укажите главный продукт реакции в каждом случае. Дайте объяснение. Для соединения «а» приведите механизм реакции.

Г-5. Изомерные нитродихлорбензолы (4-нитро-1,2-дихлор-, 4-нитро-1,3-дихлор-, 2-нитро-1,4-дихлор- и 2-нитро-1,3-дихлорбензолы) были обработаны в спиртовом растворе эквимолярным количеством этилата натрия. Укажите главный продукт реакции в каждом случае. Дайте объяснение. Для 4-нитро-1,2-дихлорбензола приведите механизм реакции.

Г-6. Нагревание *o*-хлорфенола с гидроксидом калия приводит к образованию смеси пирокатехина и резорцина в соотношении 1:1,6. В отличие от этого, нагревание *o*-хлорфенола со щелочью в присутствии соли меди приводит к получению только пирокатехина (выход 95 %). Дайте объяснение этим фактам.

Г-7. При взаимодействии *N,N*-диэтил-2,4-диброманилина с диэтиламинидом лития в качестве главного продукта реакции получается 1,3,5-*трис*(диэтиламино)-бензол. Рассмотрите механизм реакции и покажите, каким путем может образоваться данное соединение.

Г-8. При нагревании хлорбензола с 15 %-ным гидроксидом натрия при 390° С, наряду с фенолом (главный продукт реакции), образуется дифенилоксид. Рассмотрите механизм реакции и покажите возможные пути образования главного и побочного продуктов реакции.

Г-9. Как известно, природа растворителя оказывает существенное влияние на скорость реакции нуклеофильного замещения. Дайте сравнительную оценку влияния растворителя на скорость реакции *n*-нитрохлорбензола с метилатом натрия в метаноле, бензоле и диметилформамиде. Ответ аргументируйте.

Г-10. Галогеноарены при взаимодействии с алкоголями щелочных металлов обменивают атом галогена на алкоксигруппу. Установлено, что относительные скорости замещения атома хлора на метоксигруппу (в метаноле при 0°С) равны: в 2-нитрохлорбензоле – 1, в 2,4-динитрохлорбензоле – 673000, в 2-нитро-4-цианохлорбензоле – 38100, в катионе 4-хлор-3-нитробензолдiazония ($4\text{-Cl-3-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2^+$) – 383000000. Рассмотрите механизм реакции и на его основе дайте объяснение наблюдаемым фактам.

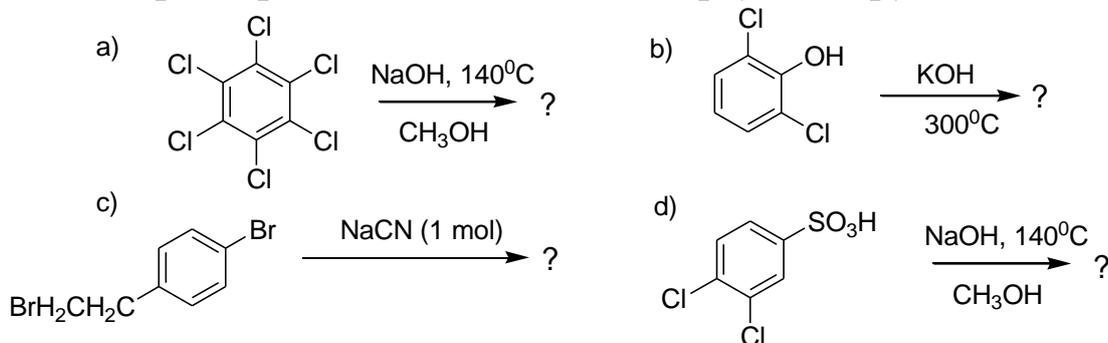
Г-11. Для реакции *n*-нитрохлорбензола с пиперидином в различных растворителях были найдены следующие относительные скорости замещения атома галогена: в бензоле – 1, в этаноле – 5, в нитрометане – 50. Рассмотрите механизм реакции и на его основе дайте объяснение влиянию растворителя на скорость нуклеофильного замещения атома хлора.

Г-12. При нагревании с гидроксидом калия 3-метил-4-хлорфенол и 3-метил-6-хлорфенол дают (после подкисления реакционной смеси)

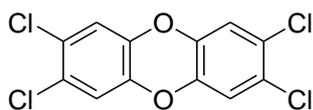
одно и то же соединение – 5-метилрезорцин. Рассмотрите механизм реакции и на его основе объясните наблюдаемый факт.

Г-13. При нагревании 1,2,4-трихлорбензола с гидроксидом натрия в метаноле при 130°C образуется 2,5-дихлорфенол с выходом 93 %, тогда как в водной среде при 250°C – смесь 2,5-, 2,4- и 3,4-дихлорфенолов. Рассмотрите механизм реакции и на его основе предложите вероятные схемы образования указанных выше дихлорфенолов. Объясните влияние условий проведения реакции (в метаноле, в водной среде) на ее результат.

Г-14. Напишите структурные формулы главных продуктов реакций, которые приведены ниже. Ответ аргументируйте.



Г-15. При получении 2,4,5,-трихлорфенола нагреванием 1,2,4,5-тетрахлор-бензола с гидроксидом натрия в качестве побочного продукта образуется 2,3,7,8-тетрахлордибензо-5,10-диоксин, обладающий исключительно высокой токсичностью. Вследствие этого, производство и использование 2,4,5-трихлорфенола сильно ограничено, а в некоторых странах запрещено. Предложите схемы образования 2,4,5-трихлорфенола и упомянутого выше диоксина, структурная формула которого приведена ниже.



2,3,7,8-тетрахлордибензо-5,10-диоксин

Раздел Д. Определение строения соединений по их свойствам

Д-1. Соединение **A** ($C_7H_9O_2NS$) не растворимо в водном растворе карбоната натрия, но растворимо в водных растворах щелочей. При нагревании с водной серной кислотой соединение **A** превращается в соединение **B** ($C_7H_8O_3S$), которое при дальнейшем нагревании с разбавленной серной кислотой дает углеводород **C** (C_7H_8). При сплавлении **B** с гидроксидом натрия получается (после подкисления реакционной смеси) *n*-крезол. Приведите структурные формулы соединений **A** - **C** и схемы реакций.

Д-2. Нерастворимое в воде соединение состава **A** ($C_{14}H_{14}O_3S$) гидролизуете водным раствором гидроксида натрия с образованием соединений **B** и **C**, которые хорошо растворимы в воде. Если соединение **B** нагревать с концентрированным раствором гидроксида натрия, то оно превращается в соединение **C**, а если нагревать с водой и кислотой, то превращается в толуол. Приведите структурные формулы соединений **A** - **C** и схемы реакций.

Д-3. Соединение **A** (C_8H_9Cl) легко вступает в реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце, в частности, сульфировается с образованием в качестве практически единственного продукта реакции моносульфоновой кислоты **B**, а в более жестких условиях – дисульфоновой кислоты **C**. При окислении перманганатом калия соединение **A** дает дикарбоновую кислоту **D**. Атом галогена в соединении **A** настолько химически инертен, что его не удастся заместить на гидроксильную группу даже при нагревании с 20 % - ным гидроксидом натрия при температуре $350^\circ C$. Напишите структурные формулы соединений **A** - **D**, приведите схемы реакций, дайте объяснение инертности атома галогена в соединении **A**.

Д-4. Бромнитробензол **A** при сульфировании дает только одну моносульфо кислоту **B** в качестве продукта реакции. При нагревании сульфокислоты **B** с пиперидином образуется соединение **C** ($C_{11}H_{14}O_5N_2S$), которое после восстановления железом в растворе электролита и последующего кипячения с водой и серной

кислотой превращается в аминоксоединение **D** ($C_{11}H_{16}N_2$). Определите структуру соединений **A** - **D**, приведите схемы реакций.

Д-5. В соединении **A** ($C_7H_4Br_4$) три атома брома более подвижны, чем четвертый. Например, при нагревании ($130-140^\circ C$) соединения **A** с трехфтористой сурьмой они замещаются на три атома фтора с образованием соединения **B** ($C_7H_4BrF_3$). При нагревании вещества **A** с водой и серной кислотой образуется вещество **C** ($C_7H_5O_2Br$), которое реагирует с раствором соды с выделением CO_2 . Как вещество **A**, так и вещество **B** при сульфировании олеумом дают только одну моносulfокислоту **D** в качестве продукта реакции. Определите строение соединений **A** - **D**, приведите схемы реакций.

Д-6. При хлорировании бензола молекулярным хлором в присутствии хлорида железа (III) получен трихлорбензол **A**, в котором один атом хлора более подвижен, чем два других. При взаимодействии соединения **A** с гидроксидом натрия в метаноле (при $130^\circ C$) только этот атом хлора замещается на гидроксильную группу. В образовавшемся дихлорфеноле **B** атомы хлора замещаются в более жестких условиях, в частности, замещение их на гидроксильную группу происходит при нагревании **B** с концентрированным раствором щелочи при $200-250^\circ C$. При этом из дихлорфенола **B** получается (после подкисления реакционной смеси) 1,3,5-тригидроксibenзол **C** в качестве основного продукта реакции. Напишите структурные формулы соединений **A** - **C**, приведите схемы реакций, а для превращения дихлорфенола **B** в соединение **C** дайте подробную схему с указанием всех стадий этого превращения.

Д-7. Обработка о-фторанизола **A** в безводной среде фениллитием приводит к образованию реакционноспособного, активного соединения **B**, которое тотчас взаимодействует с второй молекулой фениллития, образуя литийорганическое соединение **C** ($C_{13}H_{11}OLi$). После добавления воды к реакционной смеси соединение **C** превращается в производное дифенила **D** ($C_{13}H_{12}O$). Приведите структурные формулы соединений **A** - **D**, а также детальную схему превращения фторанизола **A** в производное дифенила **D**.

Д-8. Определите строение дибромбензола **A** на основании следующих данных: 1) при сульфировании **A** образуются две моносulьфо кислоты **B** и **C**; 2) при взаимодействии **A** с метилатом натрия в метаноле образуется броманизол **D**, который при обработке амидами натрия в жидком аммиаке превращается в *m*-аминоанизол **E**; 3) при обработке **A** магнием в безводном эфире образуется активное, реакционноспособное соединение **F**, которое тотчас подвергается димеризации в соединение **G** ($C_{12}H_8$).

Напишите структурные формулы соединений **A - G**, приведите схемы реакций, подробно рассмотрите превращение **D** в соединение **E** и превращение **A** в соединение **G**.

Д-9. Нерастворимое в воде соединение **A** ($C_9H_{12}O_3S$) при кислотном гидролизе превращается в соединение **B** ($C_8H_{10}O_3S$), хорошо растворимое в воде и реагирующее с раствором карбоната натрия с выделением диоксида углерода. При электрофильном бромировании эквимольным количеством брома как соединение **A**, так и соединение **B** дают только одно монобромпроизводное в качестве главного продукта реакции (**C** и **D** соответственно). Если соединение **B** нагревать с водой и серной кислотой, то можно получить углеводород **E** (C_8H_{10}), который может быть получен также взаимодействием бензола с этиленом в присутствии безводного хлорида алюминия. Напишите структурные формулы соединений **A - E**, приведите схемы реакций.

Д-10. Соединение **A** ($C_6H_6O_4S$) хорошо растворимо в воде, реагирует с раствором карбоната натрия с выделением диоксида углерода, при нагревании с разбавленной серной кислотой превращается в соединение **B** (C_6H_6O), при обработке в водном растворе бромом, взятым в избытке, дает трибромпроизводное **C** ($C_6H_3OBr_3$). Известно также, что соединение **A** при нагревании с концентрированным раствором гидроксида натрия при $300^\circ C$ лишь обменивает два атома водорода на атомы натрия, образуя соль **D** ($C_6H_4O_4SNa_2$), из которой после подкисления реакционной смеси вновь регенерируется соединение **A**. Приведите структурные формулы соединений **A - D** и схемы реакций.

Д-11. Соединение **A** ($C_8H_9O_2ClS$) легко реагирует с аммиаком, образуя аминопроизводное **B** ($C_8H_{11}O_2NS$), при кислотном гидролизе дает соединение **C** ($C_8H_{10}O_3S$), которое реагирует с раствором соды с выделением диоксида углерода, а при нагревании с разбавленной серной кислотой превращается в углеводород **D** (C_8H_{10}). Последний при окислении перманганатом калия превращается в терефталевую кислоту, а при сульфировании дает только одну моносulфокислоту. Приведите структурные формулы соединений **A - D** и схемы реакций.

Д-12. Соединение **A** ($C_7H_8O_3S$) растворимо в воде и реагирует с раствором карбоната натрия с выделением диоксида углерода. При нагревании с водой и серной кислотой оно превращается в углеводород **B** (C_7H_8). Хлорирование соединения **A** газообразным хлором в присутствии хлорида железа (III) приводит к образованию смеси двух монохлорпроизводных (**C**, **D**) в качестве главных продуктов реакции, тогда как при хлорировании **A** на свету получается только одно монохлорпроизводное **E**, причем атом хлора в нем обладает значительно более высокой подвижностью, чем атом хлора в соединении **C** или **D**. Определите строение соединений **A - E**, приведите схемы реакций.

Д-13. Соединение **A** (C_7H_6BrCl) при нагревании с водным 5 %-ным раствором гидроксида натрия дает соединение **B** (C_7H_7OBr). Последнее легко окисляется перманганатом калия в воде с образованием соединения **C** ($C_7H_5O_2Br$). Последнее при нитровании дает только одно моонитропроизводное **D**, а при нагревании декарбоксилируется с образованием бромбензола. Определите строение соединений **A - D**, приведите схемы реакций.

Д-14. Установите строение соединения **A** ($C_6H_4Cl_2$), если известно, что в результате сульфирования, последующего нагревания получившейся сульфокислоты **B** с 50 %-ным гидроксидом натрия при $200-220^\circ C$ и затем нагревания продукта реакции **C** с водной серной кислотой образуется 3-хлорфенол. Укажите также структуру соединений **B** и **C**, приведите схемы реакций, детально обсудите превращение сульфокислоты **B** в соединение **C**.

