

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

**В. Я. Денисов**

**Т.П. Галевская**

**Д. Л. Мурышкин**

**Т. Б. Ткаченко**

**Т. В. Чуйкова**

**СБОРНИК ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ  
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Часть 5. Фенолы, хиноны, ароматические карбонилсодержащие соединения и карбоновые кислоты

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 5. Фенолы, хиноны, ароматические карбонилсодержащие соединения и карбоновые кислоты: учебное пособие / В.Я. Денисов, Т.П. Галевская, Д.Л. Мурышкин, Т.Б. Ткаченко, Т.В. Чуйкова; Кемеровский госуниверситет - Кемерово: Кузбассвузиздат, 2008. – С.71.

Сборник содержит вопросы и задачи к разделу курса органической химии «Фенолы, хиноны, ароматические карбонилсодержащие соединения и карбоновые кислоты». 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, Т.П. Галевская,

Д.Л. Мурышкин, Т.Б. Ткаченко, Т.В. Чуйкова

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	4
ФЕНОЛЫ И ХИНОНЫ .....	5
Раздел А. Способы получения и химические превращения .....	5
Раздел Б. Химические свойства .....	7
Раздел В. Синтезы с участием фенолов и хинонов .....	10
Раздел Г. Строение и реакционная способность .....	12
Раздел Д. Механизмы реакций с участием фенолов и хинонов ....	15
Раздел Е. Определение структуры по химическим свойствам .....	19
АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ .....	22
Раздел А. Изомерия и номенклатура .....	22
Раздел Б. Способы получения и химические свойства .....	25
Раздел В. Строение и реакционная способность .....	34
Раздел Г. Механизмы реакций .....	37
Раздел Д. Целевые синтезы .....	41
Раздел Е. Определение структуры по свойствам .....	45
АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ .....	48
Раздел А. Номенклатура и изомерия .....	48
Раздел Б. Строение и реакционная способность .....	51
Раздел В. Способы получения и химические свойства .....	54
Раздел Г. Уравнение Гаммета .....	61
Раздел Д. Целевые синтезы .....	64
Раздел Е. Определение структуры по свойствам .....	67

## ПРЕДИСЛОВИЕ

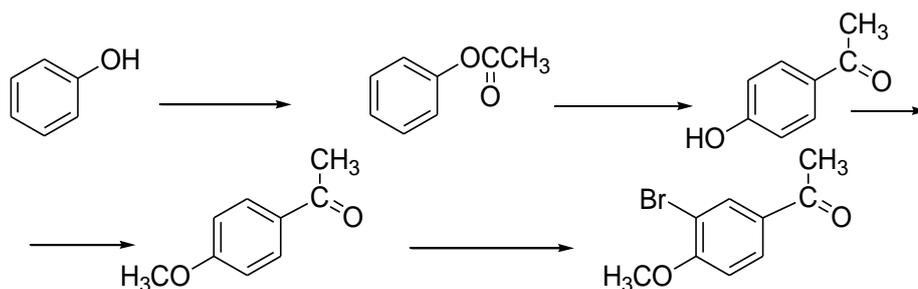
Решение задач и упражнений является необходимым условием для успешного изучения курса органической химии, поиск ответов на вопросы, поиск решений задач способствует не только более глубокому и продуктивному усвоению основ органической химии, но и формированию химической логики.

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.

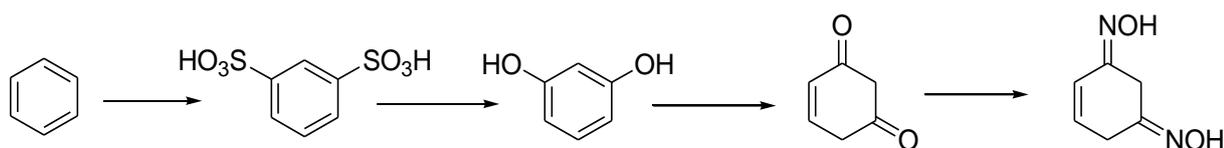
## ФЕНОЛЫ И ХИНОНЫ

### Раздел А. Способы получения и химические превращения

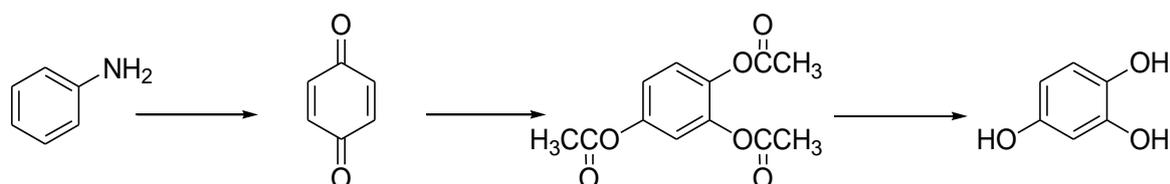
**А-1.** В схеме превращений укажите реагенты и условия проведения реакций:



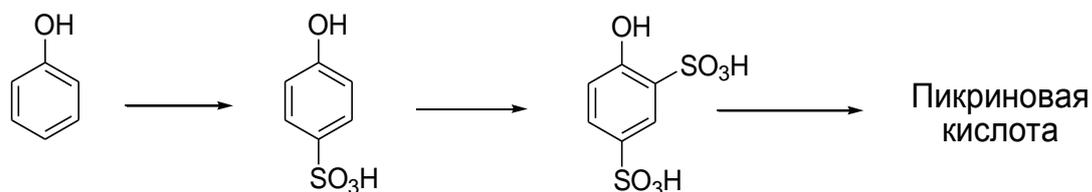
**А-2.** Осуществите превращения:



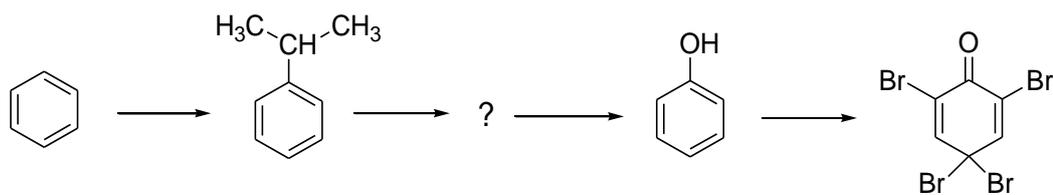
**А-3.** Осуществите превращения:



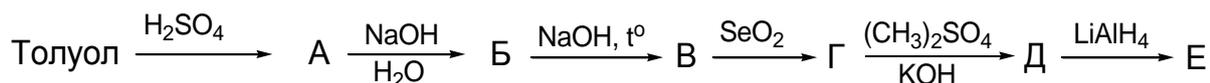
**А-4.** В схеме превращений укажите реагенты и условия проведения реакций:



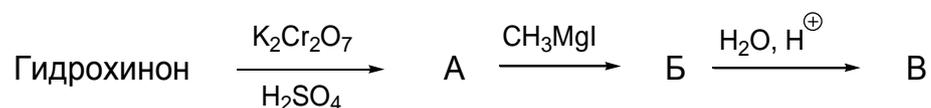
**А-5.** Осуществите превращения:



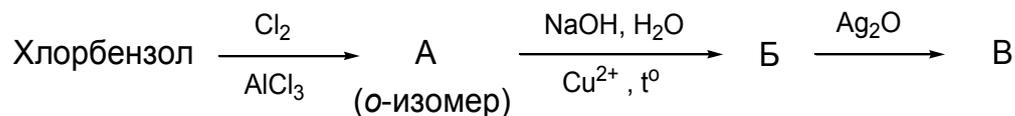
**A-6.** Выполните схему превращений:



**A-7.** Осуществите превращения:



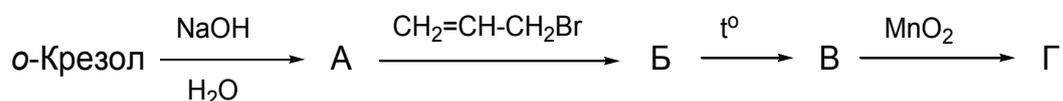
**A-8.** Выполните схему превращений:



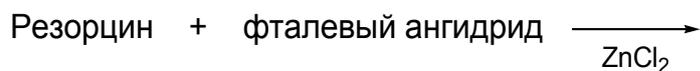
**A-9.** Выполните схему превращений:



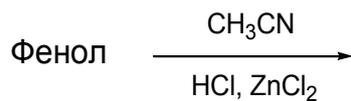
**A-10.** Выполните схему превращений:



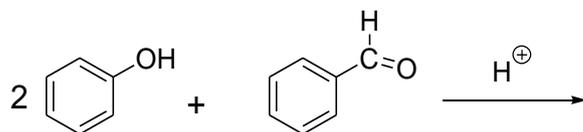
**A-11.** Закончите уравнения реакции:



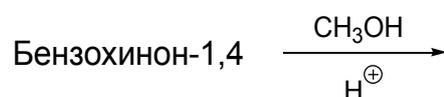
**A-12.** Закончите уравнение реакции:



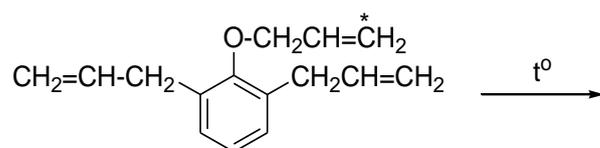
**А-13.** Выполните схему превращения:



**А-14.** Напишите уравнение реакции:



**А-15.** Осуществите превращение:



## Раздел Б. Химические свойства

**Б-1.** Напишите схемы взаимодействия *n*-гидроксибензилового спирта с указанными реагентами:

- |                         |  |
|-------------------------|--|
| а) Na;                  | д) CH <sub>3</sub> OH, H <sup>+</sup> ;                  |
| б) NaOH;                | е) CH <sub>3</sub> I, OH <sup>-</sup> ;                  |
| в) NaHCO <sub>3</sub> ; | ж) CH <sub>3</sub> COOH, H <sup>+</sup> ;                |
| г) HBr;                 | з) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCl, OH <sup>-</sup> . |

**Б-2.** Для каждой пары соединений приведите химическую реакцию, позволяющую отличить эти соединения:

- n*-крезол и бензиловый спирт;
- анизол и *o*-крезол.

**Б-3.** Для каждой пары соединений приведите химическую реакцию, позволяющую отличить эти соединения:

- а) фенилацетат и *n*-гидроксиацетофенон;
- б) фенол и бензойная кислота;
- в) пикриновая кислота и фенол.

**Б-4.** Сравните отношение к действию окислителей следующих соединений:

- а) бензола;
- б) толуола;
- в) бензилового спирта;
- г) фенола;
- д) гидрохинона;
- е) пирокатехина.

**Б-5.** Сравните реакционную способность фенола, бензола и фенолята натрия в реакциях электрофильного замещения:

- а) приведите условия бромирования, нитрования и сульфирования фенола и бензола;
- б) укажите какое из перечисленных выше соединений взаимодействует с фенилдиазонием, формальдегидом в кислой и щелочной среде,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3 + \text{NaOH}$ .

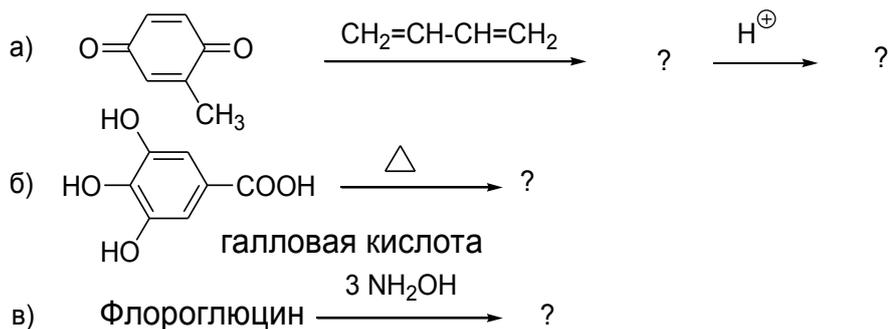
**Б-6.** Приведите реакции, протекающие между *n*-аминофенолом и следующими реагентами:

- а)  $\text{NaOH}$ ;
- б)  $\text{HCl}$ ;
- в)  $\text{CH}_3\text{I}$ ;
- г)  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ;
- д)  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{OH}^-$ .

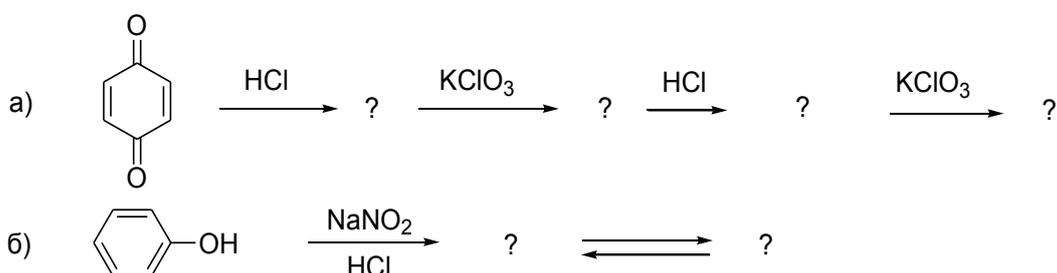
**Б-7.** Приведите реакции, протекающие между *n*-аминофенолом и следующими реагентами:

- а)  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- б)  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- в)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ .

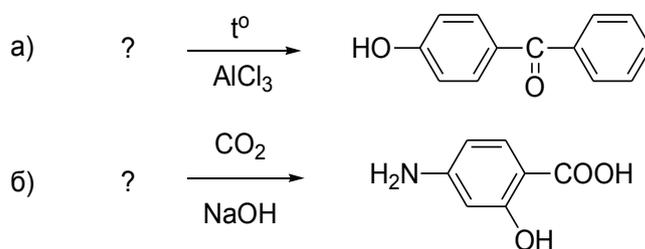
**Б-8.** Напишите реакции, назовите продукты:



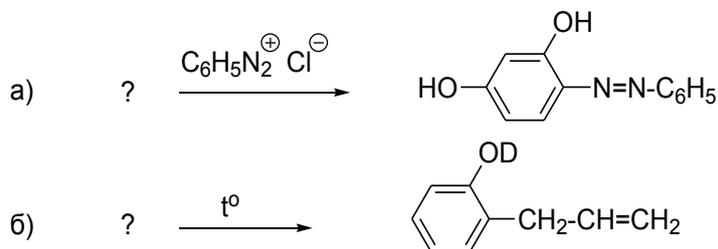
**Б-9.** Напишите реакции, назовите продукты:



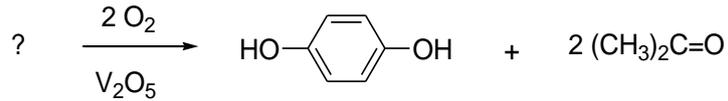
**Б-10.** Проставьте структуру исходного соединения в следующих превращениях:



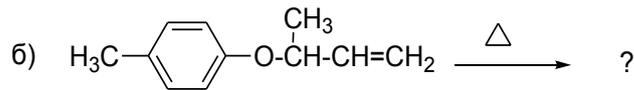
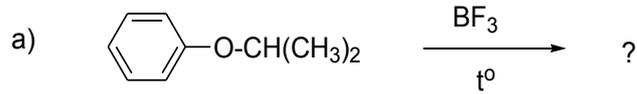
**Б-11.** Укажите структуру исходного соединения в следующих превращениях:



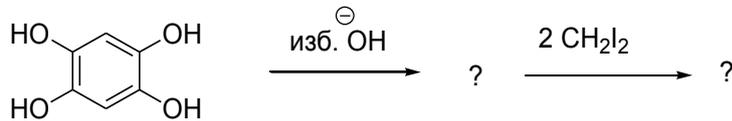
**Б-12.** Какое соединение образует следующие продукты в реакции:



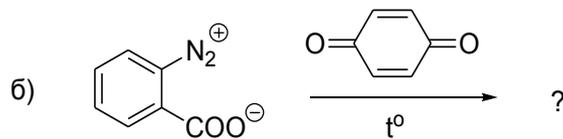
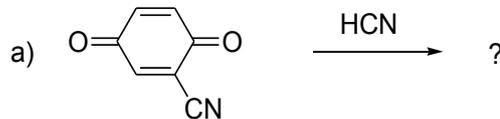
**Б-13.** Закончите уравнения реакций, назовите продукты:



**Б-14.** Закончите уравнения реакций, назовите продукты:



**Б-15.** Закончите уравнения реакций, назовите продукты:



## Раздел В. Синтезы с участием фенолов и хинонов

**В-1.** Из фенола получите циклогексанол, циклогексанон и адипиновую кислоту.

**В-2.** Получите из бензола *n*-нитроанизол, *m*-бромфенол, 3-ацетил-4-гидрокситолуол.

**В-3.** Исходя из хлорбензола напишите схемы получения 2,4-динитрофенола, пирокатехина и салициловой кислоты.

**В-4.** Получите хлоранил, *n*-ацетиланизол и фенолфталеин, исходя из фенола.

**В-5.** Напишите схемы получения *n*-аминофенола, *n*-аминосалициловой кислоты и салицилового альдегида из нитробензола.