Д-15. Хлорбензол сульфировали низкопроцентным олеумом при температуре 80°C . Образовавшуюся в качестве основного продукта реакции, моносulьфо кислоту **A** нагревали с раствором метилата натрия в метаноле, полученное при этом соединение **B** обрабатывали амидом натрия в жидком аммиаке, получили аминокпроизводное **C**. Последнее, при нагревании с водой и серной кислотой, превратилось в соединение **D** ($\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}$). Установите строение соединений **A - D**, приведите схемы реакций.

Раздел E. Целевые синтезы

- E-1.** Из бензола получите 1,2,4-бензолтрисульфокислоту.
- E-2.** Из бензола получите 1,2,4-тринитробензол.
- E-3.** Из толуола получите 2,6-дибромтолуол.
- E-4.** Предложите схемы синтеза 1,2- и 1,4-бензолдисульфокислот, исходя из бензола.
- E-5.** Из бензола получите 1,2- и 1,4-динитробензолы.
- E-6.** Предложите схему синтеза 2,4-динитробензолсульфокислоты, исходя из бензола.
- E-7.** Из анилина получите *n*-аминобензолсульфамид, применяемый в медицине как лекарственный препарат под названием «белый стрептоцид».
- E-8.** Предложите схему синтеза 2,6-дибромфенола из бензола.
- E-9.** Из толуола получите *o*-, *m*- и *n*-крезолы.
- E-10.** Предложите схему синтеза пентафторфенола.
- E-11.** Предложите путь синтеза 1,3,5-тригидроксибензола из фенола.

E-12. Из хлорбензола получите 2,6-дихлоранизол.

E-13. Предложите путь синтеза бензолгексасульфокислоты.

E-14. Предложите путь превращения *o*-фторбромбензола во фталевый ангидрид.

E-15. Предложите путь синтеза дифенил-2-карбоновой кислоты, исходя из *o*-фторбромбензола.

АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРО- И АМИНОСОЕДИНЕНИЯ

Раздел А. Изомерия и номенклатура

А-1. Приведите структурные формулы изомерных аминов состава C_7H_9N и назовите их.

А-2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

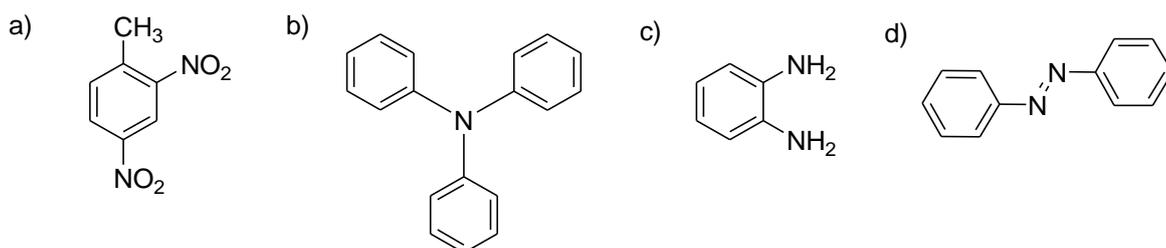
- пикриновая кислота;
- o*-нитрозотолуол;
- m*-фенилендиамин;
- дифениламин.

А-3. Приведите структурные формулы изомерных нитросоединений состава $C_7H_7NO_2$ и назовите их.

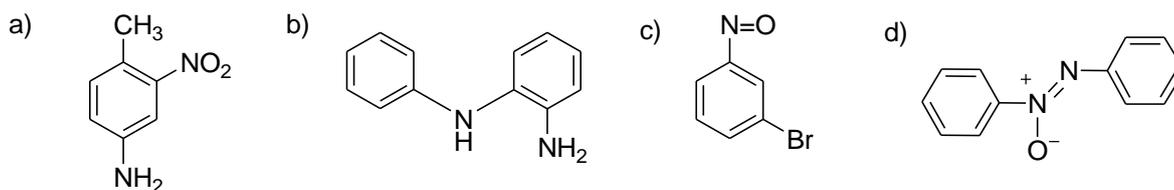
А-4. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- N*-метил-*n*-фенилендиамин;
- n*-нитрозофенилгидроксиламин;
- N,N,N*-триметиланилиний иодид;
- фенилнитрометан.

А-5. Назовите следующие соединения:



А-6. Приведите названия следующих азотсодержащих соединений:



A-7. Напишите структурные формулы следующих азотсодержащих соединений:

- n*-семидин;
- o*-бензидин;
- n*-бромазобензол;
- n*-нитрозо-*N*-метиланилин.

A-8. Приведите структурные формулы всех изомерных ароматических аминов состава $C_{12}H_{11}N$, содержащих два бензольных кольца и назовите их.

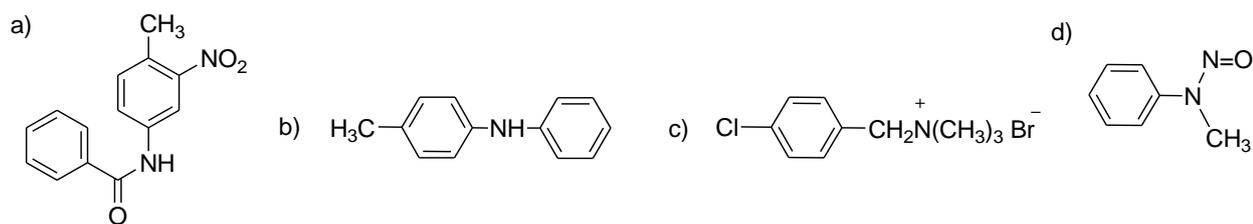
A-9. Приведите структурные формулы следующих соединений:

- p*-толуидин;
- m*-анизидин;
- бензидин;
- N*-хлорацетанилид.

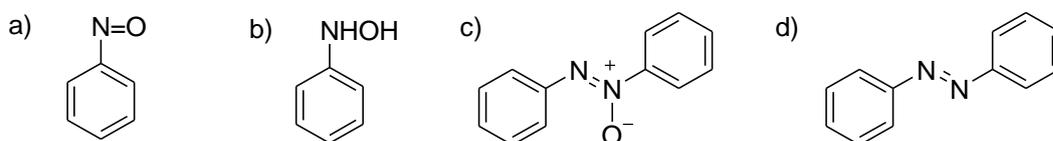
A-10. Приведите структурные формулы следующих соединений:

- ди-*o*-толиланилин;
- бензиламин;
- N,N*-диметиланилин;
- β -фенилэтиламин.

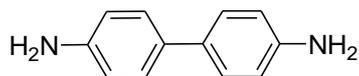
A-11. Назовите азотсодержащие соединения:



A-12. Приведите названия промежуточных восстановленных форм нитросоединений:



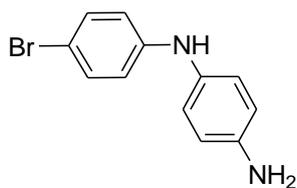
A-13. Изобразите четыре амина, изомерных бензидину, назовите их.



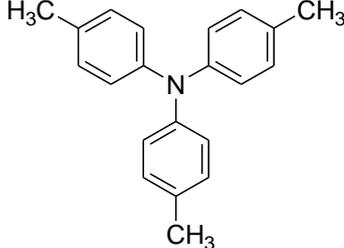
бензидин

A-14. Назовите приведенные ниже соединения. Отметьте первичные, вторичные и третичные амины.

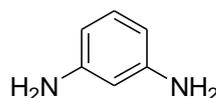
а)



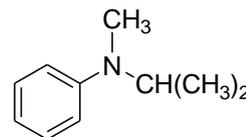
б)



в)



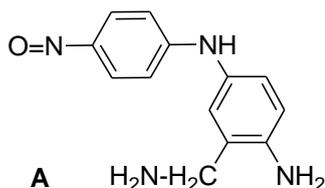
г)



A-15. Изобразите все возможные структуры изомерные фенилгидроксиламину, назовите их.

Раздел Б. Строение и реакционная способность

Б-1. Расположите по убыванию основности атомы азота в соединении **A**. Аргументируйте свой ответ.



Б-2. Расположите по убыванию основности изомерные нитроанилины. Аргументируйте свой ответ.

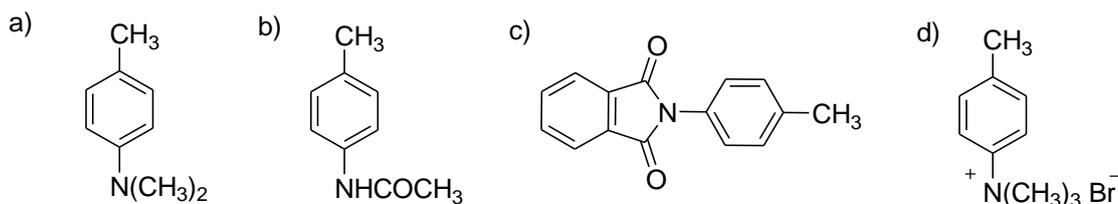
Б-3. Объясните меньшую величину дипольного момента у 4-нитро-2,3,5,6-тетраметиланилина ($\mu = 4,98$ D) по сравнению с *n*-нитроанилином ($\mu = 6,18$ D). Сравните их по основности.

Б-4. Расположите приведенные ниже амины по убыванию основности, аргументируйте свой ответ:

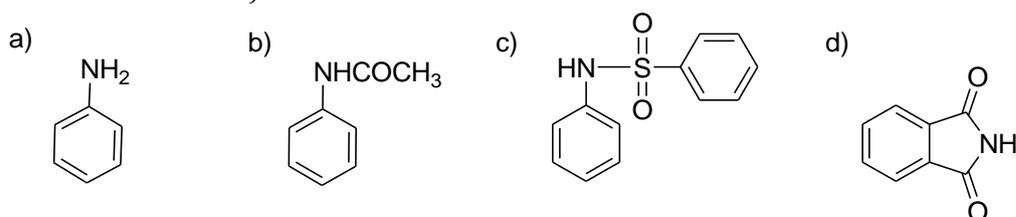
а) N-этиланилин;

- б) дибензиламин;
- в) дифениламин;
- г) N-бензиланилин.

Б-5. Какие продукты реакции могут образоваться при нитровании следующих соединений, поясните свой ответ:



Б-6. Расположите следующие азотсодержащие соединения по убыванию основности, поясните свой ответ:



Б-7. Расположите приведенные соединения в ряд по убыванию реакционной способности с электрофильными реагентами, аргументируйте свой ответ:

- а) анилин;
- б) 2,6,N,N-тетраметиланилин;
- в) 3,5,N,N-тетраметиланилин;
- г) *o*-нитроанилин.

Б-8. Приведите таутомерные формы фенилнитрометана, а также строение их общего мезомерного аниона.

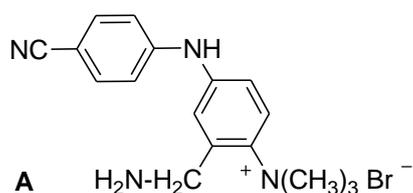
Б-9. Расположите в порядке убывания кислотных свойств следующие СН-кислоты:

- а) α -нитро- α -фенилэтан;
- б) β -нитро- α -фенилэтан;
- в) α -нитро- α -(*n*-нитрофенил)этан;
- г) α -нитро- α -(*p*-метоксифенил)этан.

Аргументируйте свой ответ, приведите таутомерные формы этих соединений.

Б-10. Сравните отношение к действию щелочи фенолнитрометана и *o*-нитротолуола. Что образуется при осторожном подкислении щелочного раствора?

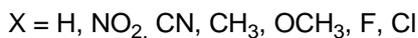
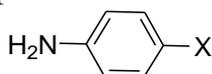
Б-11. Расположите по убыванию основности атомы азота в соединении **A**. Аргументируйте свой ответ.



Б-12. Сравните основность азота в каждой паре соединений. Дайте объяснение.

- а) анилин и бензиламин;
- б) анилин и дифениламин;
- в) бензиламин и бензонитрил;
- г) анилин и ацетанилид.

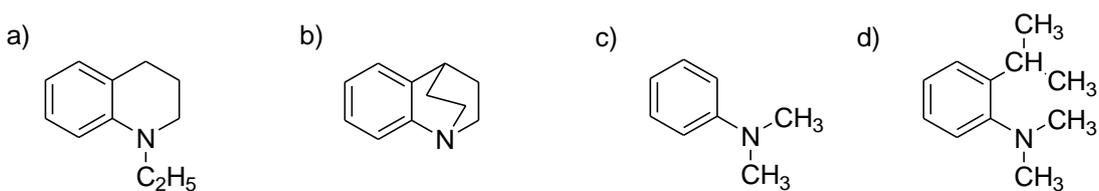
Б-13. Отнесите значения $\text{pK}_{\text{a}}(\text{BH}^+)$ 4,62; 5,34; 5,10; 4,65; 3,98; 1,74; 1,00 к следующим замещенным анилинам, аргументируйте свой выбор:



Б-14. Расположите перечисленные ниже амины по убыванию реакционной способности в реакции ацилирования бензоил-хлоридом. Поясните свой ответ, используя представления о механизме реакции ацилирования.

- а) *n*-толуидин;
- б) *n*-нитроанилин;
- в) *n*-анизидин;
- г) анилин.

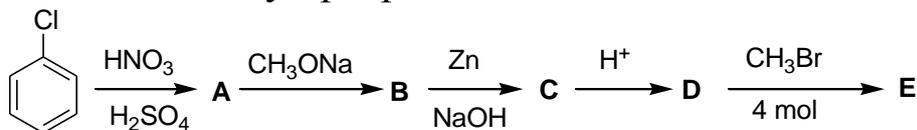
Б-15. Расположите следующие соединения в порядке увеличения основности, ответ аргументируйте:



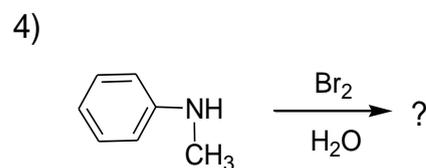
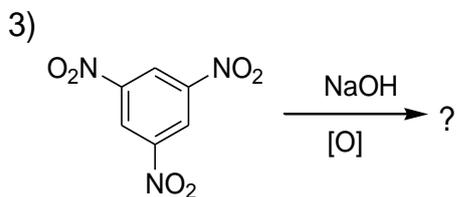
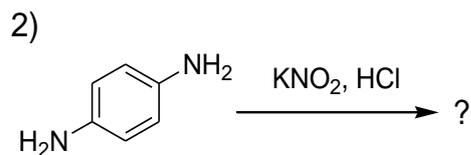
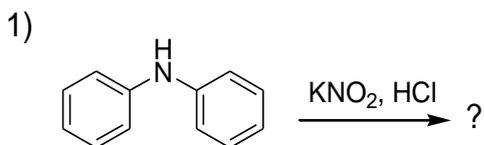
Раздел В. Способы получения и химические свойства

В-1.