**В-6.** Получите из резорцина 4-этил-1,3-дигидроксибензол; 1,3-циклогександион; 1,3-дигидрокси-4,6-диацетилбензол.

**В-7.** Напишите реакции, с помощью которых можно осуществить превращение бензохинона в: а) *n*-нитрозофенол; б) 1,2,4-тригидроксибензол; в) 1,4-дигидроксинафталин.

**В-8.** Получите из кумола пикриновую кислоту; 2,4,4,6-тетрабромциклогексадиен; 2,3-дихлоргидрохинон.

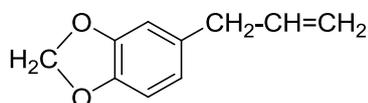
**В-9.** Превратите *o*-крезол в: а) 2-гидрокси-5-хлорбензальдегид; б) 2-гидрокси-5-ацетилбензойную кислоту; в) 2-метил-6-аллилфенол.

**В-10.** Получите из фенола *n*-аллиланизол (анисовое масло), *n*-этоксиацетанил (фенацетин) и 2,4-дихлорфеноксисуксусную кислоту (гербицид «2,4-Д»).

**В-11.** Исходя из бензола спланируйте синтезы 4-метокси-4-гидроксиазобензолкарбоновой кислоты, *n*-гидроксиацетофенона, ацетилсалициловой кислоты (аспирина).

**В-12.** Как из фенола получить *N*-метил-*n*-аминофенол (метол), *n*-аминофенол (родинол) и 2,4-диаминофенол (амидол)?

**В-13.** Получите из анизола *o*-метоксифенол (гваякол), *n*-аллиланизол (эстрагол) и 4-аллил-1,2-метилендиоксибензол (сафрол):



**В-14.** Из нитробензола получите бензохинон-1,4; диметиловый эфир гидрохинона; салициловой альдегид.

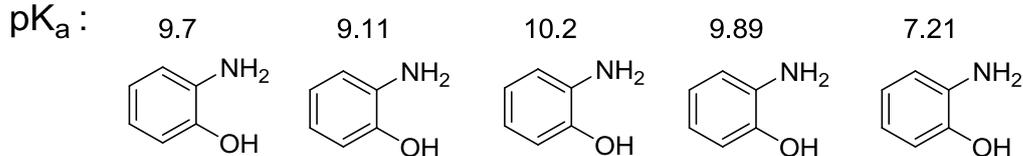
**В-15.** Спланируйте органический синтез бензохинона-1,4; 1,2,4-тригидроксибензола и фенолфталеина из анилина.

### Раздел Г. Строение и реакционная способность

**Г-1.** Сравните по легкости расщепления под действием HI следующие эфиры фенолов:

- аллиловый эфир;
- дифениловый эфир;
- трет*-бутиловый эфир;
- анизол.

**Г-2.** Сравните кислотность следующих фенолов, дайте объяснения:



**Г-3.** Расположите следующие фенолы по возрастанию кислотности:

- пикриновая кислота;
- n*-аминофенол;
- m*-нитрофенол;
- n*-нитрофенол;
- фенол;
- n*-крезол.

**Г-4.** Расположите следующие фенолы по возрастающей реакционной способности в реакции ацилирования уксусным ангидридом:

- фенол;
- n*-крезол;
- n*-нитрофенол;
- 2,6-диметилфенол;
- пикриновая кислота.

**Г-5.** Объясните изменение величин нормальных потенциалов  $E_0$  для следующих хинонов:

	$E_0, \text{В}$
Бензохинон-1,4	0.79
Нафтохинон-1,4	0.47
Антрахинон-1,4	0.40
Антрахинон-9,10	0.15

**Г-6.** Расположите следующие хиноны в ряд по возрастанию их окислительных свойств:

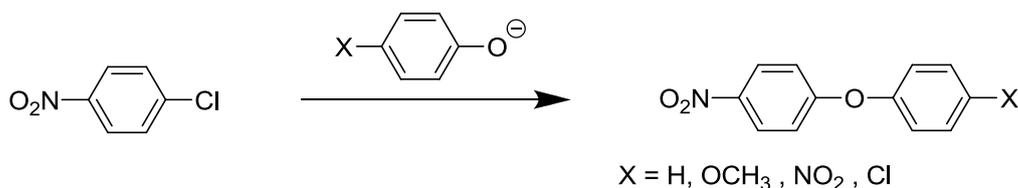
- цианбензохинон-1,4;
- 1,4-бензохинон;
- метоксибензохинон-1,4;
- тетрахлорбензохинон-1,4 (хлоранил).

**Г-7.** Расположите приведенные ниже соединения в порядке возрастания скорости их взаимодействия с электрофильными реагентами:

- фенол;
- o*-метоксифенол;
- o*-крезол;
- o*-хлорфенол;
- пирокатехин.

**Г-8.** Расположите по убыванию кислотности бензиловый спирт, фенол, угольную кислоту, бензолсульфо кислоту.

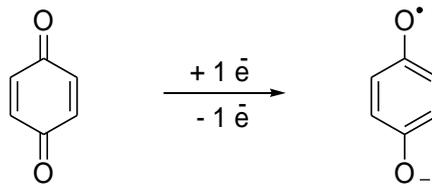
**Г-9.** Объясните, почему скорость образования *p*-нитродифениловых эфиров изменяется в зависимости от природы используемого фенолята в такой последовательности:  $-\text{OCH}_3 > -\text{H} > -\text{Cl} > -\text{NO}_2$  ?



**Г-10.** Объясните изменение величины нормального потенциала  $E_0$  в ряду следующих хинонов:

	$E_0, \text{V}$
Бензохинон-1,2	0.79
Нафтохинон-1,2	0.56
Антрахинон-1,2	0.49

**Г-11.** Электрохимическое восстановление хинонов протекает через стадию образования семихинонов (ион-радикалов)



Подкисление раствора вызывает диспропорционирование радикалов, приводящее к образованию хинона и гидрохинона. Объясните механизм этого превращения.

**Г-12.** Расположите перечисленные ниже хиноны в порядке возрастания величины нормального потенциала  $E_0$ :

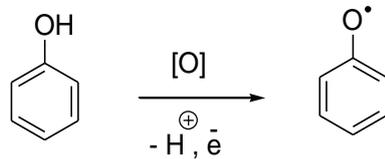
- n*-бензохинон;
- 4,4-дифенохинон;
- цис*-2,2-дифенохинон;
- 9,10-антрахинон;
- 1,4-нафтохинон.

Примите во внимание различия в степени стабилизации хинонов и гидрохинонов с учетом пространственных факторов.

**Г-13.** Сравните реакционную способность гидрохинона, резорцина и пирокатехина в условиях реакции Кольбе. В каком положении будет преимущественно происходить монозамещение?

**Г-14.** *o*- и *n*-нитрофенолы существенно различаются по летучести (Почему?). Будут ли наблюдаться такие различия для *o*- и *n*-гидроксibenзойных кислот, *o*- и *n*-цианфенолов и *o*- и *n*-метоксибензальдегидов?

**Г-15.** Окисление фенола на воздухе начинается с образования фенокси-радикала, который может затем димеризоваться или диспропорционировать.

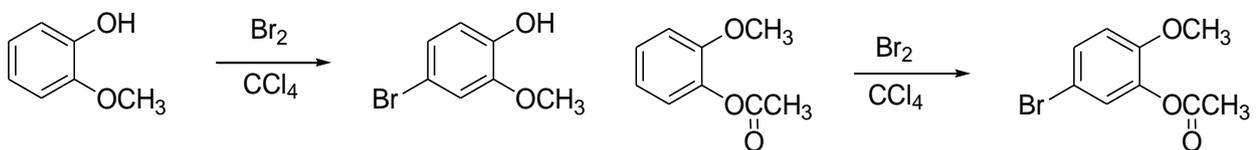


Напишите эти реакции для следующих фенокси-радикалов: 2,6-ди-*трет*-бутилфенокси- и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-изопропилфеноксирадикала.

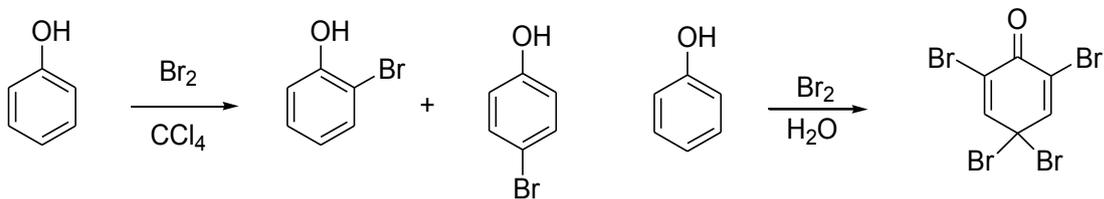
Объясните, почему 2,4,6-ди-*трет*-бутилфенокси-радикал не претерпевает подобных превращений.

### Раздел Д. Механизмы реакций с участием фенолов и хинонов

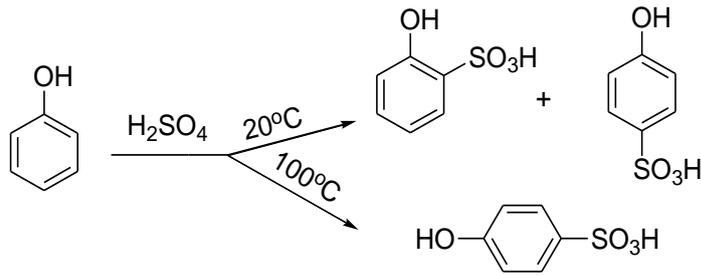
**Д-1.** Предложите свои объяснения, основанные на знании механизмов реакций, следующим фактам:



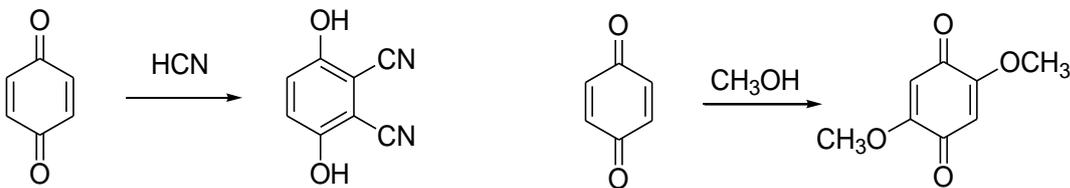
**Д-2.** Объясните различия в протекании реакций бромирования:



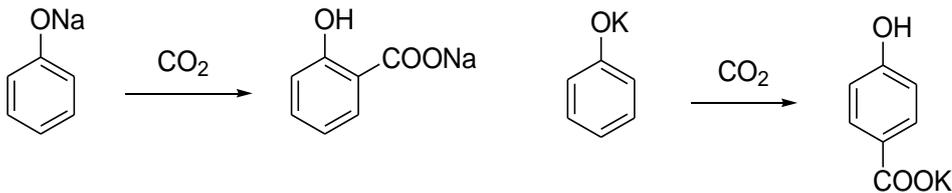
**Д-3.** Чем обусловлены различия при сульфировании фенола:



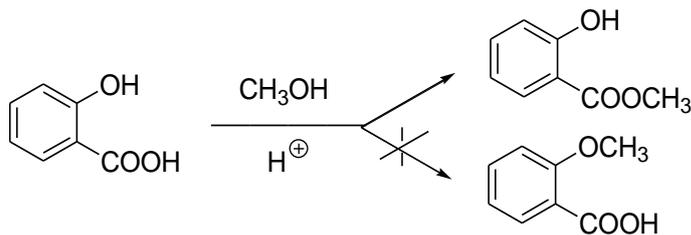
**Д-4.** Дайте объяснения, основанные на знании механизмов реакций, следующим фактам:



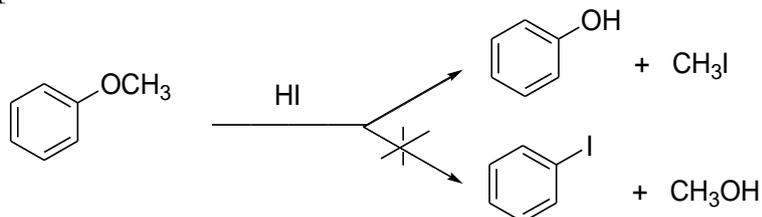
**Д-5.** Объясните различия:



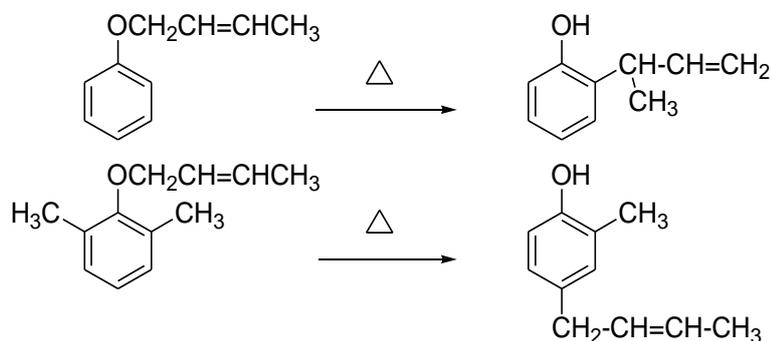
**Д-6.** Дайте объяснения, основанные на знании механизмов реакций, следующим фактам:



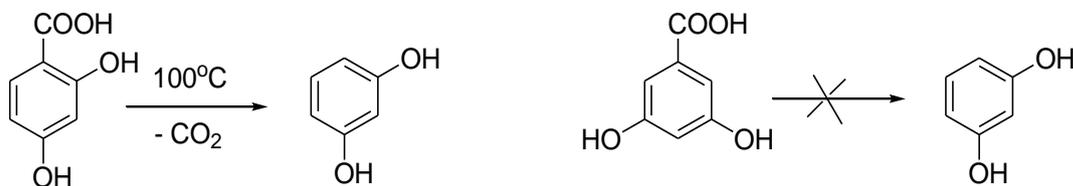
**Д-7.** Дайте объяснения, основанные на знании механизмов реакций, следующим фактам:



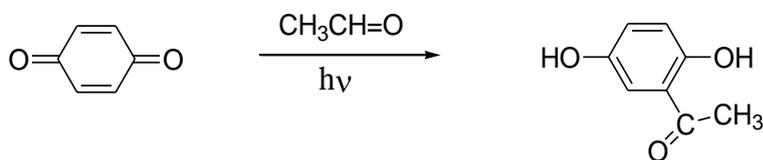
Д-8. Объясните различия в протекании реакций:



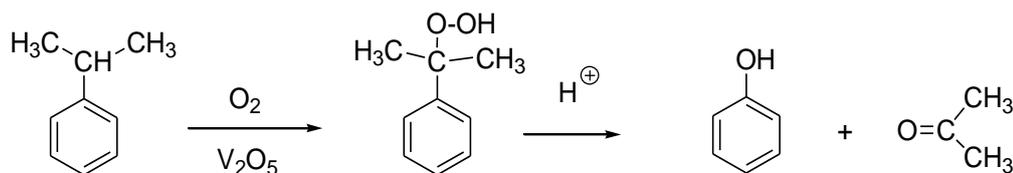
Д-9. Дайте объяснения, основанные на знании механизмов реакций, следующим фактам:

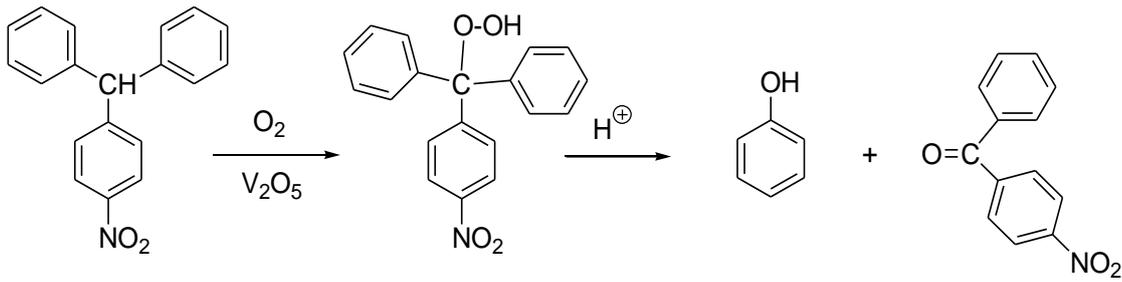


Д-10. Предложите механизм для протекания реакции (на солнечном свете):

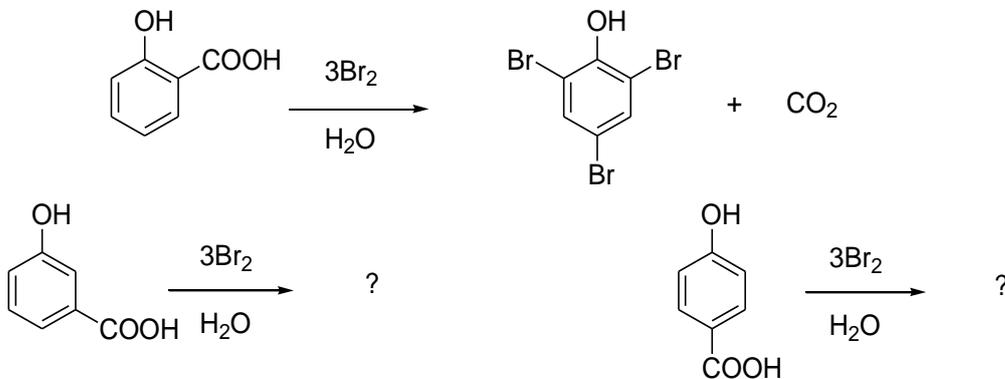


Д-11. Разложение гидроперекиси кумола кислотой приводит к образованию фенола и ацетона (кумольный способ получения фенола). Разложение гидроперекиси *n*-нитрофенилдиметилметана приводит к фенолу и *n*-нитробензофенону. Почему в этой реакции не получился *n*-нитрофенол?



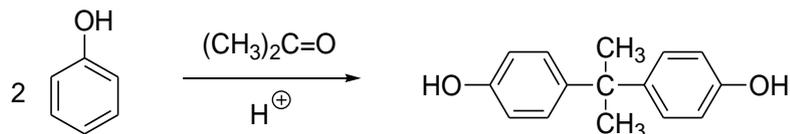


**Д-12.** При обработке салициловой кислоты избытком брома в водном растворе она легко образует трибромфенол. Можно ли ожидать, что *m*- и *n*-гидроксibenзойные кислоты будут реагировать подобным образом?

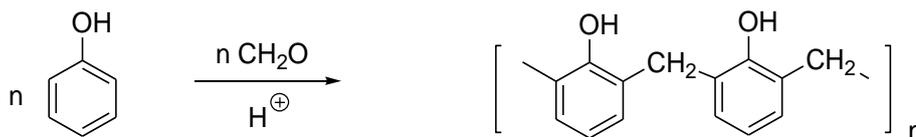


**Д-13.** Фенилгидроксиламин в сернокислой среде превращается в *n*-аминофенол, в солянокислой – в *n*-хлоранилин и *n*-аминофенол, в присутствии  $\text{HBr}$  – в *n*-броманилин и *n*-аминофенол. Каков механизм этих превращений? Какие образуются соединения, если реакцию вести в метаноле в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?

**Д-14.** Рассмотрите механизм нижеприведенной реакции конденсации. Почему не происходит реакция поликонденсации?



**Д-15.** Рассмотрите механизм реакции поликонденсации. Что образуется, если взять *o*-крезол и уксусный альдегид?



## Раздел Е. Определение структуры по химическим свойствам

**Е-1.** Определите структуру соединения состава  $C_6H_6O_2$ , которое при обработке оксидом серебра превращается в бензохинон-1,2, а при взаимодействии с йодистым метиленом в щелочном растворе превращается в бициклическое соединение состава  $C_7H_6O_2$ .

**Е-2.** Определите структуру соединения состава  $C_6H_6O_2$ , которое при взаимодействии с гидроксиламином превращается в диоксим ( $C_6H_8N_2O_2$ ), а при взаимодействии с эквимольным количеством водорода над никелевым катализатором – в циклогександион-1,3.

**Е-3.** Определите структуру соединения состава  $C_9H_9O_2$ , которое не растворяется в водном растворе  $NaOH$ , а после нагревания с  $AlCl_3$  изомеризуется, превращаясь в соединение, растворимое в водном растворе щелочи, которое дает иодоформную реакцию, образуя при этом 4-гидрокси-2-метилбензойную кислоту.

**Е-4.** Определите структуру соединения  $C_7H_6O_2$ , которое дает окрашивание с  $FeCl_3$ , вступает в реакцию "серебряного зеркала", превращаясь в соединение  $C_7H_6O_3$ , а при бромировании ( $Br_2$  в  $CCl_4$ ) образует только одно монобромпроизводное.

**Е-5.** Определите структуру соединения  $C_6H_4O_2$ , которое при взаимодействии с эквимольным количеством гидроксиламина превращается в соединение  $C_6H_5NO_2$ , последнее может быть получено при нитровании фенола.

**Е-6.** Определите структуру соединения состава  $C_8H_8O_2$ , которое при нагревании с  $AlCl_3$  превращается в изомерное соединение, последнее после обработки щелочным раствором брома образует  $n$ -гидроксибензойную кислоту.

**Е-7.** Определите структуру соединения состава  $C_{11}H_{14}O$ , которое обесцвечивает бромную воду, а при нагревании изомеризуется в 3-(2-гидрокси-3-метилфенил)-бутен-1.

**Е-8.** Определите структуру соединения состава  $C_{11}H_{14}O$ , которое обесцвечивает бромную воду, а при нагревании превращается в 2,6-диметил-4-аллилфенол.

**Е-9.** Вещество  $C_7H_6ClNO_3$  после восстановления до соединения  $C_7H_8ClNO_2$  и дезаминирования превращается в *n*-хлоранизол. Если же исходное вещество нагреть с водным раствором щелочи и подкислить, то получится соединение  $C_7H_7NO_4$ , которое легко перегоняется с водяным паром. Установите строение всех упомянутых в задаче соединений.

**Е-10.** Установите строение соединения  $C_7H_6O_3$ , которое растворяется в содовом растворе с выделением  $CO_2$ , дает цветную реакцию с  $FeCl_3$ , а при кипячении с уксусным ангидридом образует ацетилсалициловую кислоту.

**Е-11.** Определите структуру соединения состава  $C_6H_7NO$ , которое растворяется и в кислотах и щелочах, а при карбоксилировании (синтез Кольбе) образует *n*-аминосалициловую кислоту.

**Е-12.** Определите структуру соединения  $C_6H_4O_2$ , которое при взаимодействии с бутадиеном-1,3 образует аддукт состава  $C_{10}H_{10}O_2$ , последний после изомеризации и дегидрирования может быть превращен в 1,4-дигидроксинафталин.

**Е-13.** Определите структуру соединения  $C_7H_6O_3$ , которое при взаимодействии с диметилсульфатом в щелочном растворе образует вещество  $C_9H_{10}O_3$ , а при нагревании с метанолом в присутствии кислоты превращается в метиловый эфир 3-гидроксибензойной кислоты.

**Е-14.** Установите структуру соединения  $C_4H_2Br_4O$ , которое образуется при обработке фенола бромной водой, а при нагревании с водным раствором щелочи превращается в 2,6-дибромбензохинон-1,4.

**Е-15.** Определите структуру полициклического соединения, легко растворимого в щелочах (при этом появляется малиновое окрашивание, которое при добавлении избытка щелочи исчезает). Состав соединения  $C_{20}H_{14}O_4$ , а в ИК-спектре его присутствуют полосы групп  $-C=O$  и  $-OH$ .

## АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

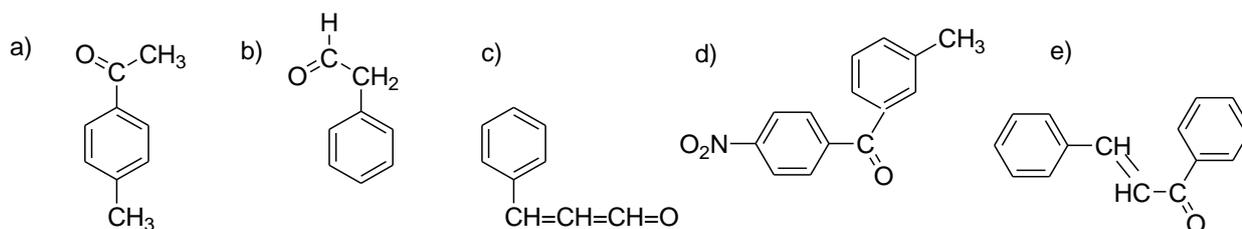
### Раздел А. Изомерия и номенклатура

**А-1.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

- коричный альдегид ( $\beta$ -фенилпропеновый альдегид);
- 4-формилбензолсульфо кислота;
- 2,2-дифенилпропаналь;
- бензил (1,2-дифенилэтандион);
- ацетофенон (метилфенилкетон).

**А-2.** Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических карбонильных соединений состава  $C_8H_8O$ , назовите их.

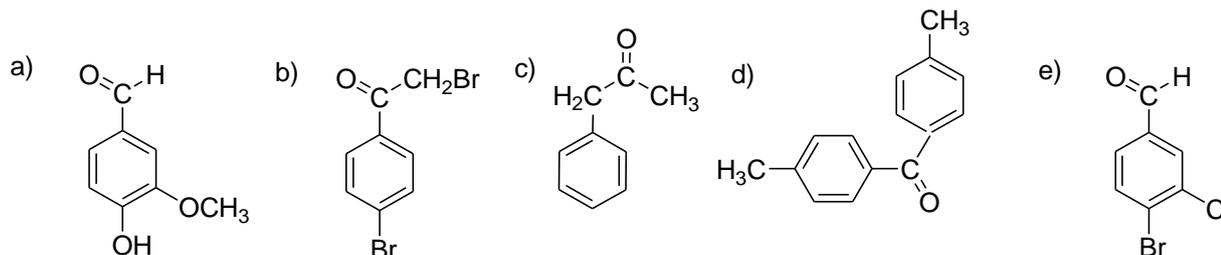
**А-3.** Назовите карбонильные соединения:



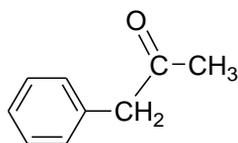
**А-4.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

- n*-толуиловый альдегид;
- терефталевый альдегид;
- n*-толилфенилкетон;
- m*-нитроацетофенон;
- o*-винилбензальдегид.

**А-5.** Назовите карбонильные соединения, структуры которых приведены ниже:



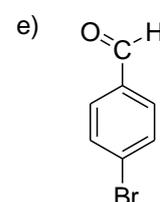
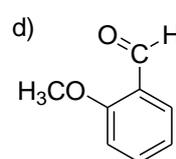
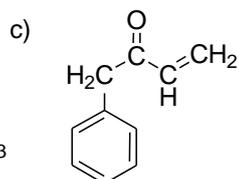
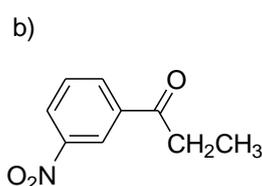
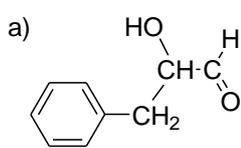
**A-6.** Для приведенного ниже соединения **A** напишите структуры четырех изомерных ароматических карбонильных соединений: два кетона и два альдегида. Назовите все соединения.

**A**

**A-7.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

- фенилацетальдегид;
- метилбензилкетон;
- n*-нитропропиофенон;
- m*-нитробензофенон;
- $\alpha$ -окси- $\alpha$ -фенилпропаналь.

**A-8.** Дайте названия карбонильным соединениям, структуры которых приведены ниже:



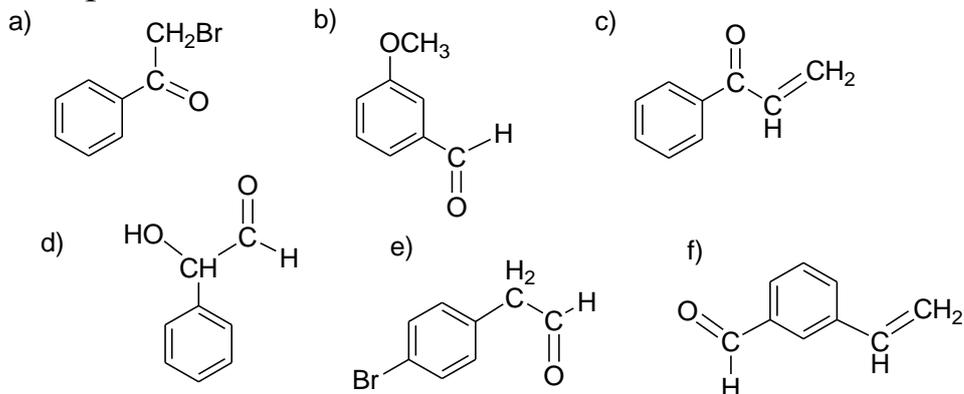
**A-9.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

- бензальацетон (4-фенилбутен-3-он-2);
- бензоин;
- коричный альдегид;
- халкон (1,3-дифенилпропеналь);
- салициловый альдегид (*o*-гидроксибензальдегид).

**A-10.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

- анисовый альдегид (*n*-метоксибензальдегид);
- протокатеховый альдегид (3,4-дигидроксибензальдегид);
- ванилин (3-метокси-4-гидроксибензальдегид);
- пиперональ (3,4-метилendioксибензальдегид);
- n*-нитроацетофенон.

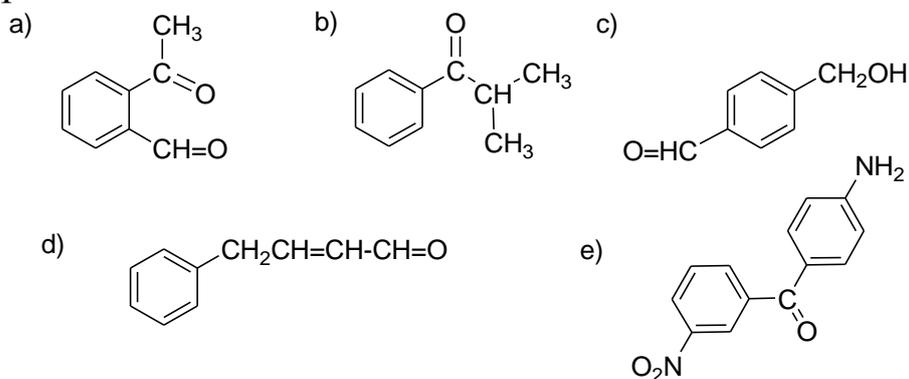
**A-11.** Назовите приведенные ниже соединения, укажите среди них пары изомеров:



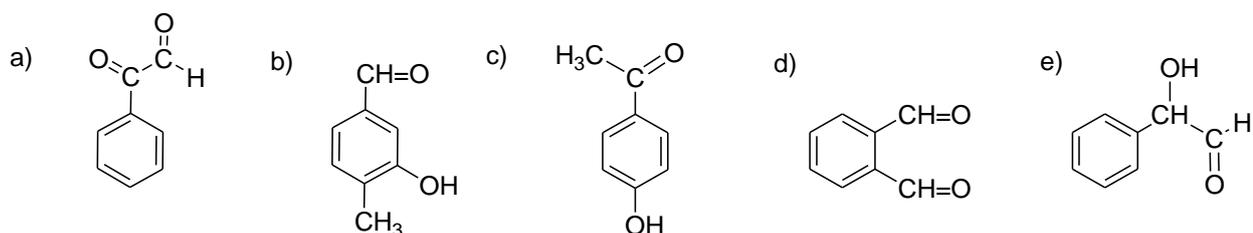
**A-12.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) 3-фенил-2-бутанон;  
 б) бис(*n*-толил)кетон;  
 в) салициловый альдегид;  
 г) фталевый альдегид;  
 д) *m*-бромацетофенон.