а) Выполните схему превращений:

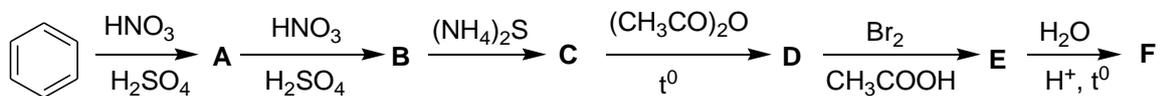


б) Закончите уравнения реакций:



В-2.

а) Выполните схему превращений:

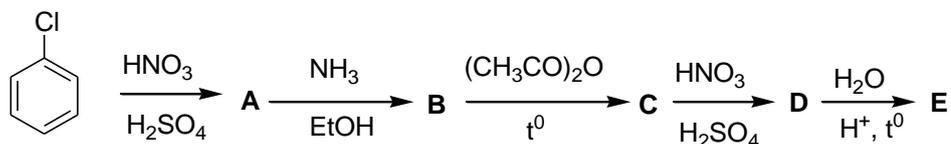


б) Закончите уравнения реакций:

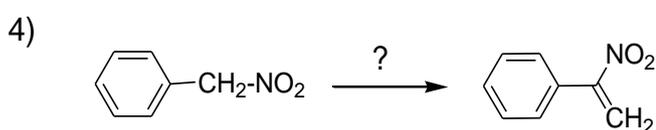
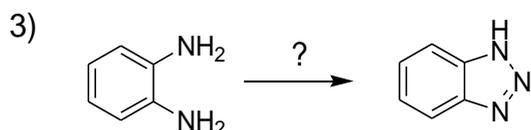
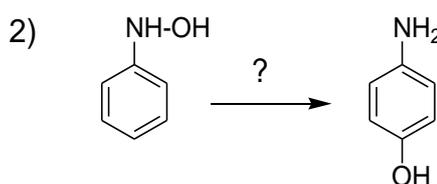
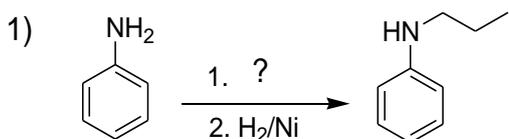
- 1) нитрозобензол + анилин \rightarrow ?
- 2) бензолсульфохлорид + анилин \rightarrow ?
- 3) бензальдегид + анилин \rightarrow ?
- 4) тетрафенилгидразин + $\text{H}^+(t^0)$ \rightarrow ?

В-3.

а) Выполните схему превращений:



б) Проставьте недостающие реагенты:

**В-4.**

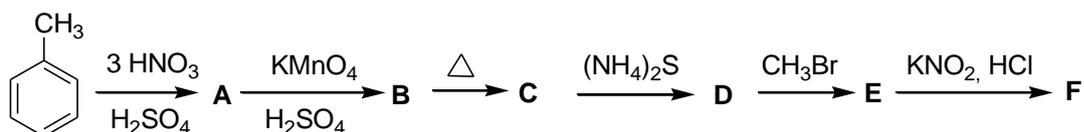
а) Проставьте пропущенные реагенты в схеме превращений:



б) Предложите химические реакции определения анилина в наборе с N-метиланилином и N,N-диметиланилином. Каким образом могут быть разделены эти амины, если они находятся в смеси?

В-5.

а) Выполните схему превращений:



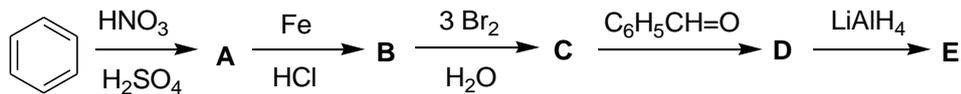
б) Приведите реакции, с помощью которых можно различить следующие пары соединений:

1) *n*-толуидин и бензиламин;

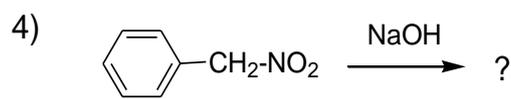
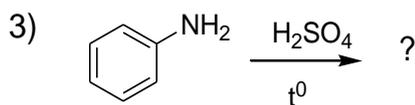
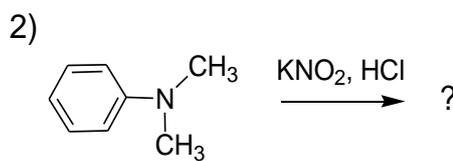
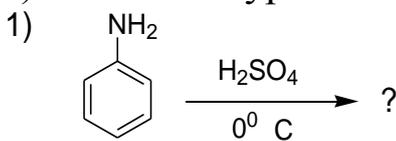
- 2) *n*-нитротолуол и фенилнитрометан;
- 3) анилин и бензол;
- 4) анилин и фенол.

В-6.

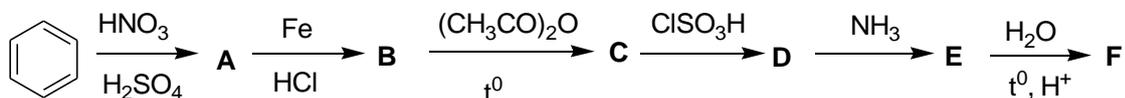
а) Выполните схему превращений:



б) Закончите уравнения реакций:

**В-7.**

а) Выполните схему превращений:

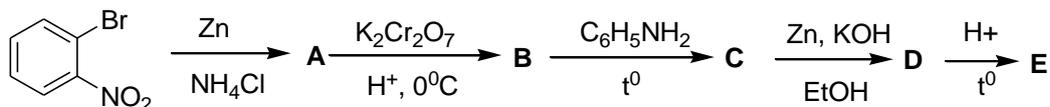


б) Проставьте пропущенные соединения в схемах реакций:

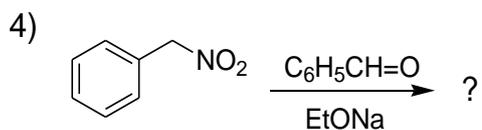
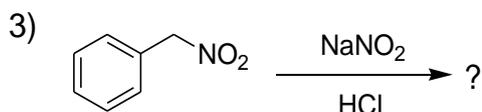
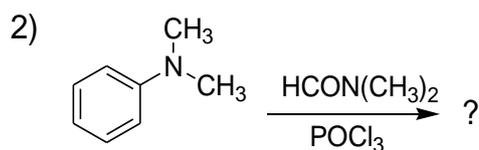
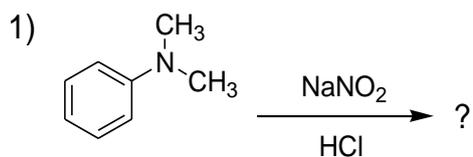
- 1) *m*-динитробензол + ? → *m*-нитроанилин;
- 2) ? + H⁺ → 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенил;
- 3) фенилгидроксиламин + ? → нитрозобензол;
- 4) *n*-толуидин + бензальдегид → ?

В-8.

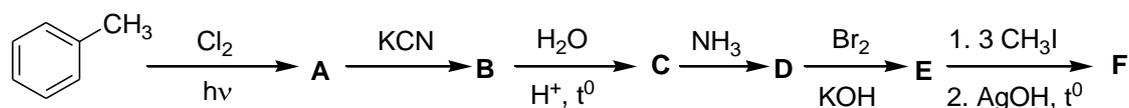
а) Выполните схему превращений:



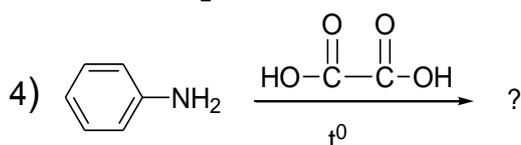
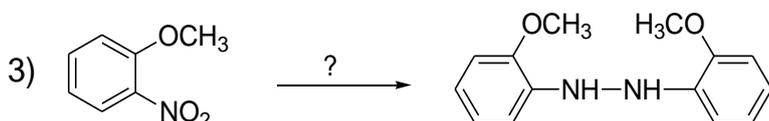
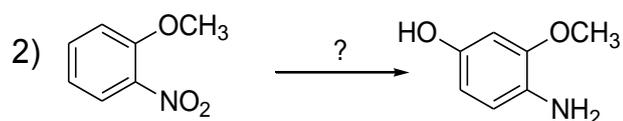
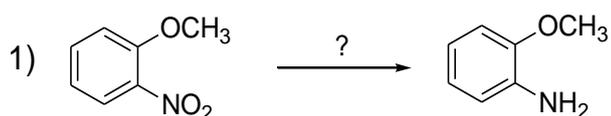
б) Закончите схемы реакций:

**В-9.**

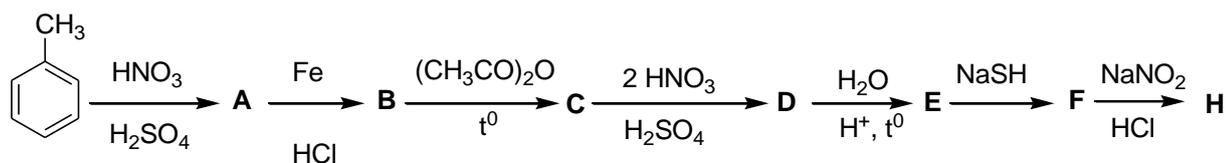
а) Выполните схему превращений:



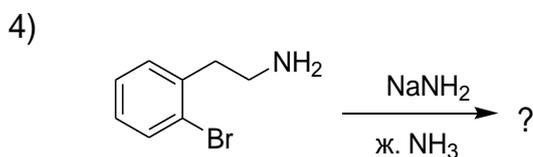
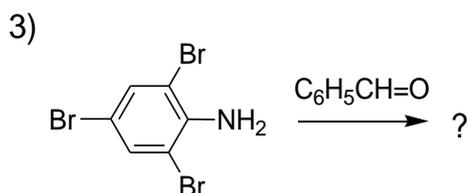
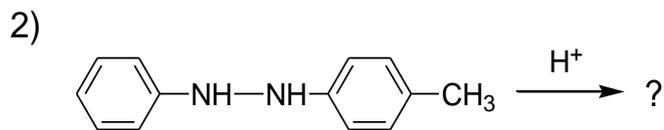
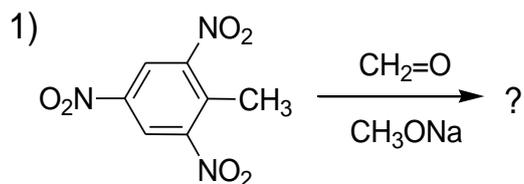
б) Проставьте пропущенные реагенты:

**В-10.**

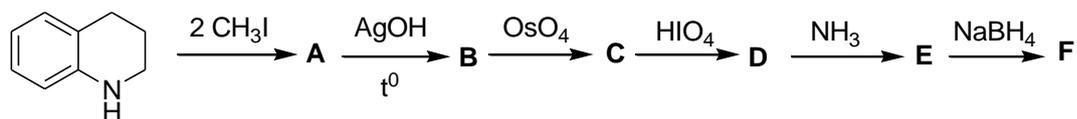
а) Выполните схему превращений:



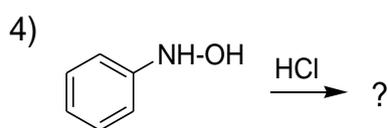
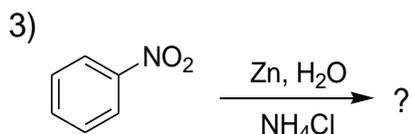
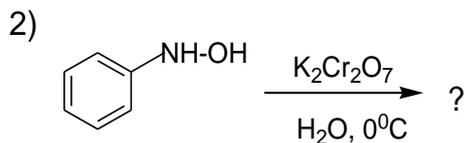
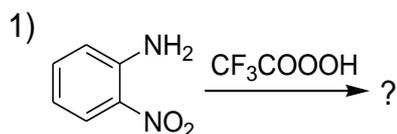
б) Закончите схемы реакций:

**B-11.**

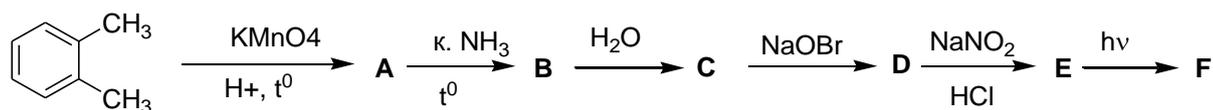
а) Выполните схему превращений:



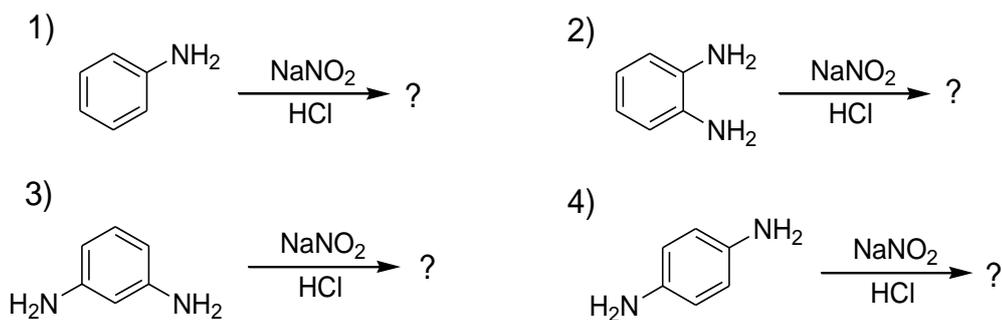
б) Закончите схемы реакций:

**B-12.**

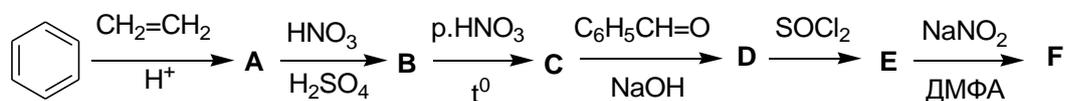
а) Выполните схему превращений:



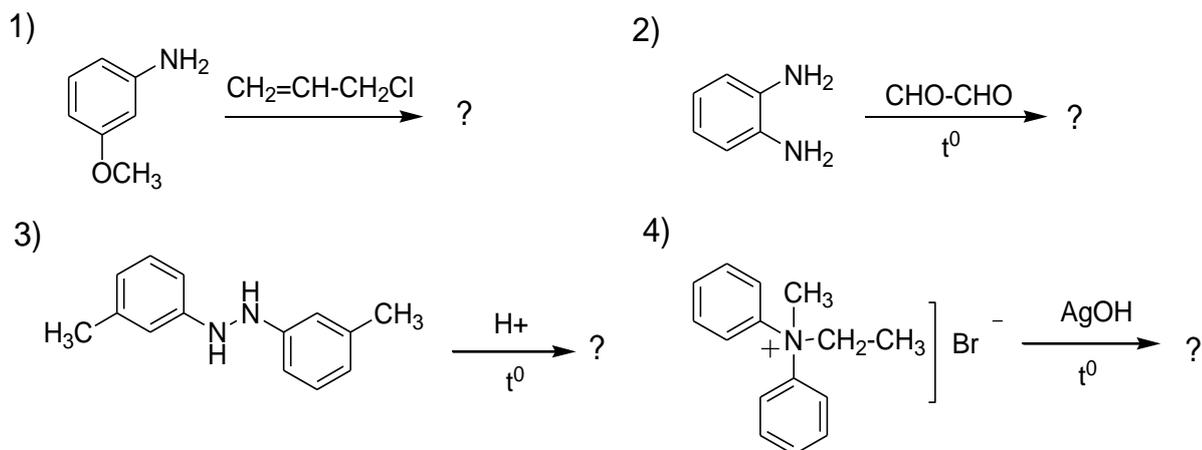
б) Закончите схемы реакций:

**В-13.**

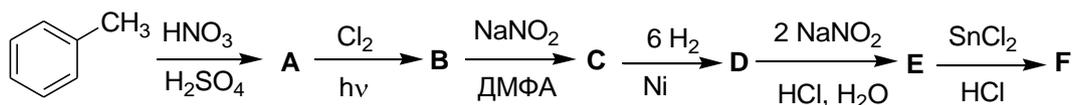
а) Выполните схему превращений:



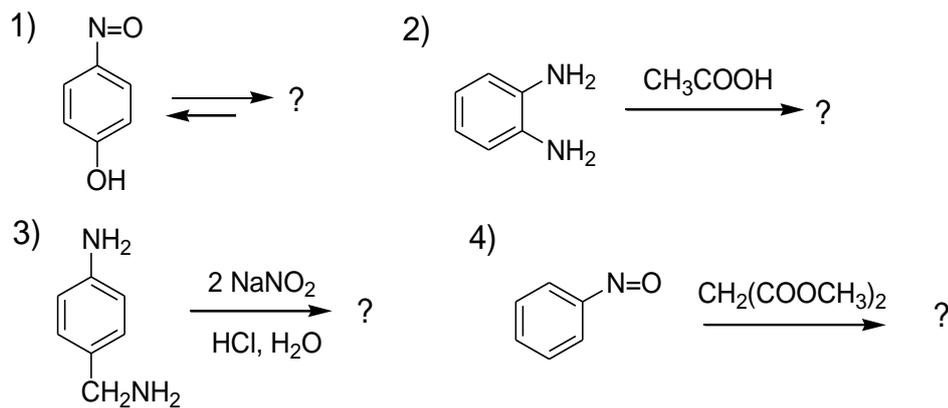
б) Закончите схемы реакций:

**В-14.**

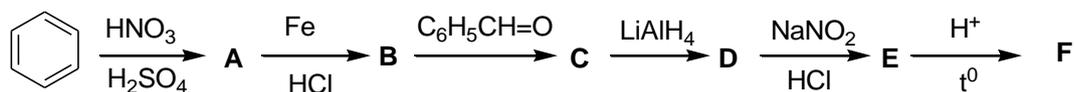
а) Выполните схему превращений:



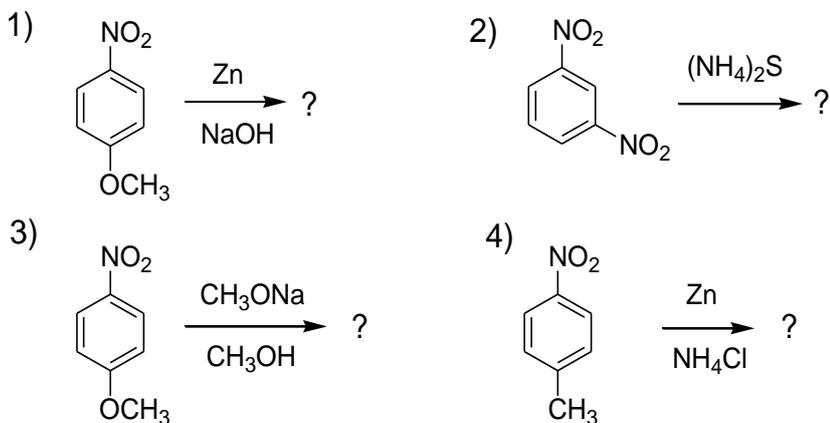
б) Закончите схемы реакций:

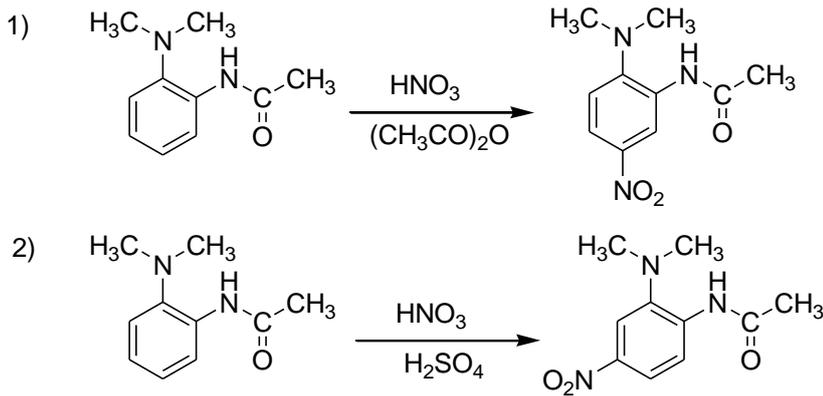
**B-15.**

а) Выполните схему превращений:



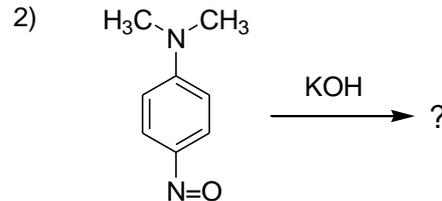
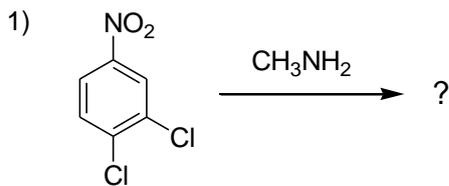
б) Закончите схемы реакций:

**Раздел Г. Механизмы реакций****Г-1.** Дайте объяснение следующим фактам, приведите механизмы реакций:



Г-2. Какие продукты образуются при действии концентрированной серной кислоты на фенолгидроксиламин и *n*-толилгидроксиламин? Приведите механизмы реакций.

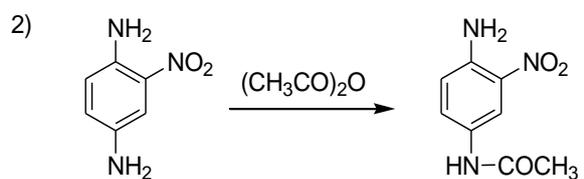
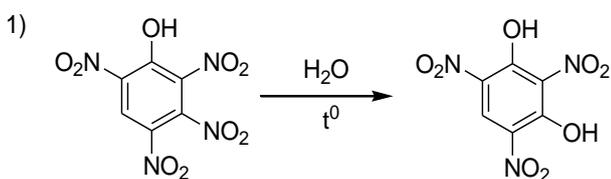
Г-3. К какому типу реакций относятся приведенные ниже превращения? Приведите механизмы этих реакций.



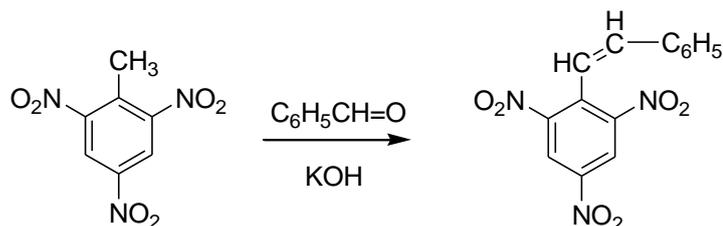
Г-4. При нагревании под давлением гидрохлорида *N*-метиланилина был получен *o*-толуидин. Какое соединение образовалось бы в аналогичных условиях из *N*-этил-*n*-толуидина? Приведите механизмы реакций.

Г-5. Ацилирование аминов уксусным ангидридом ускоряется при добавлении небольшого количества сильной кислоты. Дайте объяснение этому факту, приведите механизм реакции ацилирования.

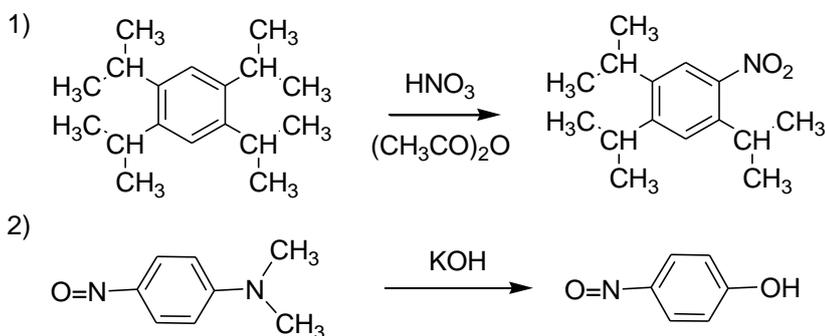
Г-5. Дайте объяснение следующим фактам, приведите механизмы реакций:



Г-6. Предложите механизм следующего превращения:



Г-7. Объясните результаты следующих реакций, приведите механизмы:

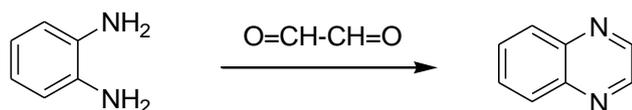


Г-8. Используя представления о механизме бензидиновой перегруппировки, предскажите строение продуктов образующихся из 2,4,2',4'-тетраметилгидразобензола при действии кислоты.

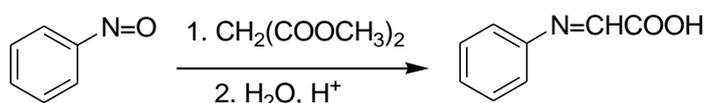
Г-9. Ароматические нитрозосоединения димерны в твердом состоянии: $2 \text{ Ar-N=O} \rightarrow (\text{Ar-NO})_2$. Приведите структуру димера. Предскажите, в какое соединение может димеризоваться *o*-динитрозобензол за счет внутримолекулярного взаимодействия нитрозо-групп.

Г-10. Используя представления о механизме бензидиновой перегруппировки, предскажите строение продуктов образующихся из тетрафенилгидразина при действии кислоты.

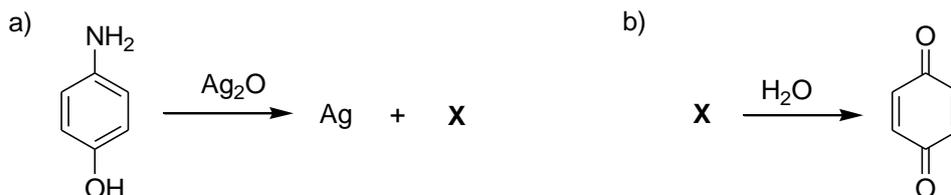
Г-11. Приведите механизм реакции глиоксаля с *o*-фенилендиаминном, продуктом которой является гетероциклическое соединение.



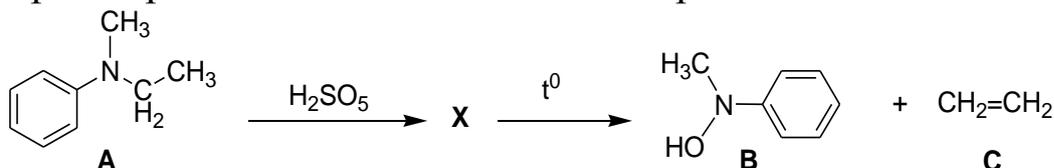
Г-12. Приведите механизм конденсации нитрозобензола с малоновым эфиром.



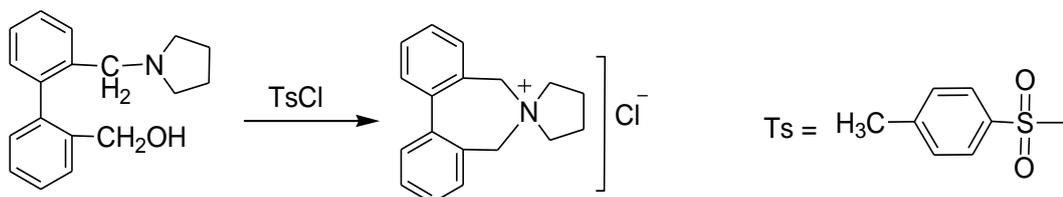
Г-13. Предложите структуру промежуточного продукта **X**, который образуется в результате реакции *n*-аминофенола с оксидом серебра («серебряное зеркало»). Приведите механизм, объясняющий образование *n*-бензохинона из **X** при гидролизе.