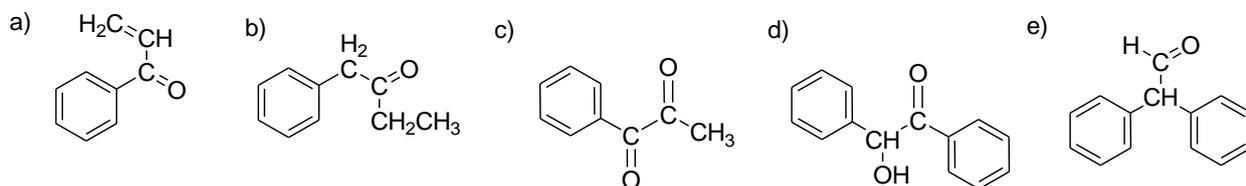
**A-13.** Дайте названия карбонильным соединениям, структуры которых приведены ниже:



**A-14.** Дайте названия карбонильным соединениям, структуры которых приведены ниже:



**A-15.** Дайте названия карбонильным соединениям, структуры которых приведены ниже:



## Раздел Б. Способы получения и химические свойства

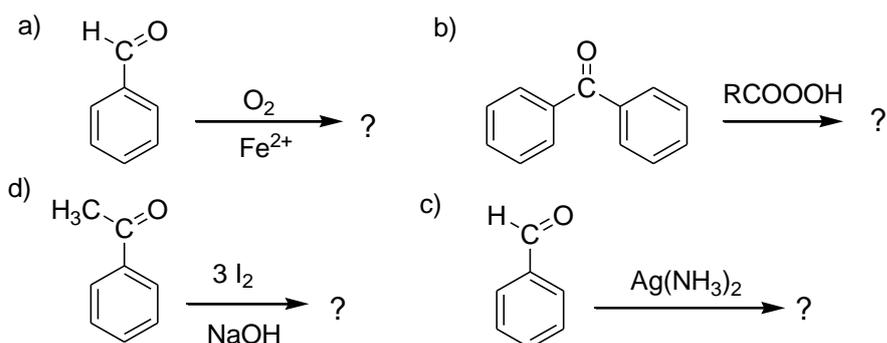
### Б-1.

а) Проставьте недостающие реагенты в схеме превращений:

Толуол  $\rightarrow$  *n*-бромтолуол  $\rightarrow$  *n*-бромбензилидендибромид  $\rightarrow$   
 $\rightarrow$  *n*-бромбензальдегид  $\rightarrow$  1-гидрокси-1-(*n*-бромфенил)этан.

Укажите стадию, на которой происходит нуклеофильное замещение, приведите ее механизм.

б) Закончите уравнения реакций:



Укажите реакцию Байера-Виллигера, приведите ее механизм.

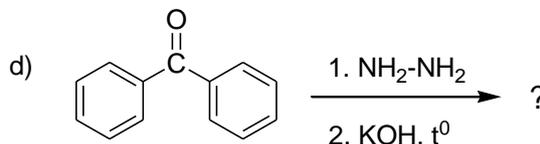
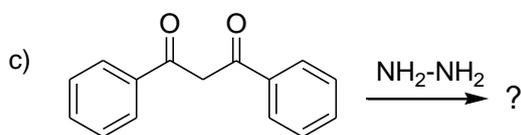
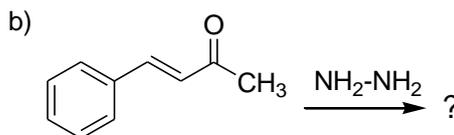
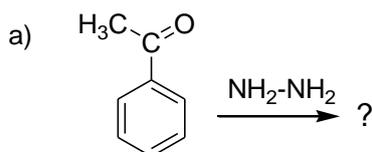
### Б-2.

а) Проставьте недостающие реагенты в схеме превращений:

Фенол  $\rightarrow$  салициловый альдегид  $\rightarrow$  *o*-метоксибензальдегид  $\rightarrow$   
 $\rightarrow$  гидразон *o*-метоксибензальдегида  $\rightarrow$  *o*-метокситолуол

Укажите стадию, на которой происходит нуклеофильное присоединение, приведите ее механизм.

б) Закончите уравнения реакций:



Укажите реакцию Кижнера-Вольфа, приведите ее механизм.

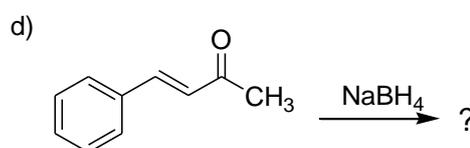
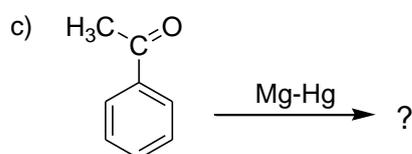
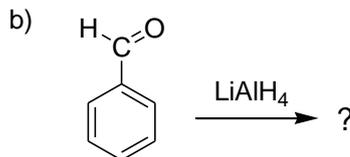
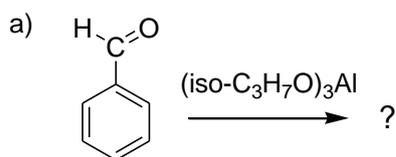
### Б-3.

а) Проставьте недостающие реагенты в схеме превращений:

Толуол  $\rightarrow$  бензальдегид  $\rightarrow$  стирол  $\rightarrow$  1-бром-2-фенилэтан  $\rightarrow$   
 $\rightarrow$  2-фенилэтанол  $\rightarrow$  фенилэтаналь  $\rightarrow$  фенилуксусная кислота

Укажите стадию, на которой происходит радикальное присоединение, приведите ее механизм.

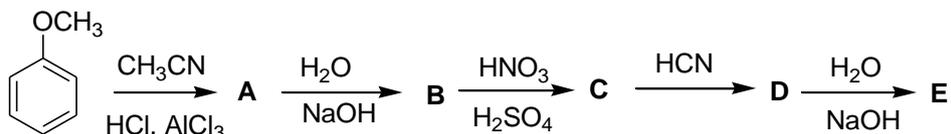
б) Закончите уравнения реакций:



Укажите реакцию восстановления по Меервейну-Понндорфу-Верлею, приведите ее механизм.

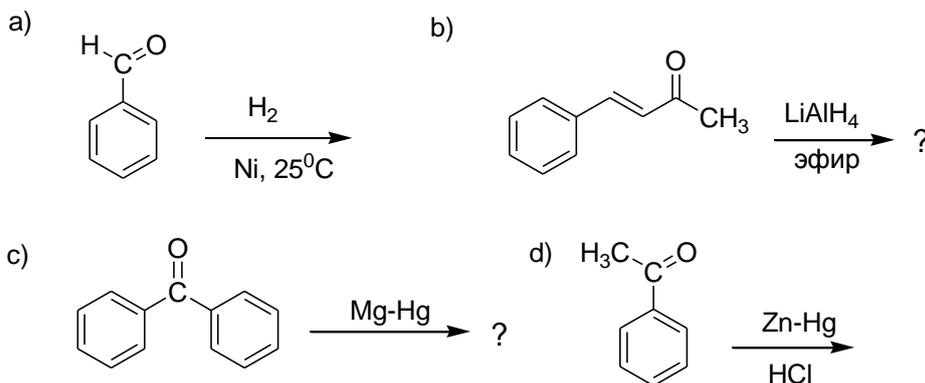
### Б-4.

а) Выполните схему превращений:



Укажите, на какой стадии происходит реакция Губена-Геша, приведите ее механизм.

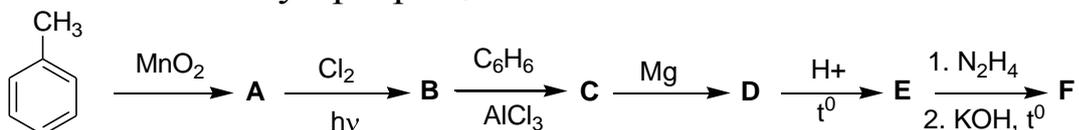
б) Закончите уравнения реакций:



Укажите реакцию пинаконового восстановления, приведите ее механизм.

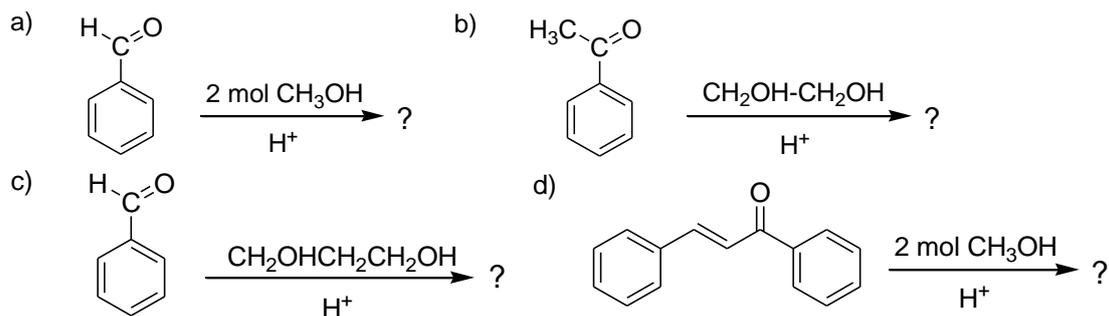
### Б-5.

а) Выполните схему превращений:



Укажите, на какой стадии происходит пинаколиновая перегруппировка, приведите ее механизм.

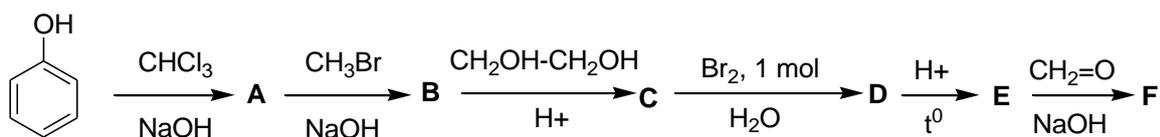
б) Закончите уравнения реакций:



Объясните, какой тип соединений образуется в этих реакциях, с какой целью используется реакция карбонильных соединений со спиртами.

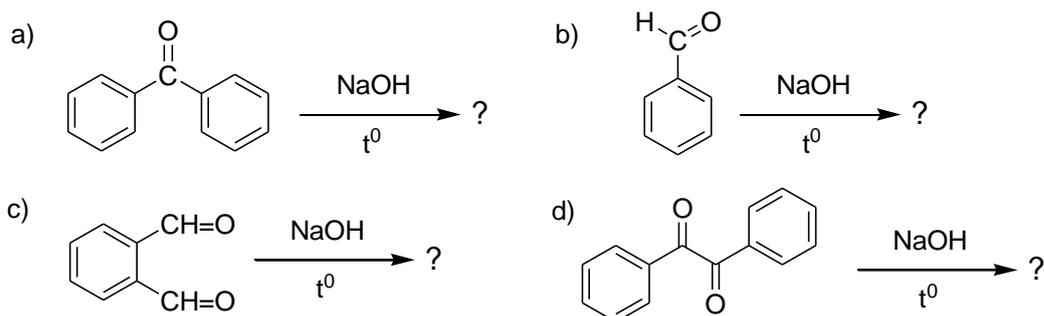
### Б-6.

а) Выполните схему превращений:



Укажите, на какой стадии происходит реакция Реймера-Тимана, приведите ее механизм.

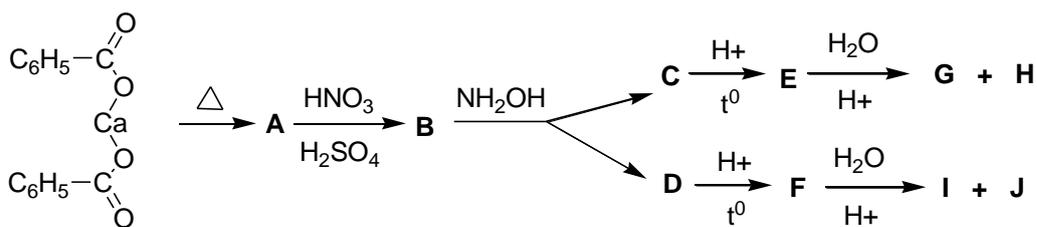
б) Закончите уравнения реакций:



Укажите бензильную перегруппировку, приведите ее механизм.

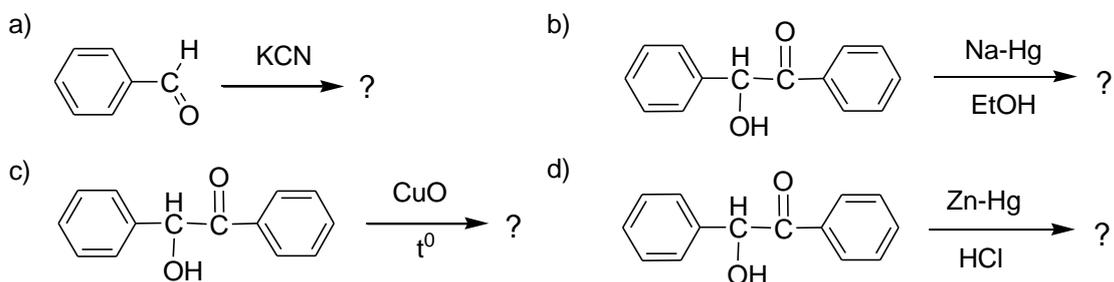
### Б-7.

а) Выполните схему превращений:



Укажите, на какой стадии происходит перегруппировка Бекмана, приведите ее механизм.

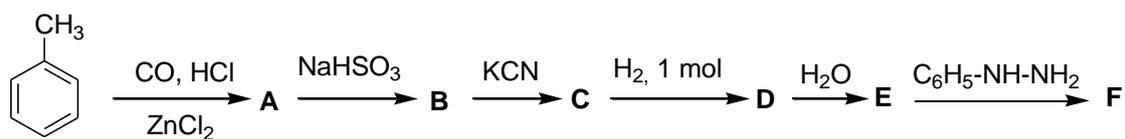
б) Закончите уравнения реакций:



Укажите бензоиновую конденсацию, приведите ее механизм.

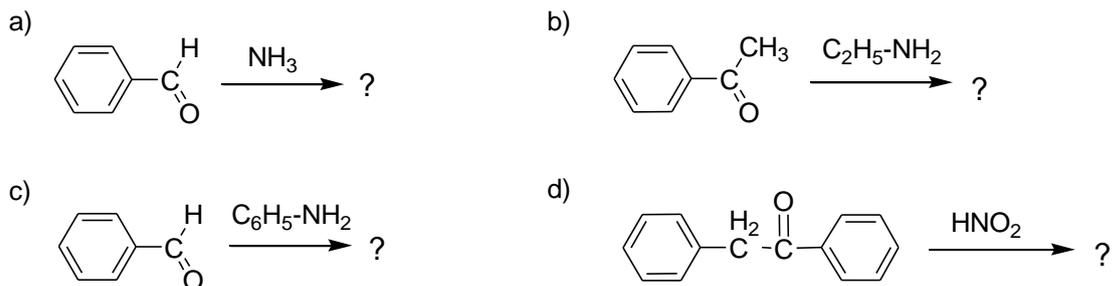
### Б-8.

а) Выполните схему превращений:



Укажите, на какой стадии происходит реакция Гаттермана-Коха, приведите ее механизм.

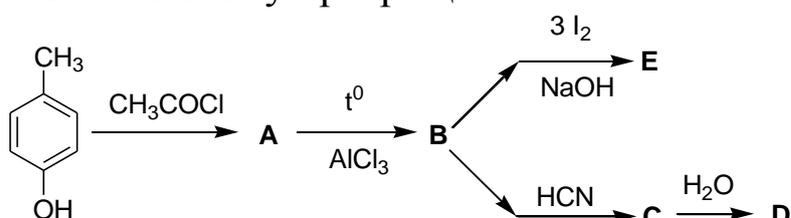
б) Закончите уравнения реакций:



Укажите реакции, в которых продуктами являются основания Шиффа, приведите механизм их образования.

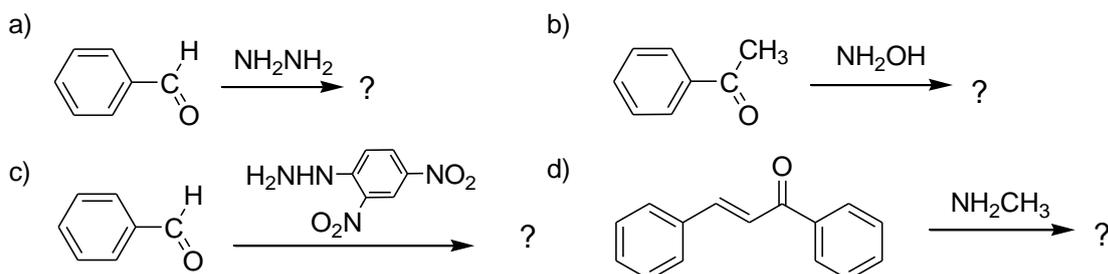
### Б-9.

а) Выполните схему превращений:



Укажите стадию, на которой происходит перегруппировка Фриса, приведите ее механизм.

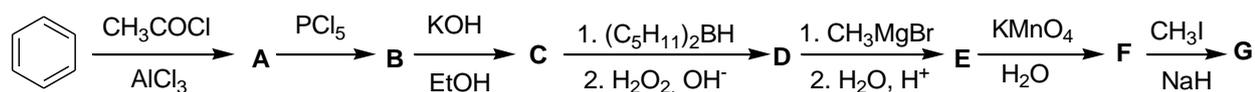
б) Закончите уравнения реакций:



Укажите реакцию, которая используется для распознавания карбонильных соединений, приведите ее механизм.

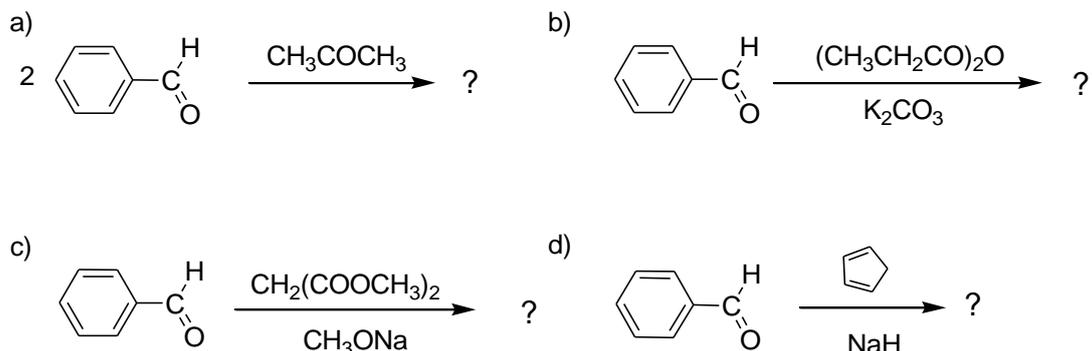
### Б-10.

а) Выполните схему превращений:



Укажите стадию, на которой происходит реакция алкилирования карбонильного соединения, приведите ее механизм.

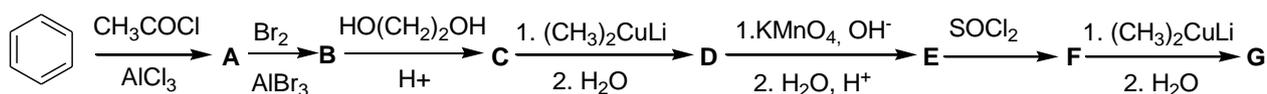
б) Закончите уравнения реакций:



Укажите реакцию Перкина, приведите ее механизм.

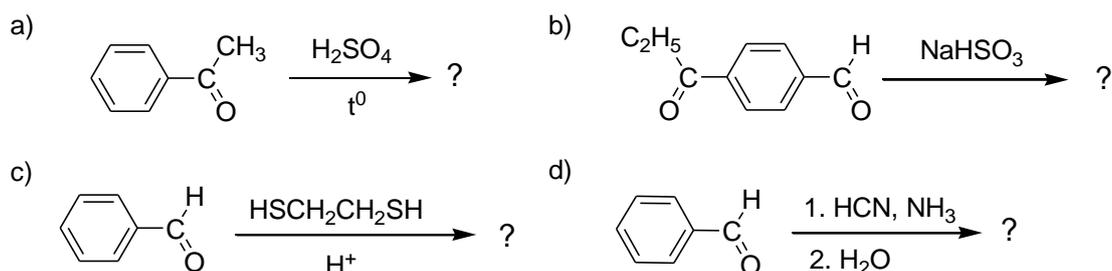
### Б-11.

а) Выполните схему превращений:



Укажите стадию, на которой происходит «защита» карбонильной группы, приведите ее механизм. Для чего используется введение защитной группы?

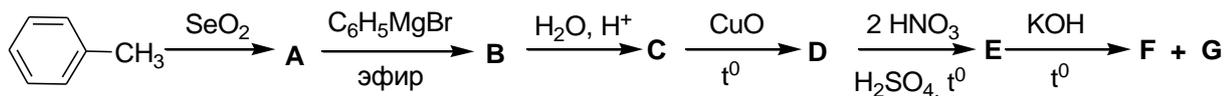
б) Закончите уравнения реакций:



Укажите реакцию, которая используется для выделения карбонильных соединений из смеси с другими органическими соединениями, приведите ее механизм.

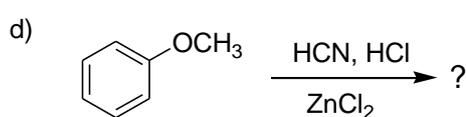
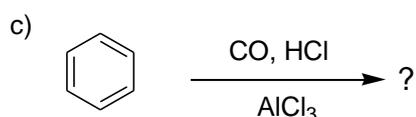
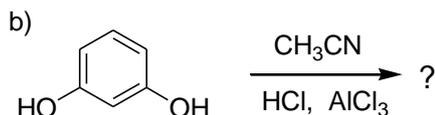
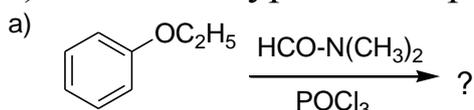
### Б-12.

а) Выполните схему превращений:



Приведите механизм превращения соединения **D** в продукт **E**.

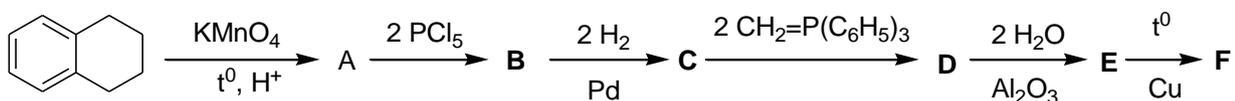
б) Закончите уравнения реакций:



Укажите реакции: 1) Гаттермана-Коха; 2) Губена-Геша; 3) Гаттермана; 4) Вильсмайера-Хаака. Обсудите ограничения их синтетического применения.

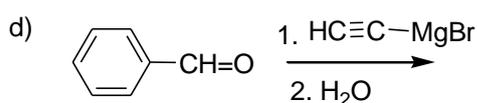
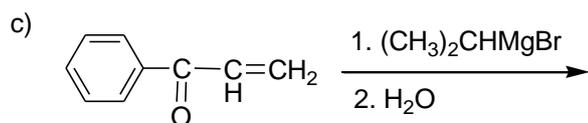
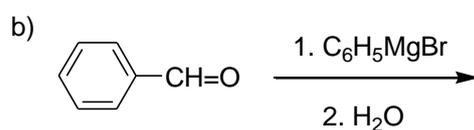
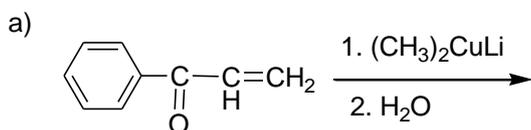
### Б-13.

а) Выполните схему превращений:



Укажите стадию, на которой происходит реакция Виттига, приведите ее механизм.

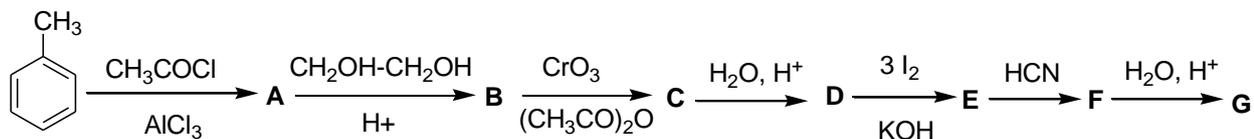
б) Закончите уравнения реакций:



Рассмотрите механизм реакции с).

**Б-14.**

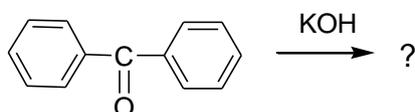
а) Выполните схему превращений:



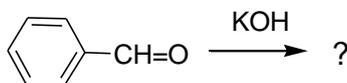
Укажите стадию, на которой происходит галоформное расщепление, приведите его механизм.

б) Закончите уравнения реакций:

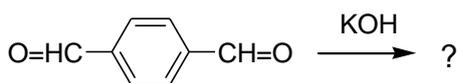
а)



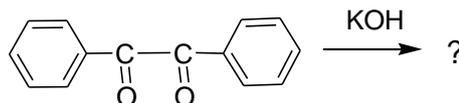
б)



с)



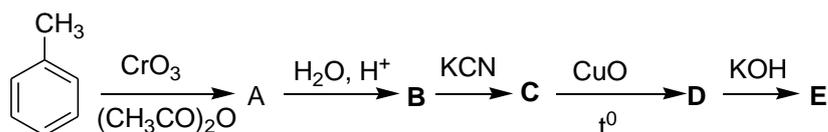
д)



Укажите реакцию Канниццаро, приведите ее механизм.

**Б-15.**

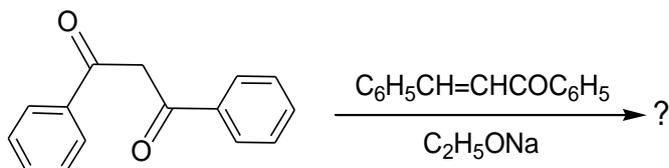
а) Выполните схему превращений:



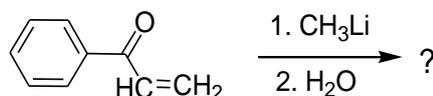
Укажите, на какой стадии происходит бензоиновая конденсация, приведите ее механизм.

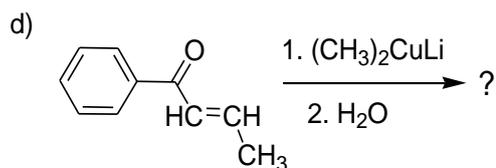
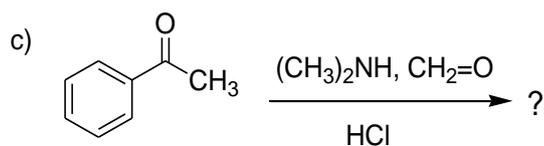
б) Закончите уравнения реакций:

а)



б)





Укажите реакцию Манниха, приведите ее механизм.

## Раздел В. Структура и реакционная способность

**В-1.** Расположите приведенные ниже карбонильные соединения по убывающей реакционной способности к нуклеофильному присоединению, аргументируйте свой ответ:

- а) ацетофенон;
- б) бензофенон;
- в) бензальдегид;
- г) *n*-хлорбензальдегид;
- д) *n*-нитробензальдегид.

**В-2.** Расположите приведенные ниже карбонильные соединения по убывающей реакционной способности к нуклеофильному присоединению, аргументируйте свой ответ:

- а) *n*-хлорбензальдегид;
- б) *n*-толуиловый альдегид;
- в) *n*-метоксибензальдегид;
- г) *n*-нитробензальдегид;
- д) бензальдегид.

**В-3.** Расположите приведенные ниже карбонильные соединения по убывающей реакционной способности к электрофильному замещению, аргументируйте свой ответ:

- а) бензальдегид;
- б) ацетофенон;
- в) *n*-нитробензальдегид;
- г) *n*-метоксибензальдегид;
- д) *n*-хлорбензальдегид;

**В-4.** Напишите структурные формулы карбонильных соединений, отличающихся следующими особенностями:

- а) кетона, не дающего бисульфитного производного;
- б) замещенного в кольце кетона, который невозможно получить ацилированием по Фриделю-Крафтсу;
- в) кетона, образующего иодоформ при действии иода в щелочной среде;
- г) кетона, для оксима которого нет стереоизомеров;
- д) альдегида, для которого невозможна бензоиновая конденсация (без другого альдегида).

**В-5.** Приведите реакции, с помощью которых можно разделить следующие соединения:

- а) бензальдегид и бензиловый спирт;
- б) *n*-толуиловый альдегид и *n*-толуиловую кислоту;
- в) *n*-гидроксиацетофенон и *n*-метоксиацетофенон.
- г) салициловый альдегид и ацетилсалициловую кислоту.

**В-6.** Расположите приведенные ниже соединения в ряд по возрастающей активности карбонильной группы в реакциях нуклеофильного присоединения:

- а) бензальдегид;
- б) ацетофенон;
- в) *n*-хлорбензальдегид;
- г) *n*-метоксиацетофенон;
- д) 2,4-динитробензальдегид.

Аргументируйте свой ответ. Для соединения в) напишите механизм реакции с синильной кислотой.

**В-7.** Укажите карбонильные соединения, для которых возможна кето-енольная таутомерия, приведите енольные формы, расположите соединения по возрастающей склонности к енолизации:

- а) дибензилкетон;
- б) ацетофенон;
- в) бензофенон;
- г) фенилуксусный альдегид;
- д) бензил;

**В-8.** Расположите следующие альдегиды и кетоны в ряд по возрастанию реакционной способности в реакциях нуклеофильного присоединения:

- а) метилбензилкетон;
- б) бензофенон;
- в) димезитилкетон;
- г) бензальдегид;
- д) ацетофенон.

Аргументируйте свой ответ.

**В-9.** Укажите карбонильные соединения, способные вступать в альдольно - кротоновую конденсацию в качестве: а) метиленовой компоненты; б) карбонильной компоненты; в) метиленовой и карбонильной компоненты:

- 1) метилстирилкетон;
- 2) коричный альдегид;
- 3) ацетофенон;
- 4) бензальдегид;
- 5) фенилбензилкетон;
- б) бензофенон.

Приведите пример механизма «смешанной» конденсации.

**В-10.** Охарактеризуйте влияние заместителей в бензольном кольце на способность ароматических альдегидов вступать в реакцию бензоиновой конденсации. Напишите механизм реакции «перекрестной» бензоиновой конденсации *n*-метоксибензальдегида и *n*-нитробензальдегида.

**В-11.** Охарактеризуйте влияние заместителей в бензольном кольце на способность ароматических альдегидов вступать в реакцию Канниццаро. Напишите основные продукты «перекрестной» реакции Канниццаро бензальдегида и *n*-нитробензальдегида.

**В-12.** Приведите реакции, с помощью которых можно различить следующие пары соединений:

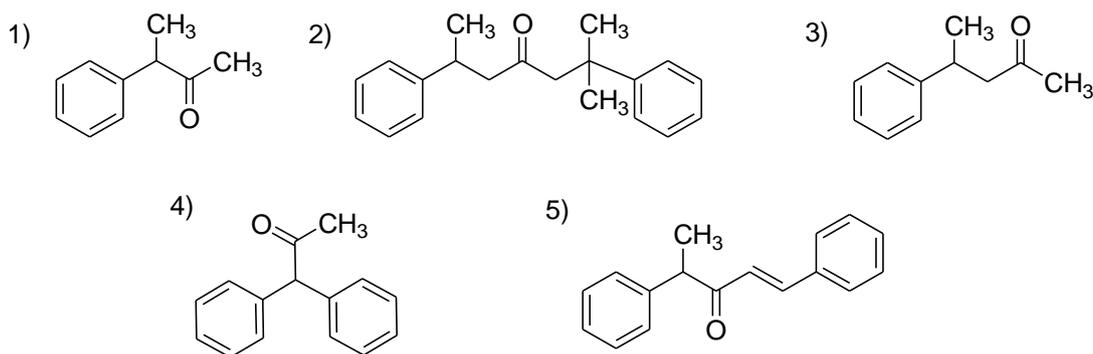
- а) салициловый альдегид и бензальдегид;
- б) ацетофенон и этилфенилкетон;

- в) бензофенон и бензальдегид;  
 г) коричный альдегид и бензальдегид;  
 д) стирилфенилкетон и коричный альдегид.

**В-13.** Расположите в ряд увеличения кислотности следующие СН-кислоты:

- а) фенилбензилкетон;  
 б) дибензоилметан;  
 в) фенилпропилкетон;  
 г) дифенилэтаналь;  
 д) ацетофенон.