Г-14. Предложите структуру промежуточного продукта **X**, который образуется в результате окисления амина **A** кислотой Каро. Приведите механизм, объясняющий образование соединений **B** и **C** из **X** при нагревании. Как называется эта реакция?

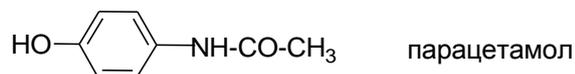


Г-15. Предложите механизм для приведенного ниже превращения. Объясните, почему реакция практически не идет в отсутствие тозилхлорида?

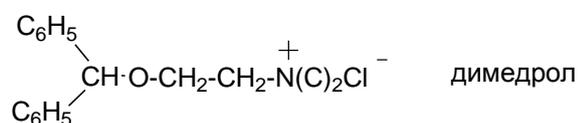


Раздел Д. Целевые синтезы

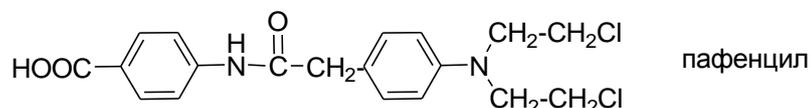
Д-1. Предложите путь синтеза известного жаропонижающего препарата – *парацетамола*, используя в качестве исходных реагентов бензол, уксусную кислоты и любые неорганические вещества.



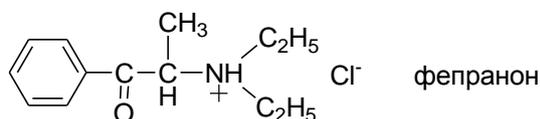
Д-2. Предложите путь синтеза известного успокоительного и антиаллергического препарата – *димедрола*, используя в качестве исходных реагентов бензол, иодистый метил, этилен и любые неорганические вещества.



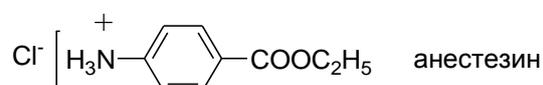
Д-3. Предложите путь синтеза *пафенцила* - препарата, применяемого при терапии лейкозов, используя в качестве исходных реагентов толуол, этилен и любые неорганические вещества.



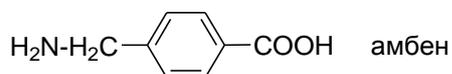
Д-4. Предложите путь синтеза *фепранона* - препарата, подавляющего аппетит и используемого при лечении ожирения, используя в качестве исходных реагентов бензол, пропилен, этанол и любые неорганические вещества.



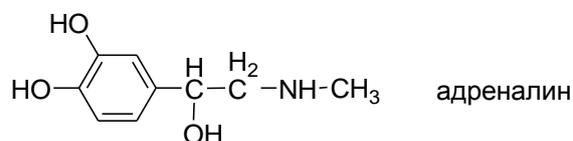
Д-5. Предложите путь синтеза известного обезболивающего препарата - *анестезина*, используя в качестве исходных реагентов бензол, иодистый метил, этанол и любые неорганические вещества.



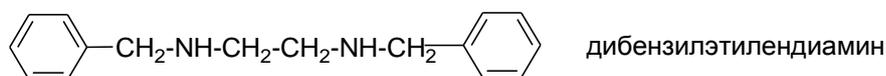
Д-6. Предложите путь синтеза *амбена* – кровеостанавливающего препарата, применяемого при хирургическом вмешательстве, используя в качестве исходных реагентов бензол, иодистый метил и любые неорганические вещества.



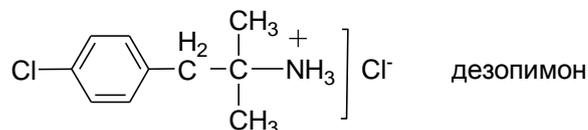
Д-7. Предложите путь синтеза известного амина – *адреналина*, обладающего возбуждающим действием на нервную систему, используя в качестве исходных реагентов пирокатехин, иодистый метил, этанол и любые неорганические вещества.



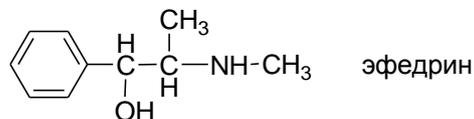
Д-8. Предложите путь синтеза *дибензилэтилендиамин*, являющегося составной частью известного антибиотика *бициллина*, используя в качестве исходных реагентов бензол, иодистый метил, этилен и любые неорганические вещества.



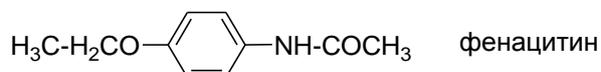
Д-9. Предложите путь синтеза *дезопимона* – психотропного препарата, повышающего кровяное давление, используя в качестве исходных реагентов бензол, изобутилен и любые неорганические вещества.



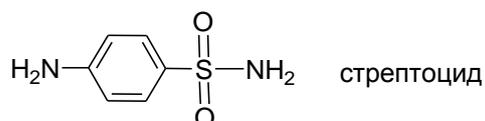
Д-10. Предложите путь синтеза известного сосудорасширяющего препарата - *эфедрина*, используя в качестве исходных реагентов бензол, иодистый метил, пропилен и любые неорганические вещества.



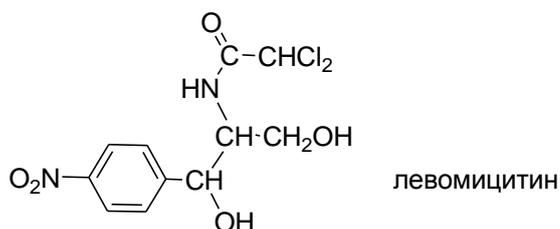
Д-11. Предложите путь синтеза известного жаропонижающего средства - *фенацитина*, используя в качестве исходных реагентов бензол, этанол и любые неорганические вещества.



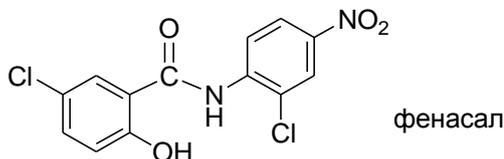
Д-12. Предложите путь синтеза известного сульфамидного препарата - *стрептоцида*, используя в качестве исходных реагентов бензол и любые неорганические вещества.



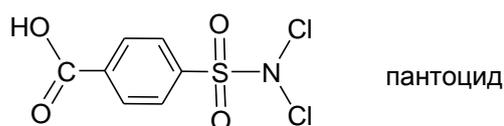
Д-13. Предложите путь синтеза известного антибиотика - *левомицетина*, используя в качестве исходных реагентов бензол, пропилен, дихлоруксусную кислоту и любые неорганические вещества.



Д-14. Предложите путь синтеза *фенасала* - антигельминтного средства, используя в качестве исходных реагентов бензол, салициловую кислоту и любые неорганические вещества.



Д-15. Предложите путь синтеза антисептического средства - *пантоцида*, применяемого для обеззараживания воды, используя в качестве исходных реагентов бензол и любые неорганические вещества.



Раздел Е. Определение структуры по химическим свойствам

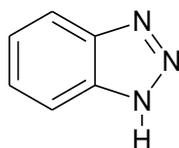
Е-1. Определите структуру соединения состава $C_8H_{10}N_2O$, которое при нагревании со щелочью превращается в диметиламин и *n*-нитрофенол.

Е-2. Предложите структуру соединения состава $C_7H_8N_2O$, которое не проявляет свойств основания, а при нагревании с кислотой превращается в *n*-нитрозо-*N*-метиланилин.

Е-3. Определите структуру соединения состава C_8H_9NO , которое лишено основных свойств, но легко гидролизуется (одним из продуктов гидролиза является уксусная кислота).

Е-4. Определите структуру соединения состава $C_7H_3N_3O_8$, которое растворяется в водном растворе щелочи, при нагревании выделяет газообразный продукт, превращаясь в симметрично замещенное производное бензола $C_6H_3N_3O_6$ известное как взрывчатое вещество.

Е-5. Определите структуру соединения состава $C_6H_8N_2$, которое под действием азотистой кислоты превращается в бензотриазол:



Е-6. Предложите структуру соединения состава $C_{13}H_{11}N$, которое при восстановлении превращается в фенилбензиламин. Предложите способ его получения.

Е-7.

Установите строение бесцветного соединения состава $C_{12}H_{12}N_2$, которое: а) не образует диазосоединения; б) легко окисляется в

желтый продукт состава $C_{13}H_{10}N_2$; в) под действием минеральной кислоты переходит в вещество того же состава, дающее бисдiazосоединение.

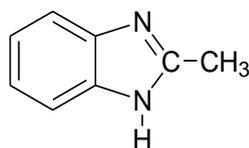
Е-8. Установите строение соединения состава $C_{14}H_{14}N_2O_3$, которое легко восстанавливается цинком в щелочной среде сначала до соединения $C_{14}H_{14}N_2O_2$, а затем – до соединения $C_{14}H_{16}N_2O_3$. Последнее – под действием минеральной кислоты образует 3,3-диметоксибензидин.

Е-9. Установите структуру соединения $C_{13}H_{14}N_2$, которое при действии минеральной кислоты превращается в *N*-(*n*-толил)*n*-фенилендиамин.

Е-10. Определите структуру соединения состава $C_{12}H_{10}N_2O$, которое изомеризуется в кислой среде, при восстановлении продукта изомеризации образуется смесь *n*-аминофенола и анилина.

Е-11. Определите структуру соединения состава $C_{12}H_8Br_2N_2O$, которое существует в виде двух геометрических изомеров, а при восстановлении оловом в соляной кислоте превращается в *n*-броманилин.

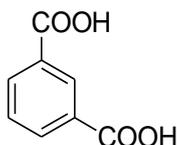
Е-12. Определите структуру соединения состава $C_6H_8N_2$, которое при нагревании с уксусной кислотой превращается в метилзамещенный бензimidazol:



Е-13. Установите структуру известного фотопроявителя – метола (C_7H_9NO), если его можно получить нагреванием фенилгидроксиламина в кислой среде с последующим метилированием.

Е-14. Напишите структурную формулу соединения $C_8H_8N_2O_3$, которое не дает солей с кислотами, а при восстановлении и последующим ацетилированием образует диацетильное производное *n*-фенилендиамина.

Е-15. Напишите структурную формулу соединения $C_8H_{11}N$, обладающего ярко выраженным основным характером и дающего при действии азотистой кислоты нейтральное соединение $C_8H_{10}O$; окисление последнего приводит к изофталевой кислоте:



АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ

Раздел А. Получение и строение диазосоединений

А-1. При обработке нитритом натрия в соляной кислоте при температуре $0-5^{\circ}\text{C}$ *n*-толуидин диазотируется, образуя соль диазония, тогда как бензиламин в таких же условиях превращается в бензиловый спирт. Дайте объяснения наблюдаемым фактам, приведите схемы реакций.

А-2. Константа скорости диазотирования анилина при 0°C в 0,05 н соляной кислоте $4,03 \cdot 10^{-4}$, а в 0,5 н соляной кислоте $1,73 \cdot 10^{-3}$. Объясните, почему скорость реакции диазотирования возрастает с увеличением концентрации соляной кислоты.

А-3. Приведенные ниже соединения расположите в ряд по легкости диазотирования:

- а) анилин;
- б) *n*-броманилин;
- в) 2,4-диметиланилин;
- г) 2,4-динитроанилин.

Аргументируйте свой ответ, опираясь на представления о механизме реакции диазотирования.

А-4. В качестве диазотирующих реагентов в реакции диазотирования могут выступать следующие частицы:

H_2NO_2^+ , N_2O_3 , ClNO , BrNO , NO^+ . Расположите частицы в порядке уменьшения активности и приведите схемы их образования.

А-5. Какие указанные ниже условия наиболее приемлемы для диазотирования 2,4-динитроанилина:

- а) NaNO_2 , 20% H_2SO_4 , 10°C ;
- б) NaNO_2 , 20% HCl , 0°C ;
- в) NaNO_2 , 95% H_2SO_4 , 0°C .

Аргументируйте свой выбор. Приведите механизм диазотирования в выбранных условиях.

А-6. При диазотировании ароматических аминов в сильно разбавленном растворе кислоты (0,002 н) скорость реакции не зависит от концентрации амина и подчиняется кинетическому уравнению, описывающему реакцию второго порядка:

$$\frac{d[\text{ArN}_2]}{dt} = K_2 [\text{HNO}_2]^2$$

Дайте объяснение наблюдаемым фактам.

А-7. При диазотировании ароматических аминов в соляной кислоте скорость реакции подчиняется уравнению, включающему два слагаемых:

$$\frac{d[\text{ArN}_2]}{dt} = K_1 [\text{ArNH}_2] [\text{HNO}_2]^2 + K_2 [\text{ArNH}_2] [\text{HNO}_2] [\text{HCl}]$$

Предложите механизм реакции диазотирования, согласующийся с приведенным кинетическим уравнением.

А-8. Основываясь на механизме реакции диазотирования, объясните тот факт, что в среде соляной кислоты ароматические амины диазотируются с большей скоростью, чем в среде водной серной кислоты.

А-9. Какие из приведенных ниже аминов способны образовывать диазосоли:

- | | |
|-------------------------------|---------------------------|
| а) 4-метоксианилин; | г) сульфаниловая кислота; |
| б) дифениламин; | д) <i>o</i> -аминофенол; |
| в) <i>N,N</i> -диметиланилин; | е) ацетанилид. |

Для диазотирующихся аминов укажите условия диазотирования и приведите структурные формулы диазосоединений.

А-10. *n*-Метоксианилин диазотировали в обычных условиях (NaNO_2 , соляная кислота, 0°C), реакционную смесь подщелачивали гидроксидом натрия до щелочной реакции и получили при этом соль **А**, которая при подкислении легко переходила обратно в соль диазония. При нагревании соли **А** с концентрированным раствором гидроксида натрия при 140°C получалась соль **Б**, которая имела тот

же состав, что и соль **A**, но в отличие от нее при подкислении лишь очень медленно превращалась в соль диазония.

Укажите структуру солей **A** и **B**, приведите схемы всех указанных превращений.

A-12. Диазотирование *n*-фенилендиамин в обычных условиях (NaNO_2 , соляная кислота, 0°C) невозможно из-за окисления его (азотистой кислотой) в *n*-хинондиимин и далее в *n*-бензохинон. Предложите способ получения соли диазония из *n*-фенилендиамин.

A-13. При диазотировании *o*-фенилендиамин в обычных условиях (NaNO_2 , соляная кислота, 0°C) образуется соединение $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, которое не обладает свойствами диазосоединения. Какова структура этого соединения? Приведите схему его образования.

A-14. При добавлении к раствору фенилдиазоний хлорида раствора гидроксида серебра (1 моль) образуется осадок хлорида серебра; фильтрат обладает высокой электропроводностью, которая со временем падает. Дайте объяснение. Что произойдет, если:

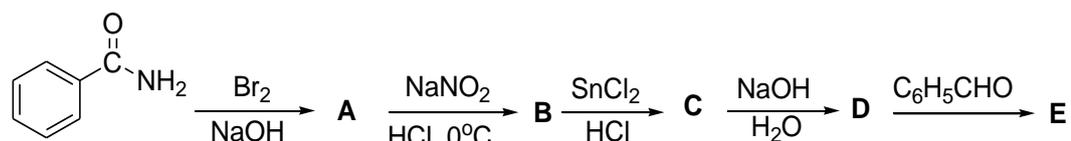
- а) фильтрат подкислить соляной кислотой?
- б) к фильтрату добавить вторую порцию гидроксида серебра (1 моль)?

A-15. При нагревании уксуснокислого раствора 3,4-динитроанилин с концентрированной соляной кислотой образуется хлорид 3-нитро-4-хлорфенилдиазония. Предложите схему его образования в указанных условиях.

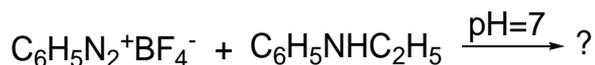
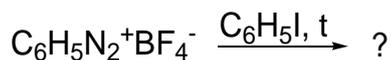
Раздел Б. Способы получения и химические свойства диазосоединений

Б-1.

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

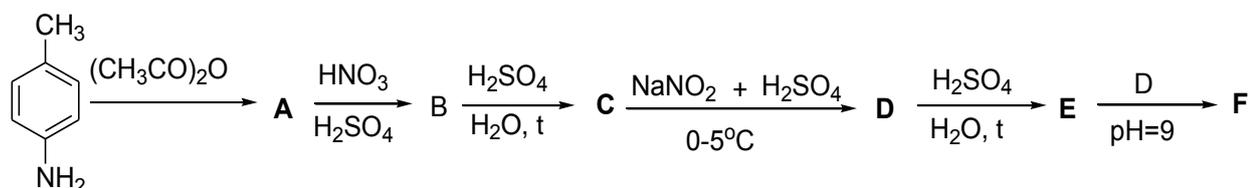


б) Закончите уравнения реакций:

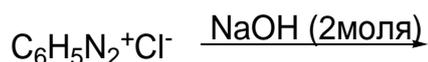
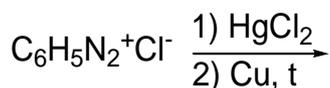


Б-2.

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

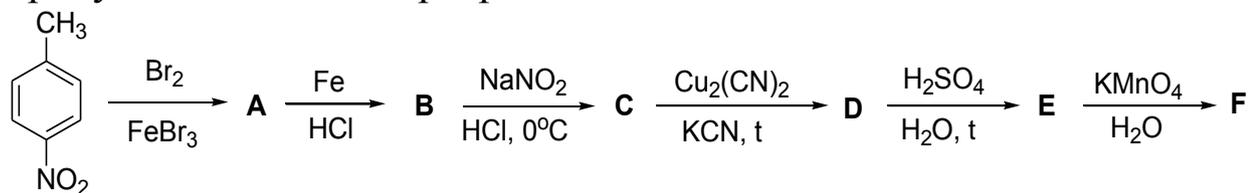


б) Закончите уравнения реакций:

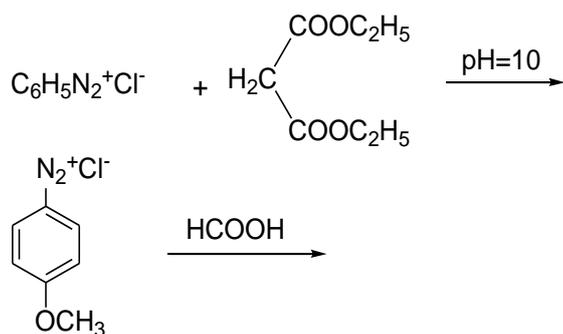


Б-3.

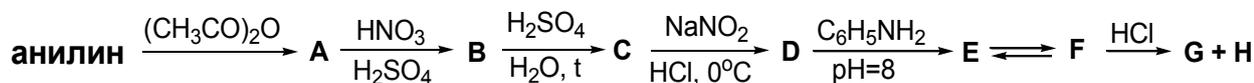
а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:



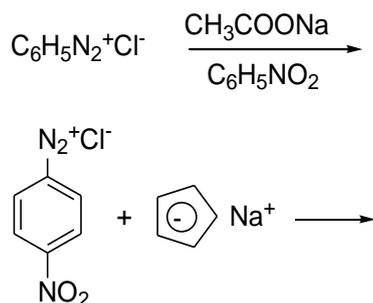
б) Закончите уравнения реакций:

**Б-4.**

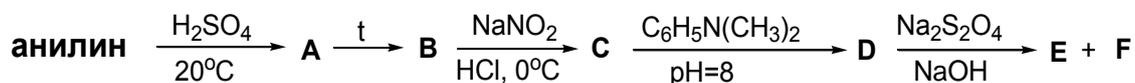
а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:



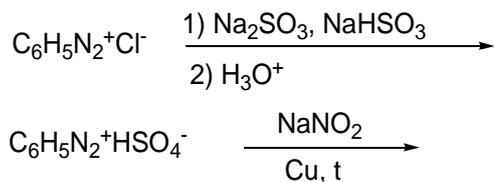
б) Закончите уравнения реакций:

**Б-5.**

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

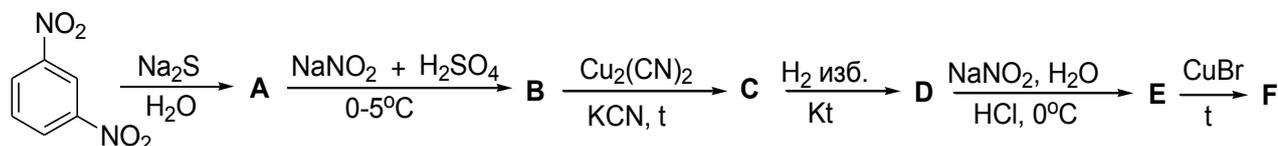


б) Закончите уравнения реакций:

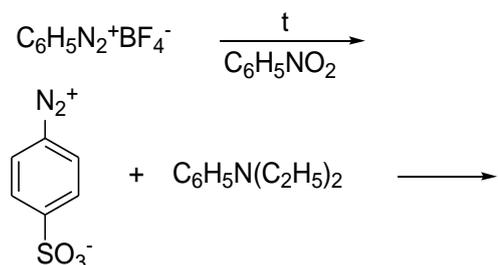


Б-6.

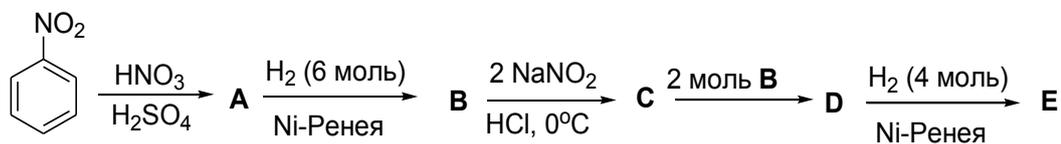
а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:



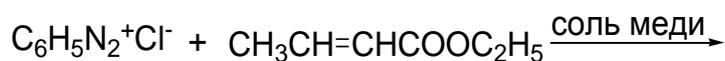
б) Закончите уравнения реакций:

**Б-7.**

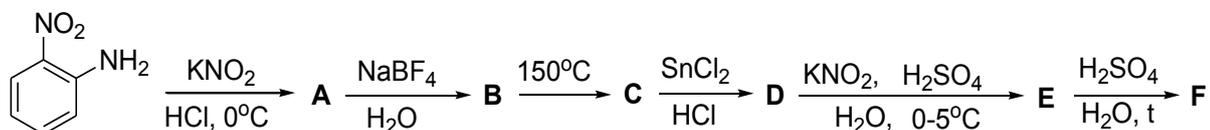
а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:



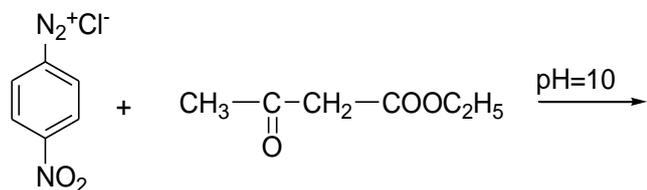
б) Закончите уравнения реакций:

**Б-8.**

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

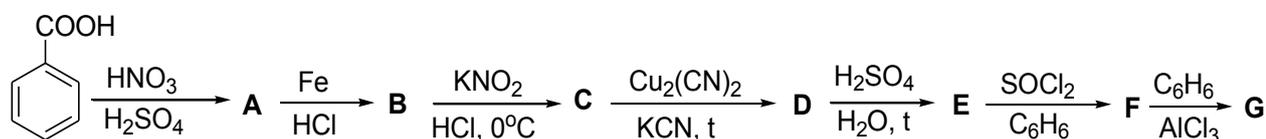


б) Закончите уравнения реакций:

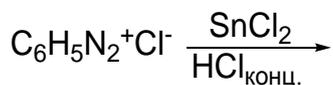
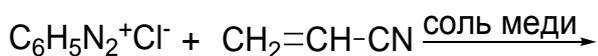


Б-9.

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

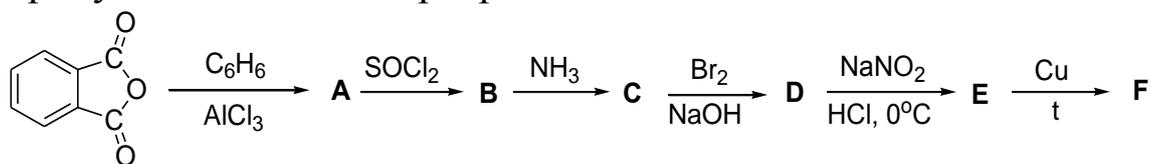


б) Закончите уравнения реакций:

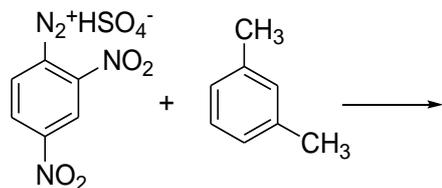
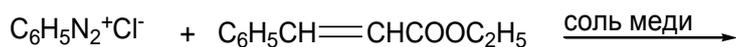


Б-10.

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

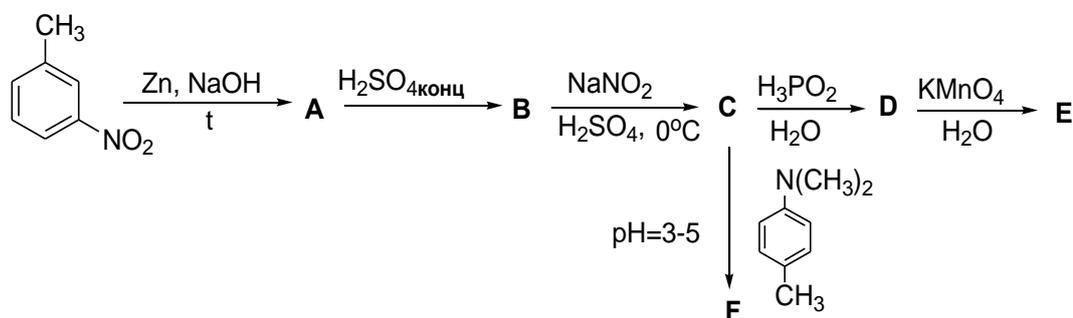


б) Закончите уравнения реакций:

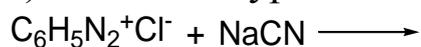


Б-11.

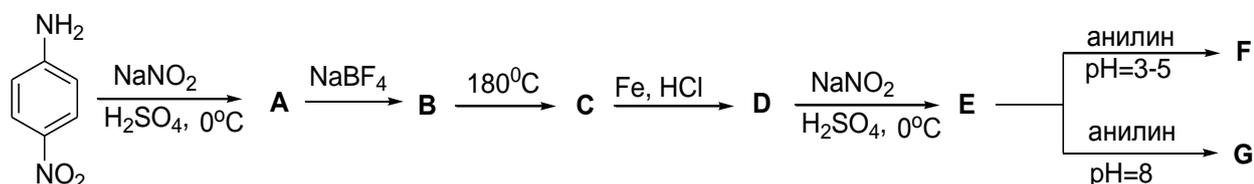
а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:



б) Закончите уравнения реакций:

**Б-12.**

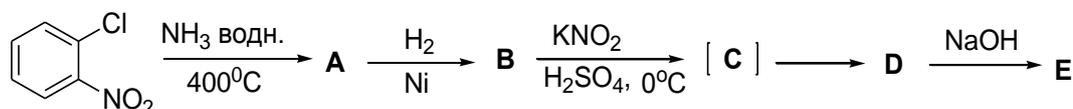
а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:



б) Закончите уравнения реакций:

**Б-13.**

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

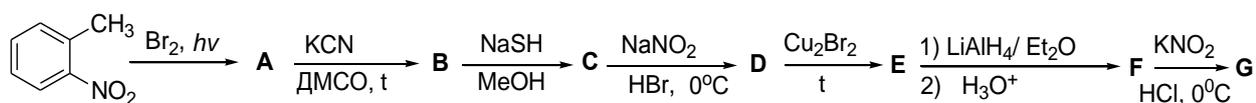


б) Закончите уравнения реакций:

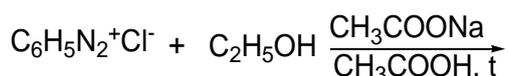


Б-14.