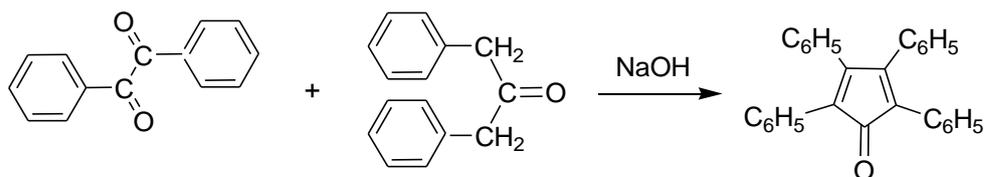
**В-14.** Укажите, какие из следующих соединений будут подвергаться изомеризации в этаноле в присутствии этилата натрия:



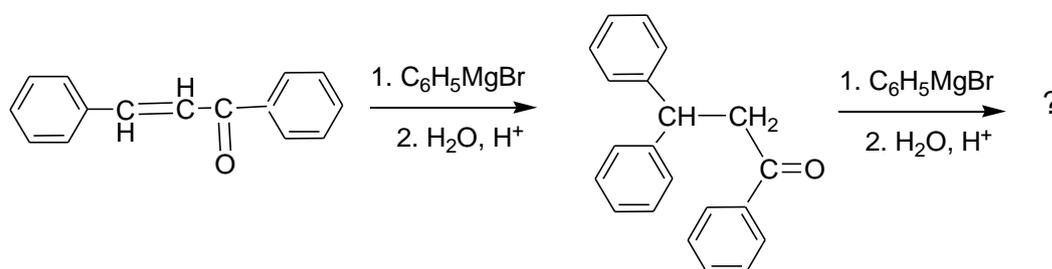
**В-15.** Оптически активный *втор*-бутилфенилкетон при действии разбавленной кислоты превращается в оптически неактивную форму. В присутствии брома с той же скоростью образуется  $\alpha$ -бром-*втор*-бутилфенилкетон. Предложите механизм, объясняющий эти факты.

## Раздел Г. Механизмы реакций

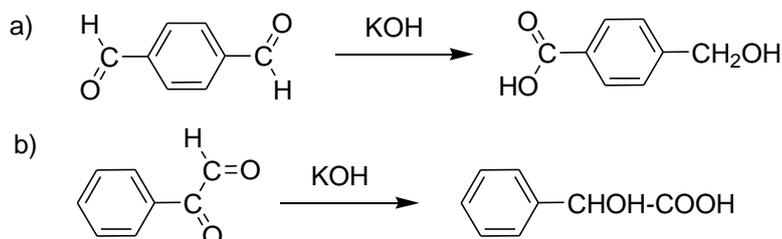
**Г-1.** В результате взаимодействия бензила с дибензилкетоном в присутствии щелочи образуется тетрафенилциклопентадиенон. Предложите возможный механизм этой реакции.



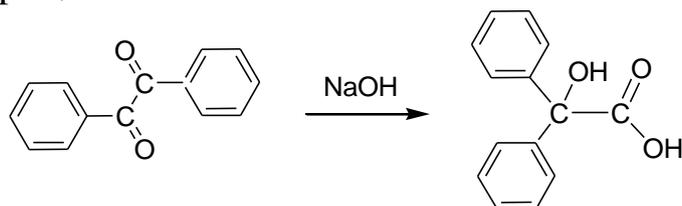
**Г-2.** При взаимодействии фенилмагниибромида с фенилстирилкетонем и последующем гидролизе образуется  $\beta,\beta$ -бис(фенил)этилфенилкетон. Представьте механизм образования этого продукта, напишите структуру продукта, образующегося при его взаимодействии с фенилмагниибромидом.



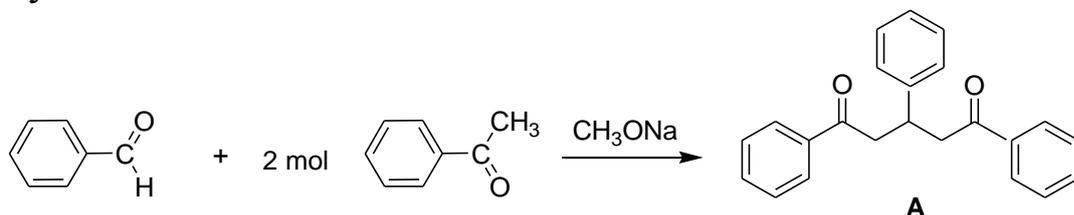
**Г-3.** Предложите механизм образования продуктов, структуры которых приведены ниже. Как называется эта реакция?



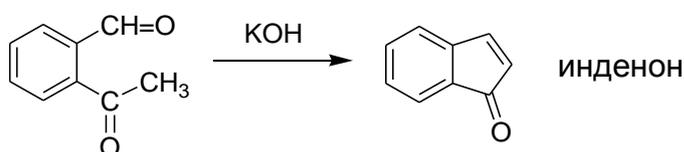
**Г-4.** Бензил в присутствии щелочи претерпевает бензильную перегруппировку. Рассмотрите ее механизм, сравните его с механизмом реакции из № Д-3. Отметьте сходство и различия этих реакций. Каким будет результат перегруппировки, если использовать спиртовой раствор щелочи?



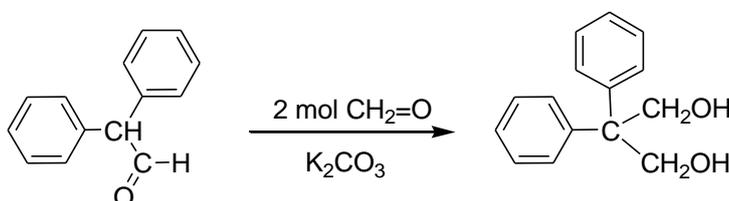
**Г-5.** Предложите механизм образования дикетона **A** при взаимодействии бензальдегида с ацетофеноном (в соотношении 1:2) в присутствии основания.



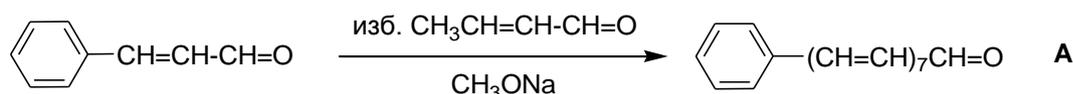
**Г-6.** *o*-Ацетилбензальдегид под действием основного катализатора превращается в инденон. Предложите механизм этого превращения.



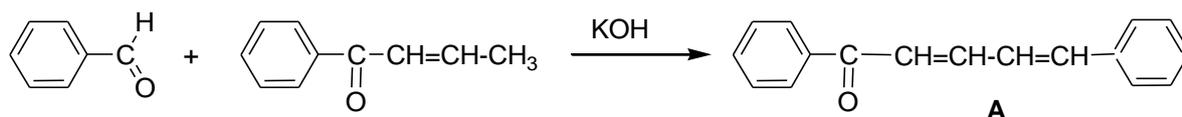
**Г-7.** Напишите для приведенной ниже реакции промежуточные стадии, показав возможный механизм превращений.



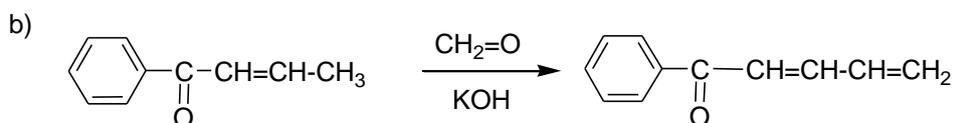
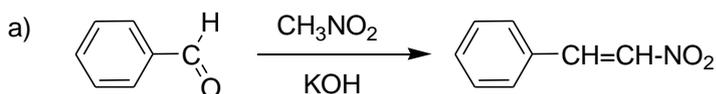
**Г-8.** При взаимодействии коричного альдегида с избытком кротонного альдегида в присутствии основания образуется полиеновый альдегид **A**. Представьте механизм реакции. В каком соотношении следует взять реагенты, чтобы получить соединение **A**?



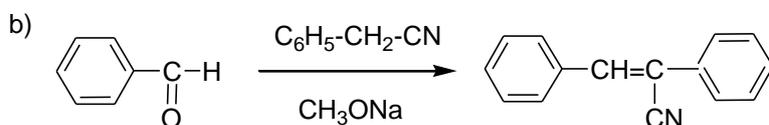
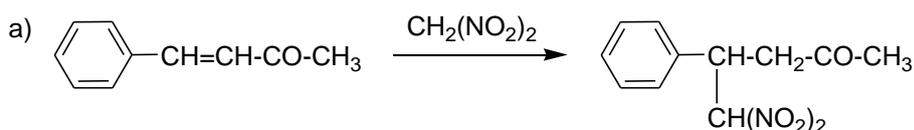
**Г-9.** Объясните образование кетона **A** при взаимодействии бензальдегида с пропенилфенилкетонem в присутствии щелочи.



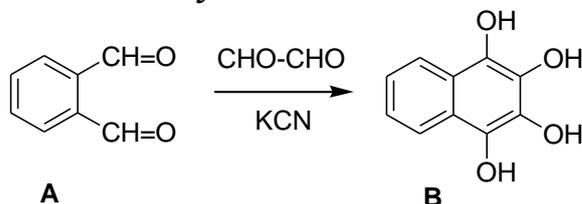
**Г-10.** Предложите возможный механизм следующих реакций. Отметьте сходство и различия.



**Г-11.** Предложите возможный механизм следующих реакций. Отметьте сходство и различия.

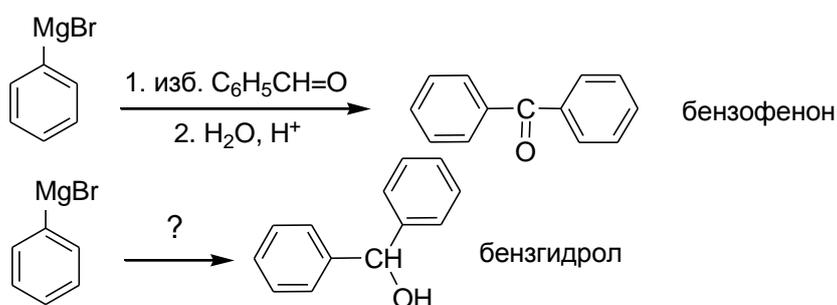


**Г-12.** В результате взаимодействия диальдегида **A** с глиоксалем в присутствии цианида калия образуется изонафтазарин **B**. Предложите механизм этого превращения, рассматривая его как «двойную» бензоиновую конденсацию.

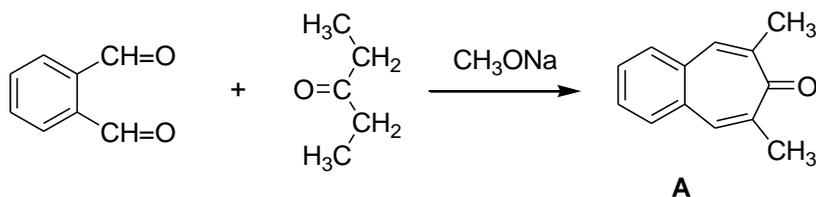


**Г-13.** Для ароматических альдегидов характерна бензоиновая конденсация, происходящая под действием цианида калия. Рассмотрите механизм этой реакции на примере *n*-толуилового альдегида. Какой продукт образуется в результате смешанной конденсации *n*-нитробензальдегида и *n*-метоксибензальдегида альдегида?

**Г-14.** При взаимодействии бромистого фенилмагниия с избытком бензальдегида в качестве основного продукта образуется бензофенон. Предложите возможный механизм его образования. Как следует изменить условия синтеза, чтобы получить в качестве основного продукта бензгидрол?



**Г-15.** Предложите механизм, объясняющий образование кетона **A** при взаимодействии фталевого альдегида с диэтилкетоном в присутствии основания.



### Раздел Д. Целевые синтезы

**Д-1.** Предложите пути синтеза:

- фенилуксусного альдегида из ацетофенона;
- ацетофенона из фенилуксусного альдегида;
- 2,4-динитроацетофенона из бензола;
- n*-метоксибензальдегида из бензола;

**Д-2.** Какие соединения (в качестве метиленовой и карбонильной компонент) могут быть использованы для получения следующих соединений:

- винилфенилкетона;
- фенилстирилкетона;
- коричного альдегида;
- халкона.

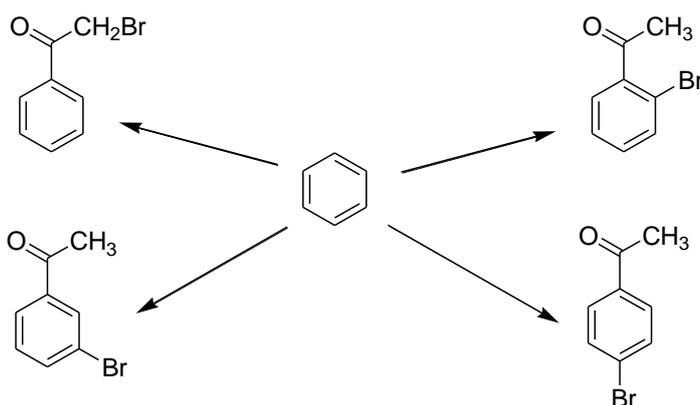
**Д-3.** Предложите путь синтеза из бензола следующих соединений:

- n*-нитробензофенона;
- m*-нитробензофенона;
- m*-бромбензила;
- n*-*N,N*-диметиламинобензальдегида.

**Д-4.** Каким путем можно синтезировать из бензола следующие соединения?

- бензиловую кислоту;
- миндальную кислоту;
- p,p'*-динитробензоин;
- 4-карбоксибензиловый спирт.

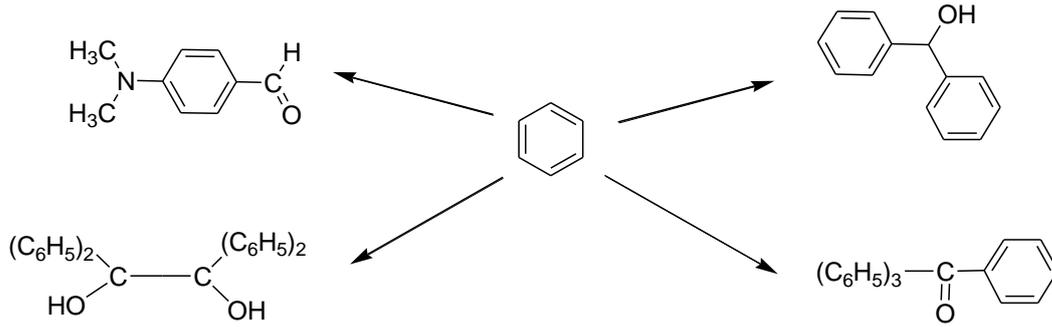
**Д-5.** Предложите пути синтеза бромзамещенных ацетофенонов из бензола:



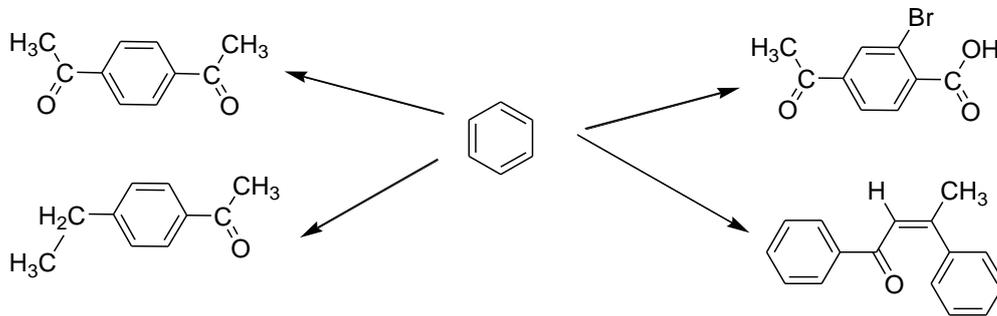
**Д-6.** Имея в распоряжении бензальдегид и уксусный альдегид, предложите пути синтеза следующих соединений:

- гидрокоричного альдегида;
- $\gamma$ -фенилкротоновой кислоты;
- этилстирил кетона;
- 3-бром-3-(*m*-бромфенил)пропаналя.