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:

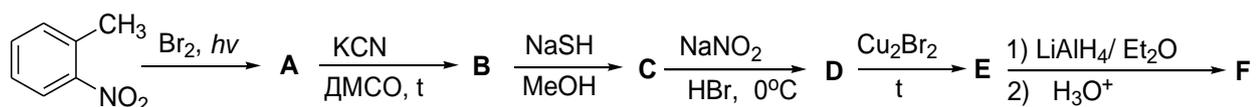


б) Закончите уравнения реакций:

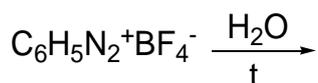
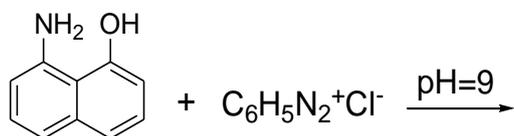


Б-15.

а) Приведите формулы конечного продукта и промежуточных продуктов в цепочке превращений:



б) Закончите уравнения реакций:



Раздел В. Механизмы реакций и реакционная способность дiazосоединений

В-1. В кислом водном растворе гидросульфат фенилдиазония разлагается с образованием фенола. Побочным продуктом реакции является *n*-гидроксиазобензол. Приведите механизмы образования главного и побочного продуктов реакции. Укажите условия реакций, позволяющие свести к минимуму побочный процесс образования азокрасителя.

В-2. При нагревании соли фенилдиазония с этанолом в кислой среде образуется фенетол с выходом 85-90%, тогда как в ацетатном буферном растворе почти с количественным выходом получается бензол. Объясните различные направления реакции соли фенилдиазония с этанолом, подтверждая свои размышления соответствующими механизмами реакций.

В-3. Если гидролиз гидросульфата фенилдиазония проводить в присутствии бромид-ионов, то, наряду с фенолом, образуется некоторое количество бромбензола. С увеличением концентрации бромид-ионов количество бромбензола возрастает, но скорость разложения соли фенилдиазония практически не изменяется. В отличие от этого, при гидролизе гидросульфата *n*-нитрофенилдиазония в присутствии бромид-ионов с увеличением концентрации последних, возрастает не только количество *n*-нитробромбензола, но и скорость разложения соли диазония. Предложите механизмы разложения diaзосоединений, объясняющие наблюдаемые факты.

В-4. При изучении влияния заместителей на скорость разложения солей арилдиазония в водном растворе установлен следующий порядок влияния заместителей: $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{COOH} > \text{SO}_3\text{H} > \text{NO}_2$. Это соответствует общепринятому механизму замещения diaзогруппы на гидроксильную группу. Приведите механизм и интерпретируйте на его основе порядок влияния заместителей. В то же время установлено, что гидроксильная группа, находящаяся в *орто*- или *пара*-положении к diaзониевой группе, не увеличивает,

а, напротив, очень сильно уменьшает скорость разложения солей арилдиазония. Попробуйте дать объяснение аномальному эффекту гидроксильной группы.

В-5. При диазотировании *n*-толуидина в азотной кислоте получается соль *n*-толилдиазония, которая в результате дальнейших превращений переходит в 4-гидрокси-3-нитротолуол. Объясните образование этого соединения и приведите механизм его образования.

В-6. Диазотирование *n*-хлоранилина нитритом натрия в присутствии бромистоводородной кислоты дает раствор соли диазония, которая вступает в реакцию азосочетания с *N,N*-диметиланилином. Анализ продуктов реакции азосочетания обнаруживает наличие значительного количества 4-диметиламино-4-бромазобензола. Приведите механизм образования этого соединения.

В-7. Соль диазония (1 моль), полученную диазотированием антралиловой кислоты, кипятили в хлороформе с 1 молем иода, получили *o*-дииодбензол с выходом 65%. Предложите механизм образования *o*-дииодбензола. Укажите, какое соединение может образоваться, если разложение исследуемой соли диазония проводить в отсутствие йода.

В-8. Разложение борфторида фенилдиазония в нитробензоле в присутствии порошка меди приводит к получению 2- и 4-нитродифенилов, но не 3-нитродифенила. Дайте объяснение этому факту, приведите механизм реакции. Образования какого продукта реакции можно ожидать, если разложение взятой соли диазония проводить в отсутствие меди?

В-9. Синтез несимметричных диариллов, известный как реакция Гомберга-Бахмана-Хея, обычно осуществляют, разлагая диазосоединения в среде NaOH или CH₃COOH в присутствии ароматических соединений. Какие продукты реакции образуются:
а) при разложении ацетата фенилдиазония в толуоле;

б) при разложении ацетата фенилдиазония в отсутствие других органических веществ;

в) при разложении ацетата фенилдиазония в CCl_4 .

Приведите схемы превращений и механизмы реакций.

В-10. Какие соединения получаются при нагревании водного раствора *n*-толилдиазоний хлорида в отсутствие и в присутствии хлорида меди (I)? Приведите механизмы реакций, объясните роль соли меди.

В-11. Бисдиазотированный бензидин (4,4-диаминодифенил) способен дважды вступать в реакцию азосочетания с *N,N*-диметиланилином, образуя бисазокраситель. Приведите механизм реакции. Ответьте, какое азосочетание идет быстрее, первое или второе, и почему?

В-12. Ароматические диазосоединения с достаточно высокой скоростью вступают в реакцию азосочетания с фенолами при рН 8-10 и ариламинами при рН 3-6. Рассмотрите механизм указанных реакций на примере взаимодействия *n*-нитрофенилдиазоний хлорида с анилином. Объясните, почему диазосоединения плохо сочетаются или даже вовсе не сочетаются с фенолами при рН < 8 и ариламинами при рН < 3? Чем обусловлено снижение скорости азосочетания с фенолами при рН > 10?

В-13. Рассмотрите механизм реакции азосочетания фенилдиазонийхлорида с фенолом при рН 9. Следующие катионы диазония расположите в порядке возрастания их реакционной способности при взаимодействии с фенолом: фенилдиазоний, *n*-нитрофенилдиазоний, *n*-толилдиазоний, *n*-сульфофенилдиазоний, *m*-сульфофенилдиазоний, 2,4-динитрофенилдиазоний. Ответ аргументируйте.

В-14. Способность диазотированных ароматических аминов превращаться в углеводороды при нагревании со спиртом была открыта П.Гриссом:

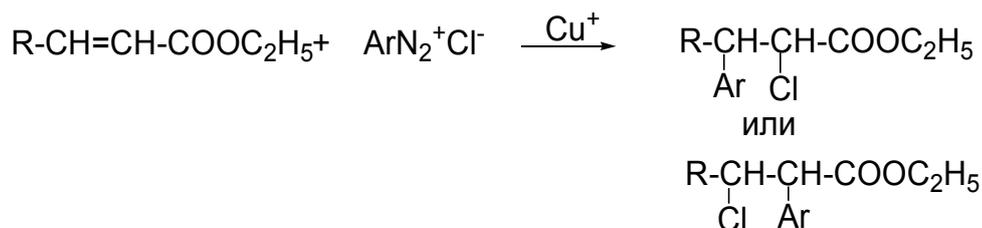


Позднее было обнаружено, что наряду с такой реакцией может происходить замещение диазогруппы на этоксигруппу с образованием арилэтиловых эфиров:



Приведите механизм обеих реакций. Ответьте, какая среда (кислая или слабощелочная) более благоприятна для образования углеводорода? Какое влияние оказывает присутствие кислорода воздуха?

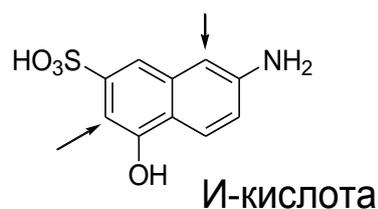
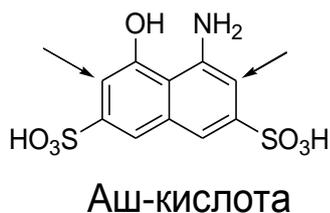
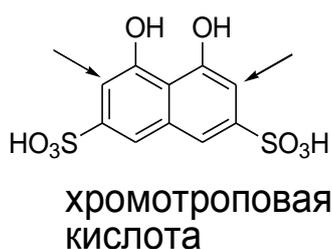
В-15. Известно, что направление арилирования эфиров α,β -непредельных кислот $\text{R-CH=CH-COOC}_2\text{H}_5$ солями арильдиазония в присутствии медной соли (реакция Меервейна) зависит от природы группы R: если R = алкил, то происходит β -арилирование; если R=арил, то происходит α -арилирование.



Рассмотрите механизм реакции и приведите свои соображения относительно направления арилирования.

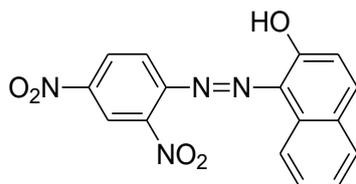
Раздел Г. Целевые синтезы

Примечание: при получении азокрасителей большое значение имеют сульфокислоты нафтолов и аминафтолов. Важнейшие из них приведены ниже, стрелками указаны положения сочетания в кислой или щелочной среде.



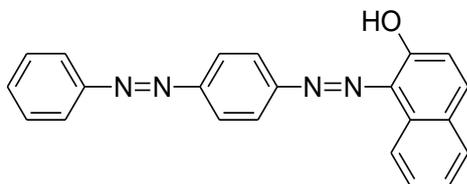
Г-1. а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза *m*-дихлорбензола из бензола.

б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол и нафтол-2, синтезируйте применяемый в полиграфической и лакокрасочной промышленности пигмент оранжевый прочный.



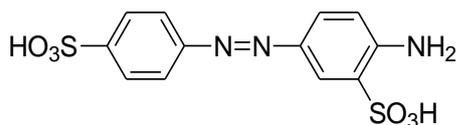
Г-2. а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза 1,3,5-трибромбензола из бензола.

б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол и нафтол-2, синтезируйте применяемый для окраски лаков, жиров, восков, масел пигмент красный жировой.



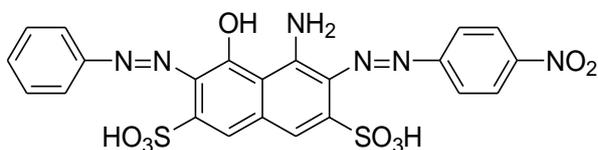
Г-3. а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза *m*-иодхлорбензола из бензола.

б) Из бензола и неорганических реагентов получите используемый для окраски шерсти и шелка краситель желтый прочный:



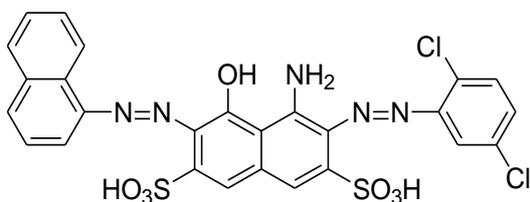
Г-4. а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза терефталевой кислоты из *n*-нитротолуола.

б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол и Аш-кислоту, синтезируйте азокраситель кислотный синечерный, который используют для окрашивания шерсти:



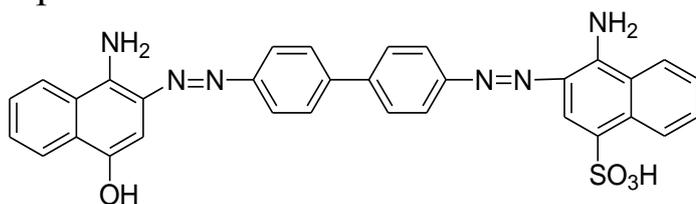
Г-5. а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза *m*-нитрофенола из бензола.

б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол, 1-аминонафталин и Аш-кислоту, синтезируйте азокраситель диамант зеленый S (зеленый блестящий E):



Г-6. а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза *m*-фторбензойной кислоты из толуола.

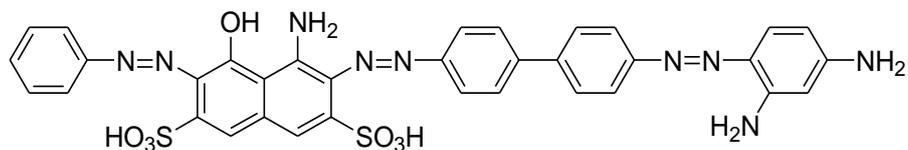
б) Приведенный ниже краситель конго красный обладает индикаторными свойствами и при добавлении кислоты изменяет окраску от красной к синей.



Синтезируйте этот краситель, исходя из бензола и нафтионовой кислоты (1-амино-4-сульфонафталин), и выскажите предположение, почему происходит изменение окраски конго красного в кислой среде.

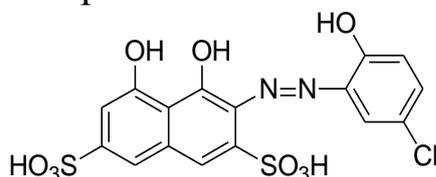
Г-7. а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза 4,4'-диоксидифенила из нитробензола.

б) Используя в качестве исходных органических соединений анилин и Аш-кислоту, синтезируйте азокраситель глубоко черный Е-экстра:



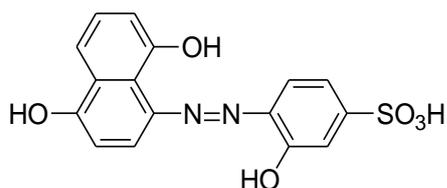
Г-8. а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза 3,5-дибромбензолсульфокислоты из анилина.

б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол и хромотроповую кислоту, синтезируйте азокраситель протравной синий прочный В:



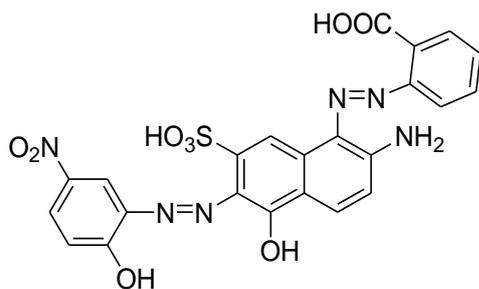
Г-9. а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза 4-нитродифенила из анилина.