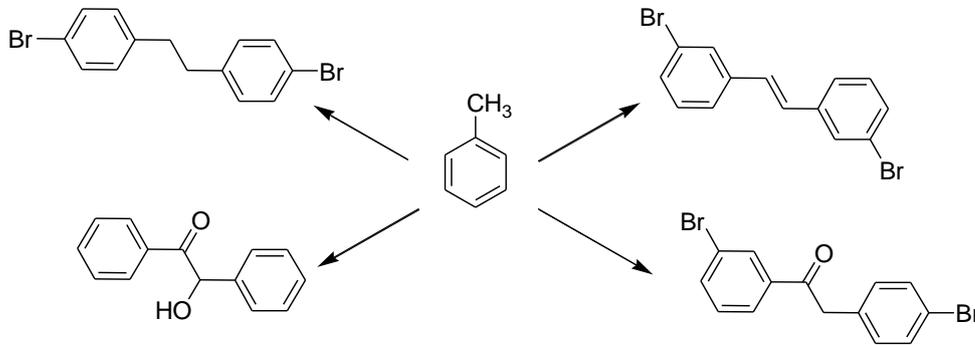
**Д-7.** Предложите пути превращения бензола:



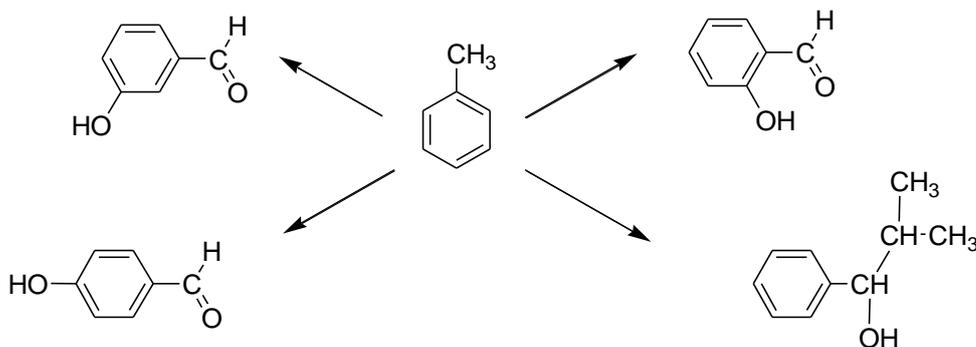
**Д-8.** Предложите пути превращения бензола:



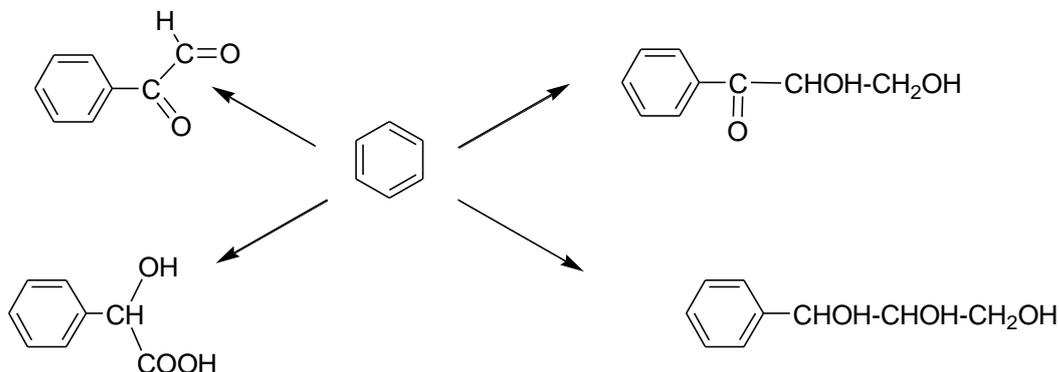
**Д-9.** Исходя из толуола, получите следующие соединения:



**Д-10.** Исходя из толуола, получите следующие соединения:



**Д-11.** Предложите пути превращения бензола:



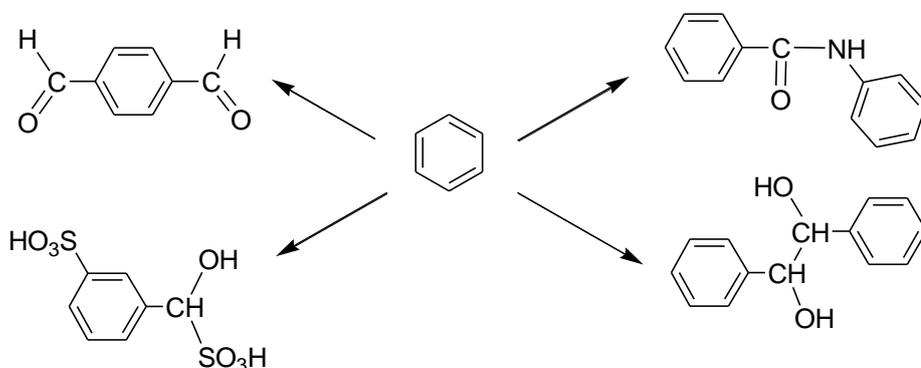
**Д-12.** Укажите все стадии синтеза следующих соединений, используя в качестве исходного вещества ацетофенон:

- 2-фенилбутанола-2;
- 3-нитро-4'-этилбензофенона;
- дифенилметилкарбинола;
- $\alpha$ -окси- $\alpha$ -фенилпропионовой кислоты.

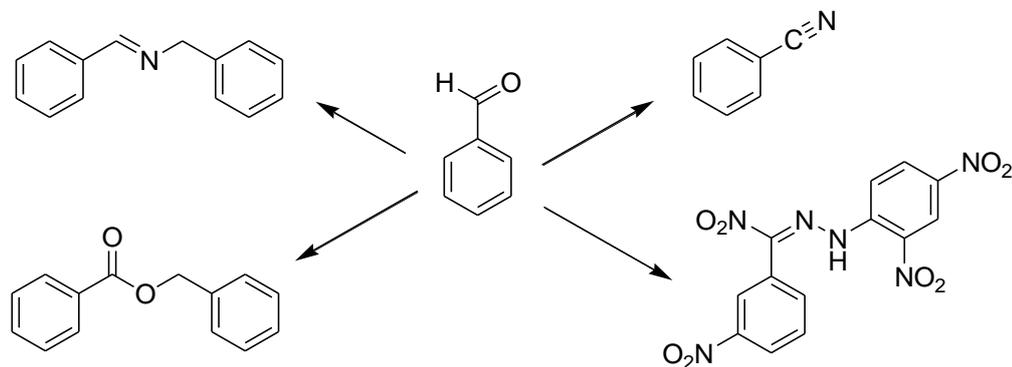
**Д-13.** Укажите все стадии синтеза следующих соединений, используя в качестве исходных веществ бензол или толуол:

- n*-нитропропиофенона;
- 3-нитро-4'-метилбензофенона;
- пропил-*n*-толилкетона;
- m*-нитроминдальную кислоту.

**Д-14.** Укажите все стадии синтеза следующих соединений, используя в качестве исходных веществ бензол или толуол:

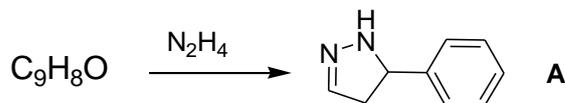


**Д-15.** Предложите пути превращения бензальдегида:



### Раздел Е. Определение структуры по свойствам

**Е-1.** Установите строение соединения состава  $C_9H_8O$ , если оно обесцвечивает бромную воду, дает реакцию «серебряного зеркала», а при взаимодействии с гидразином превращается в гетероциклическое соединение **А**.

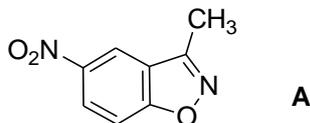


**Е-2.** Установите структуру соединения состава  $C_{13}H_9ClO$ , если известно, что оно взаимодействует с гидроксиламином, превращаясь в смесь двух изомерных оксимов **А** и **В** состава  $C_{13}H_{10}ClNO$ , а при нагревании с кислотой, а затем с концентрированной щелочью из оксима **А** образуется соль бензойной кислоты и м-хлоранилин. Какие соединения образуются из оксима **В**? Каково пространственное строение оксимов **А** и **В**?

**Е-3.** Предложите структуру соединения состава  $C_{10}H_{10}O$ , которое обесцвечивает бромную воду, дает иодоформную реакцию и может быть получено при взаимодействии ацетона с бензальдегидом в присутствии алкоголята натрия.

**Е-4.** Определите структуру оксима состава  $C_7H_7BrNO_3$ , который образуется при действии гидроксиламина на замещенный ацетофе-

нон и при нагревании со щелочью превращается в гетероциклическое соединение **A**.



**E-5.** Определите структуру соединения состава  $C_{13}H_{10}O$ , которое взаимодействует с гидросиламином, превращаясь в продукт  $C_{13}H_{11}NO$ . Последний - при обработке кислотой изомеризуется, образуя *N*-фениламид бензойной кислоты.

**E-6.** Определите структуру оксима, образующегося при взаимодействии замещенного ацетофенона с гидросиламином, если после перегруппировки Бекмана он превращается в *N*-(*n*-нитрофенил)-ацетамид.

**E-7.** Определите строение вещества  $C_7H_4ClNO_2$ , которое образует оксим и фенилгидразон, а при окислении дает 3-хлор-4-нитробензойную кислоту.

**E-8.** Установите строение ароматического соединения, которое не дает реакции «серебряного зеркала», не подвергается галоформному расщеплению, а при взаимодействии с гидразином превращается в гидразон, который при восстановлении по Кижнеру-Вольфу превращается в *n*-пропилбензол.

**E-9.** Определите структуру соединения состава  $C_{14}H_{10}O_2$ , которое не дает реакции «серебряного зеркала», а при взаимодействии с гидросиламином превращается в диоксим, который может существовать в трех стереоизомерных формах. Предложите способ получения этого соединения из бензальдегида.

**E-10.** Какова структура соединения состава  $C_9H_{10}O$ , если оно не изменяется при действии спиртового раствора цианистого калия, а при действии иода в щелочном растворе образует иодоформ и *n*-толуиловую кислоту.

**Е-11.** Определите структуру соединения  $C_8H_8O_2$ , которое растворяется в водном растворе щелочи, реагирует с бромной водой, образуя монобромзамещенное производное, может быть синтезировано по реакции Реймера-Тимана, а при восстановлении по Клеменсену превращается в 2,4-диметилфенол.

**Е-12.** Определите структуру соединения, являющегося продуктом восстановления бензальдегида амальгамой натрия в кислоте. При нагревании в кислой среде данное соединение изомеризуется в соединение  $C_{14}H_{12}O$ , которое дает реакцию «серебряного зеркала».

**Е-13.** Определите структуру соединения состава  $C_9H_{10}O_2$ , которое растворяется в водном растворе щелочи, обнаруживает иодоформную реакцию и может быть получено по реакции Фриса и м-толилацетата.

**Е-14.** При взаимодействии коричневого альдегида с метилмагний-йодидом образуется соединение  $C_{10}H_{12}O$ , которое обесцвечивает бромную воду, а при действии оксида марганца превращается в 5-фенилбутен-3-он-2. Взаимодействие с метилмагний-йодидом в присутствии каталитических количеств  $CuBr$  приводит к изомерному продукту  $C_{10}H_{12}O$ , не обесцвечивающему бромную воду и дающему реакцию «серебряного зеркала». Приведите структуры этих соединений и схемы всех указанных реакций.

**Е-15.** Взаимодействие бензальдегида с ацетофеноном при температуре не выше  $30^{\circ}C$  в присутствии основания приводит к образованию бензальацетофенона, однако при повышении температуры и избытке ацетофенона образуется соединение состава  $C_{23}H_{20}O_2$ . предложите структуру этого соединения и механизм его образования.

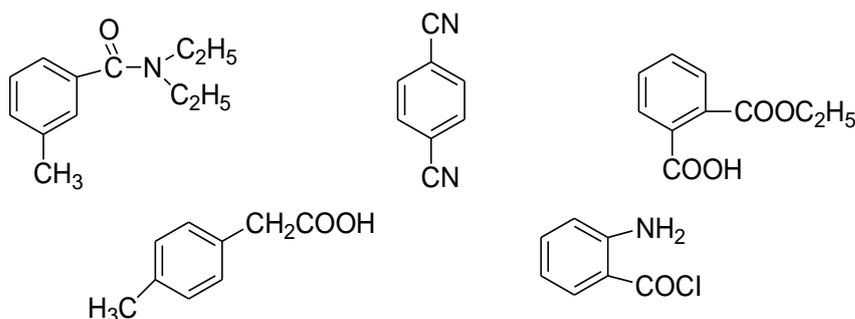
## АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

### Раздел А. Номенклатура и изомерия

**А-1.** Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- m*-толуиловая кислота;
- фенилуксусная кислота;
- салициловая кислота;
- бензоилхлорид;

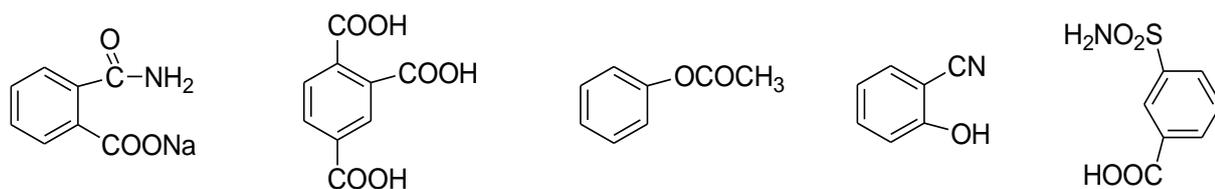
**А-2.** Напишите названия кислот и их функциональных производных, структуры которых приведены ниже:



**А-3.** Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- 3,5- диоксибензойная кислота;
- сахарин (имид *o*-сульфобензойной кислоты);
- N*-метиламид бензойной кислоты;
- нитрил фенилуксусной кислоты;
- пиромелитовая кислота (1,2,4,5-бензолтетракарбоновая кислота).

**А-4.** Назовите следующие соединения:



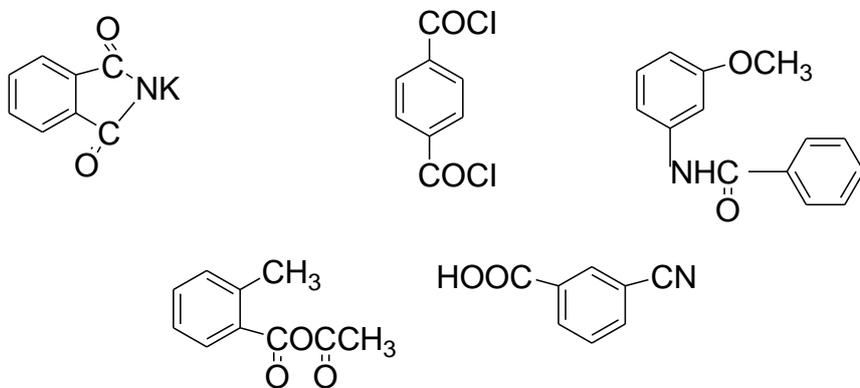
**A-5.** Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- миндальная кислота;
- n*-ацетамидобензойная кислота;
- фталимид;
- анизидид бензойной кислоты;
- этилсалицилат.

**A-6.** Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- N,N*-диметиламида *n*-толуиловой кислоты;
- 2-хлор-4-сульфобензоилхлорида;
- нитрила терефталевой кислоты;
- лактона *o*-оксикоричной кислоты;
- бензиловой кислоты.

**A-7.** Напишите названия кислот и их функциональных производных, структуры которых приведены ниже:



**A-8.** Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- хлорангидрида салициловой кислоты;
- m*-бензоилметилбензоата;
- кофейной кислоты (3,4-диоксикоричной кислоты);
- диэтилфталата;
- этилового эфира ацетилсалициловой кислоты;

**A-9.** Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- а) *n*-толилуксусная кислота;
- б) этиловый эфир антраниловой кислоты;
- в) фенилбензоат;
- г) *m*-бромбензонитрил;
- д) протокатеховая кислота (3,4-диоксибензойная кислота).

**A-10.** Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- а) *m*-нитробензамид;
- б) фенилсалицилат;
- в) *n*-бромкоричная кислота;
- г) *o*-бензоилбензойная кислота;
- д) *o*-фталоилдихлорид.

**A-11.** Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- а) бензанилид;
- б) метилмезитоат;
- в) фенилпропиоловая кислота;
- г) анестезин (этиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты);
- д) галловая кислота (3,4,5-триоксибензойная кислота).

**A-12.** Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- а) *o*-сульфамидбензойная кислота;
- б) кумариновая кислота (*o*-оксикоричная кислота);
- в) амид салициловой кислоты;
- г) *m*-бензоилфенилбензоат;
- д) диэтиламиноэтиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты.

**A-13.** Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- а) изофталева кислота;
- б) антраниловая кислота;
- в) кислый метилфталат;

- г) амид *n*-метоксибензойной кислоты;
- д) фениловый эфир коричной кислоты.