б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол и 1,5-дигидроксинафталин, синтезируйте протравной азокраситель диамант черный PV:



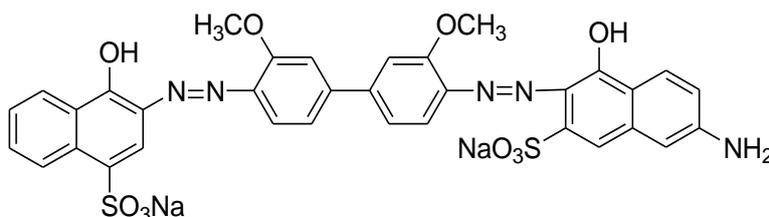
Г-10. а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты из нитробензола.

б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол, антралиловую кислоту и И-кислоту, синтезируйте азокраситель черный хром-кислотный О, который используют для окрашивания хлопка, шерсти и шелка:



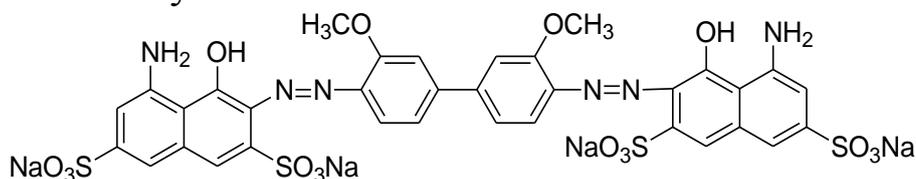
Г-11. а) Используя реакции diazotирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза *n*-метоксифенола из *n*-нитроанилина.

б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол, 1-гидрокси-4-сульфонафталин и И-кислоту, синтезируйте азокраситель прямой синий КМ, который используют для окрашивания хлопка:



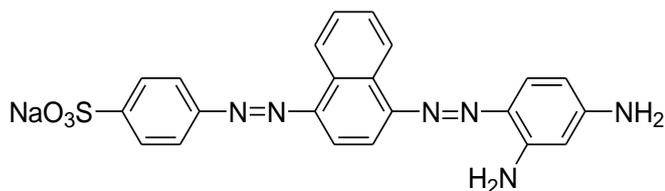
Г-12. а) Используя реакции diazotирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза *m*-толуидина из толуола.

б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол и Аш-кислоту, синтезируйте азокраситель чистоголубой прямой, который пригоден для крашения полушерсти, шелка и печатания по хлопку:



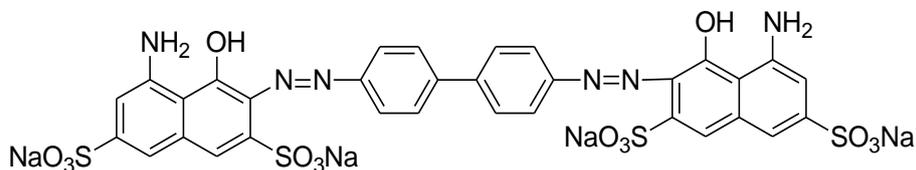
Г-13. а) Используя реакции diazotирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза 3,5-диброманилина из анилина.

б) Используя в качестве исходных органических соединений анилин и 1-аминонафталин, синтезируйте используемый для окрашивания хлопка азокраситель паракоричневый прямой П:



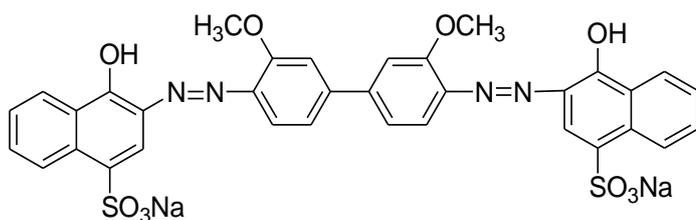
Г-14. а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза *n*-нитробензойной кислоты из нитробензола.

б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол и Аш-кислоту, синтезируйте азокраситель голубой прямой 2К, который используют для окрашивания хлопка в синий цвет с красноватым оттенком:



Г-15. а) Используя реакции диазотирования и замещения диазогруппы, предложите схему синтеза *n*-бромбензиламина из анилина.

б) Используя в качестве исходных органических соединений бензол и 1-гидрокси-4-сульфонафталин, синтезируйте азокраситель бензаурин, который можно использовать для окрашивания хлопка, полушерсти и полушелка:

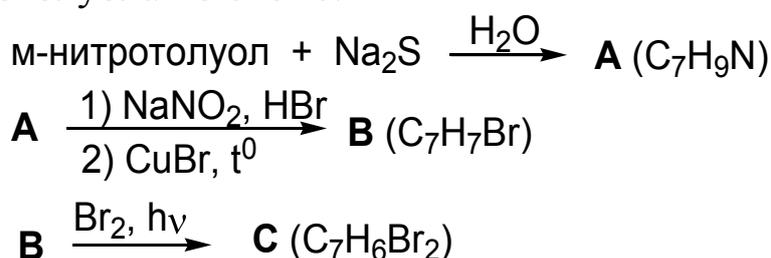


Раздел Д. Определение структуры по свойствам

Д-1. Соединение $C_6H_4Br_2N_2$ при нагревании в водном кислом растворе превращается в соединение C_6H_5OBr , которое растворимо в щелочах и дает красно-фиолетовое окрашивание с раствором хлорида железа (III). При обработке исходного соединения

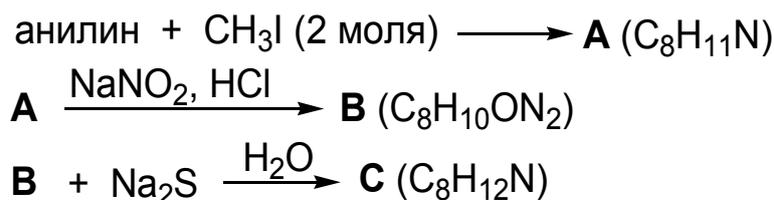
$C_6H_4Br_2N_2$ бромидом меди (I) образуется вещество $C_6H_4Br_2$, которое при нитровании образует только одно моонитропроизводное. Определите структуру соединения $C_6H_4Br_2N_2$, приведите схемы реакций.

Д-2. Установите строение амина $C_7H_{10}N_2$, который при диазотировании нитритом натрия (2 моля) в бромистоводородной кислоте и последующей обработке бромидом меди (I) превращается в соединение $C_7H_6Br_2$; последнее может быть получено из м-нитротолуола по схеме:



Приведите схемы реакций, укажите структуру соединений **A – C**.

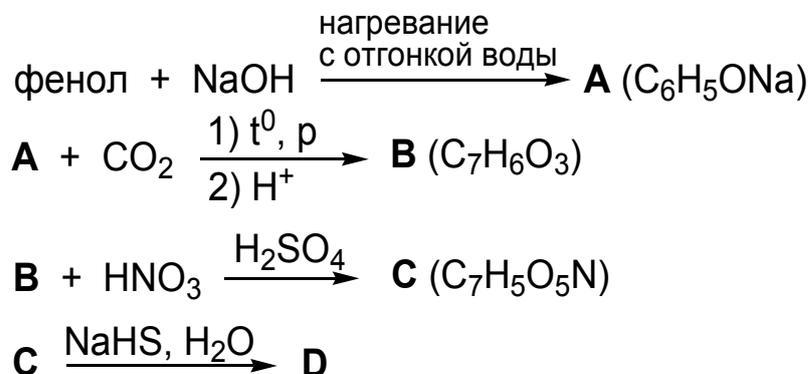
Д-3. Азокраситель $C_{14}H_{15}O_3N_3S$, растворимый как в щелочах, так и в кислотах, при обработке хлоридом олова (II) в соляной кислоте и последующем подщелачивании превращается в смесь сульфаниловой кислоты и ариламина $C_8H_{12}N_2$. Последний может быть получен из анилина по схеме:



Установите строение азокрасителя, а также соединений **A – C**, предложите способ получения азокрасителя из подходящих диазо- и азосоставляющих.

Д-4. Установите строение азотсодержащего ароматического соединения $C_6H_5O_4N_3$, которое при диазотировании и последующем нагревании с нитритом натрия в присутствии порошка меди превращается в соединение $C_6H_3O_6N_3$; последнее может быть получено (с плохим выходом) нитрованием бензола в жестких условиях. Приведите схемы реакций.

Д-5. Установите строение азокрасителя $C_{13}H_9O_3N_2Br$ который при восстановлении дитионитом натрия в щелочной среде дает смесь *n*-броманилина и соединения $C_7H_7O_3N$. Последнее может быть синтезировано из фенола по схеме:



Укажите структуру соединений **A** – **D**, предложите способ получения исследуемого азокрасителя из подходящих диазо- и азосоставляющих.

Д-6. Азосоединение $C_{12}H_{11}N_3$, растворимое в кислотах и вступающее в реакцию диазотирования, при обработке нитритом натрия в гипофосфорной кислоте H_3PO_2 , превращается в соединение состава $C_{12}H_{10}N_2$, которое при восстановлении дитионитом натрия в щелочной среде дает анилин в качестве единственного продукта реакции. Принимая во внимание тот факт, что азосоединение $C_{12}H_{11}N_3$ может быть получено из анилина, определите его строение и предложите схему его синтеза. Приведите схемы всех указанных реакций.

Д-7. Соль арендиазония $C_7H_7ON_2Cl$ при обработке иодидом калия переходит в соединение C_7H_7OI (**A**), которое при нагревании с порошком меди (Реакция Ульмана) дает производное дифенила формулы $C_{14}H_{14}O_2$ (**B**). Соединение **B** может быть получено также разложением исходной соли арендиазония в анизоле в присутствии ацетата натрия, причем соединение **B** в этой реакции образуется как главный продукт.

Установите строение соли арендиазония и соединений **A** и **B**, приведите схемы реакций, получите исследуемую соль арендиазония, исходя из фенола.

Д-8. Установите строение ароматического соединения формулы $C_6H_3N_2Cl_3$, которое при нагревании в воде превращается в соединение $C_6H_4OCl_2$, при нагревании в этаноле – в смесь соединений $C_8H_8OCl_2$ (**B**) и $C_6H_4Cl_2$ (**C**), при обработке хлоридом меди (I) – в соединение $C_6H_3Cl_3$ (**D**). Последнее при нитровании нитрующей смесью дает только одно моонитропроизводное. Укажите структуру соединений **A** – **D**, приведите схемы реакций.

Д-9. Определите строение азокрасителя $C_{12}H_8O_4N_2Br_2S$, который при восстановлении образует *n*-аминофенол и ариламин $C_6H_5O_3NBr_2S$ (**A**). Последний при диазотировании в среде гипохлоритной кислоты (H_3PO_2) дает вещество $C_6H_4O_3Br_2S$, отщепляющее при кислотном гидролизе сульфогруппу с образованием *m*-дибромбензола. Ариламин **A** может быть получен с хорошим выходом, исходя из сульфаниловой кислоты. Укажите структуру ариламина **A**, приведите схемы всех указанных реакций.

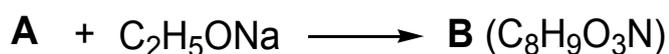
Д-10. Установите строение азокрасителя $C_{12}H_9O_6N_3$ (**A**), который при восстановлении дает сульфаниловую кислоту и ариламин $C_6H_6O_3N_2$ (**B**). Последний при диазотировании нитритом натрия в гипохлоритной кислоте (H_3PO_2) превращается в *m*-нитрофенол. Предложите способ синтеза азокрасителя **A** из подходящих диазо- и азо-составляющих, приведите структуру ариламина **B**.

Д-11. Установите строение азокрасителя $C_{12}H_8ON_2Br_2$, который при восстановлении образует смесь анилина и ариламина $C_6H_5ONBr_2$. Последний после диазотирования и нагревания с водой превращается в 2,6-дибромгидрохинон, а при обработке диазораствора бромидом меди (I) переходит в 2,4,6-трибромфенол. Предложите способ синтеза азокрасителя из подходящих диазо- и азосоставляющих. Приведите схемы всех указанных реакций.

Д-12. Амины **A**, **B** и **C** имеют одну и ту же молекулярную формулу C_7H_9N , но ведут себя различно при обработке нитритом натрия в 15%-ной соляной кислоте. Амин **A** превращается при этом в не содержащее азота соединение C_7H_8O , амин **B** – в соединение $C_7H_8ON_2$, амин **C** – в соединение $C_7H_7N_2Cl$, которое со щелочным

раствором 2-нафтола дает вещество красного цвета, а при нагревании в водном растворе переходит в *n*-крезол. Установите строение аминов **A**, **B** и **C**. Приведите схемы всех указанных реакций.

Д-13. Установите строение соли арендиазония $C_6H_4O_2N_3Cl$, которая при нагревании с этанолом дает нитробензол и соединение $C_8H_9O_3N$. Последнее может быть получено по схеме:



При нагревании исследуемой арендиазониевой соли в бромбензоле в присутствии ацетата натрия образуется смесь трех изомерных соединений формулы $C_{12}H_8O_2NBr$, в которой один из изомеров (**C**) является преобладающим. Определите структуру соединений **A** – **C**. Приведите схемы всех указанных реакций.

Д-14. Определите строение азокрасителя $C_{12}H_8ON_2Cl_2$, который при обработке дитионитом натрия в щелочной среде превращается в смесь *n*-аминофенола и ариламина формулы $C_6H_5NCl_2$ (**A**). Последний при диазотировании нитритом натрия в соляной кислоте и последующей обработке хлоридом меди (I) дает соединение $C_6H_3Cl_3$ (**B**), которое при нитровании дает только одно мононитропроизводное. Определите строение соединений **A** и **B**. Приведите схемы всех указанных реакций.

Д-15. Соль арендиазония $C_7H_7ON_2Cl$ (**A**) при взаимодействии с салициловой кислотой дает азокраситель $C_{14}H_{12}O_4N_2$ (**B**), который при обработке хлоридом олова (II) в соляной кислоте и последующем подщелачивании превращается в смесь двух ариламинов, одним из которых является *n*-анизидин. Определите строение соединений **A** и **B**, приведите схемы реакций. Получите соль арендиазония **A**, исходя из фенола.