**A-14.** Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- а) анисовая кислота (*n*-метоксибензойная кислота);
- б) бензонитрил;
- в) фталамовая кислота (амид фталевой кислоты);
- г) метилбензоат;
- д) феноксиуксусная кислота.

**A-15.** Напишите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- а) *n*-хлорбензоилхлорид;
- б) метил-*n*-толуат;
- в) мезитойная кислота (2,4,6-триметилбензойная кислота);
- г) диангидрид 1,2,4,5- бензолтетракарбоновой кислоты;
- д) бензилбензоат.

## Раздел Б. Строение и реакционная способность

**Б-1.** Расположите следующие ацилирующие реагенты по возрастанию активности в реакции ацилирования бензола в присутствии хлорида алюминия:

- а) бензоилхлорид;
- б) *n*-нитробензоилхлорид;
- в) *n*-хлорбензоилхлорид;
- г) *n*-метоксибензоилхлорид.

Аргументируйте ответ, используя представления о механизме реакции.

**Б-2.** Рассмотрите механизм щелочного гидролиза фенилбензоата и этилбензоата и на его основе дайте объяснение более легкому гидролизу арилового эфира по сравнению с алкиловым эфиром.

**Б-3.** Опираясь на механизм реакции бензонитрила с водой (1 моль) в присутствии серной кислоты, расположите в порядке возрастания реакционной способности

следующие нитрилы:

- а) бензонитрил;
- б) *n*-бромбензонитрил;
- в) *n*-метилбензонитрил;
- г) *n*-трифторметилбензонитрил.

**Б-4.** Расположите приведенные ниже кислоты по возрастанию реакционной способности в реакции этерификации с этанолом:

- а) бензойная;
- б) *n*-метоксибензойная;
- в) 2,4-динитробензойная;
- г) фенилуксусная.

**Б5.** Дайте оценку на основе механизма реакции бензоилирования анилина, толуола ( $\text{AlCl}_3$ ) и фенола ( $\text{NaOH}$ ) легкости протекания реакции *N*-, *C*- и *O*- бензоилирования. В чем состоит преимущество метода бензоилирования по Шоттен – Бауману?

**Б-6.** Сравните скорость протекания реакции гидролиза метилбензоата в кислой и щелочной среде. Используйте данные о механизме реакции.

**Б-7.** Расположите по возрастанию легкости щелочного гидролиза этиловые эфиры следующих кислот:

- а) бензойной;
- б) *n*-толуиловой;
- в) фталевой;
- г) антраниловой.

Ответ аргументируйте данными о механизме реакции.

**Б-8.** Напишите схемы реакций бензоилирования анилина бензоилхлоридом, метилбензоатом, бензойным ангидридом. Дайте оценку активности указанных бензоилирующих реагентов на основе механизма реакций.

**Б-9.** Расположите по возрастанию легкости гидролиза следующие соединения:

- а) бензоилхлорид;
- б) бензамид;
- в) ангидрид бензойной кислоты;
- г) метилбензоат.

Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции.

**Б-10.** Рассмотрите механизм переэтерификации фенилбензоата метанолом в присутствии щелочи. Учитывая, что переэтерификация обратима, укажите, какой из указанных выше эфиров будет преобладать в реакционной смеси.

**Б-11.** Расположите приведенные ниже кислоты в порядке возрастания их кислотности:

- а) бензойная;
- б) *n*-аминобензойная;
- в) *n*-нитробензойная;
- г) *m*-нитробензойная;
- д) *n*-хлорбензойная;
- е) салициловая.

Дайте объяснения. Какое явление называют «орто-эффектом»?

**Б-12.** В каждой группе расположите соединения в ряд по убыванию их кислотных свойств:

- а) бензойная кислота, бензиловый спирт, *m*-крезол;
- б) *n*-фторбензойная, *n*-метоксибензойная, *n*-толуиловая, *m*-нитробензойная кислоты;
- в) фенилуксусная, *n*-нитрофенилуксусная, *n*-нитробензойная;
- г) *o*-, *m*- и *n*-оксибензойные.

Дайте объяснения.

**Б-13.** Основываясь на относительной стабильности исходных соединений и их анионов, объясните следующий ряд кислотности:

фталимид > бензамид > аммиак.

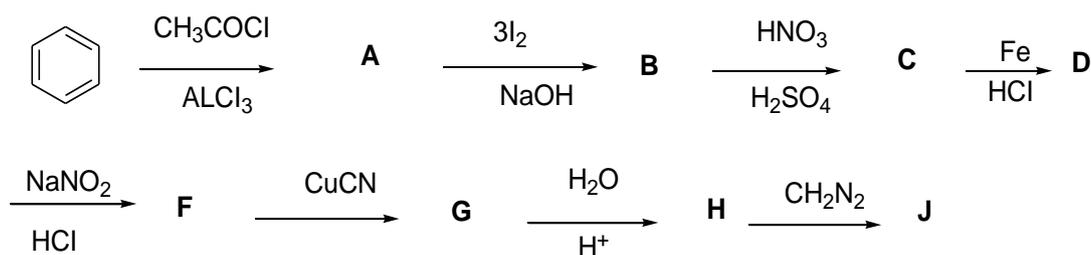
**Б-14.** Расположите соединения в ряд по убыванию их основных свойств: а) бензамид; б) фталимид; в) бензиламин; г) анилин. Дайте объяснения.

**Б-15.** К какому общему типу реакций относится реакция между калиевой солью фталимида и алкилгалогенидом? Предскажите, какие относительные выходы можно получить при использовании первичного, вторичного и третичного галогенидов?

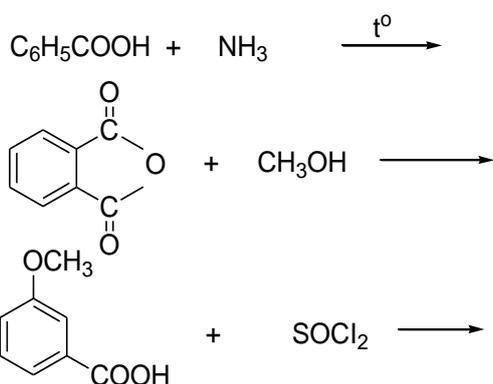
### Раздел В. Способы получения и химические свойства

**В-1.**

а) Выполните схему превращений:



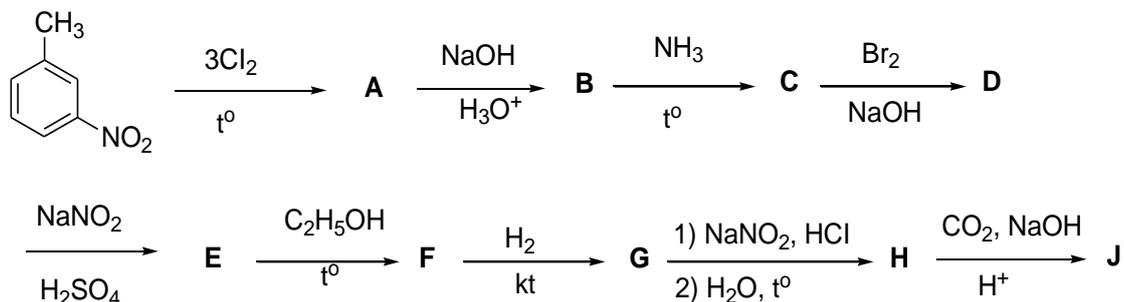
б) Закончите приведенные ниже реакции:



Назовите исходные и конечные продукты.

**В-2.**

а) Выполните схему превращений:



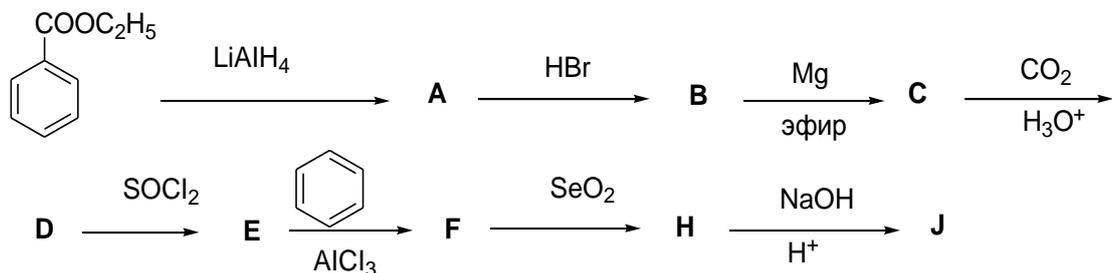
б) Напишите реакции *m*-бромбензонитрила со следующими реагентами:

а)  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}^+$ ); б)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ , затем  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}^+$ ); в)  $\text{Br}_2$  ( $\text{FeBr}_3$ ).

Назовите образующиеся соединения.

### В-3.

а) Выполните схему превращений:



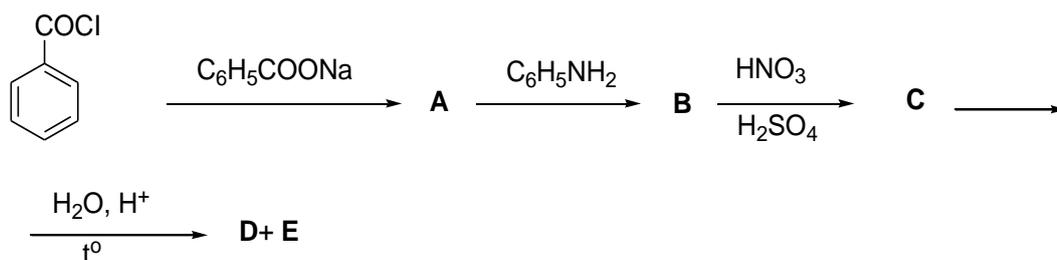
б) Напишите реакции фталевого ангидрида со следующими реагентами:

а)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); б)  $\text{NH}_3$ ; в)  $\text{Zn}$ ,  $\text{HCl}$ .

Назовите образующиеся соединения.

### В-4.

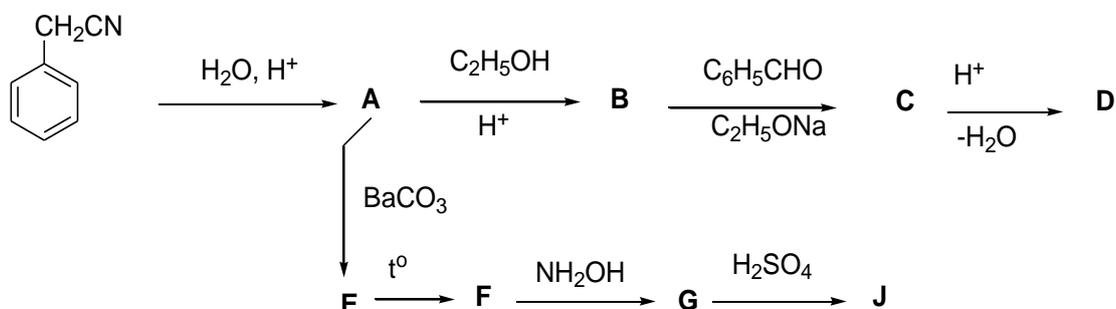
а) Выполните схему превращений:



б) Напишите реакции фталимида со следующими реагентами:  
 а) КОН (H<sub>2</sub>O, t°); б) Br<sub>2</sub>, КОН; в) КОН (спирт), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br.  
 Назовите образующиеся соединения.

### В-5.

а) Выполните схему превращений:

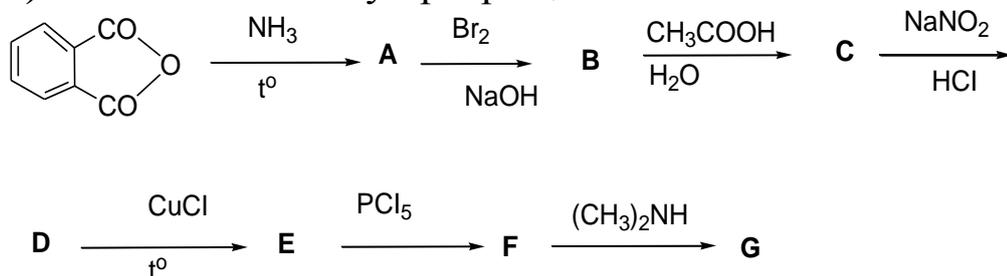


б) Напишите реакции антраниловой кислоты со следующими реагентами:

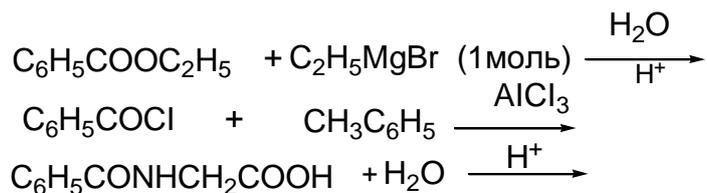
а) КОН (H<sub>2</sub>O); б) (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O; в) CH<sub>3</sub>OH (H<sup>+</sup>).  
 Назовите образующиеся соединения.

### В-6.

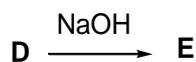
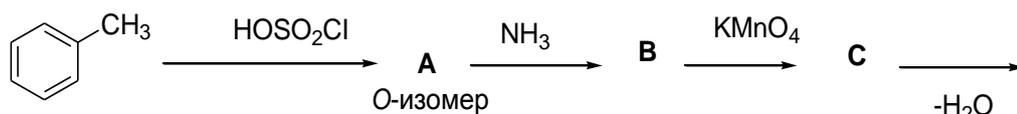
а) Выполните схему превращений:



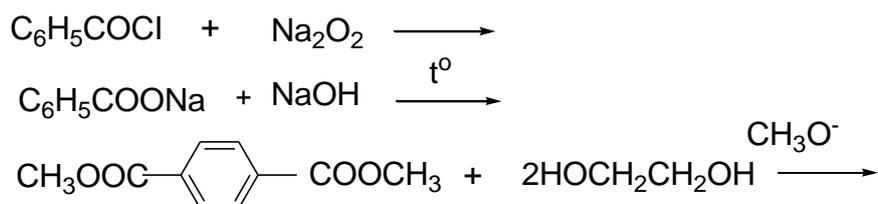
б) Закончите приведенные ниже реакции:

**В-7.**

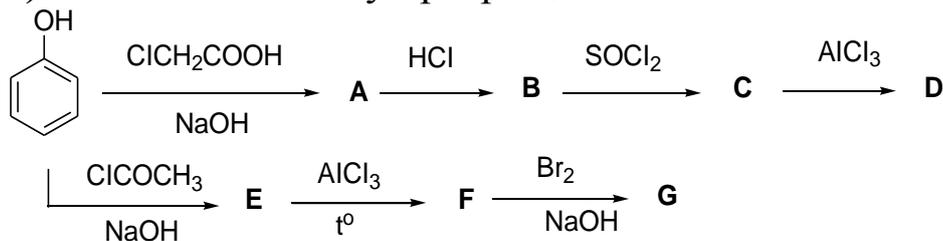
а) Выполните схему превращений:



б) Закончите приведенные ниже реакции:

**В-8.**

а) Выполните схему превращений:



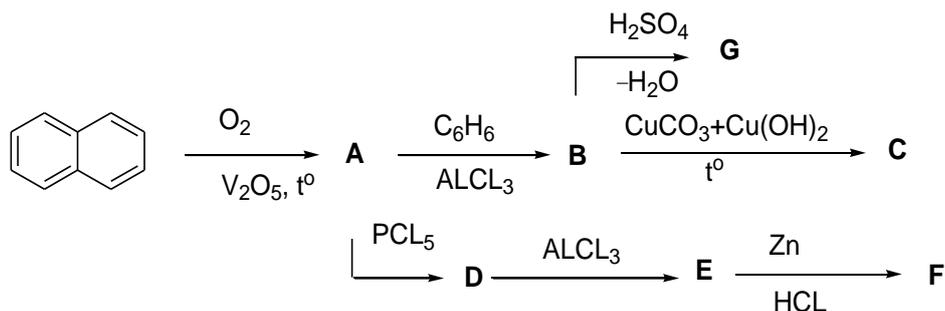
б) Напишите реакции бензамида со следующими реагентами:

а)  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}^+$ ); б)  $\text{Br}_2$ ,  $\text{KOH}$ ; в)  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}^+$ ).

Назовите образующиеся соединения.

**В-9.**

а) Выполните схему превращений:



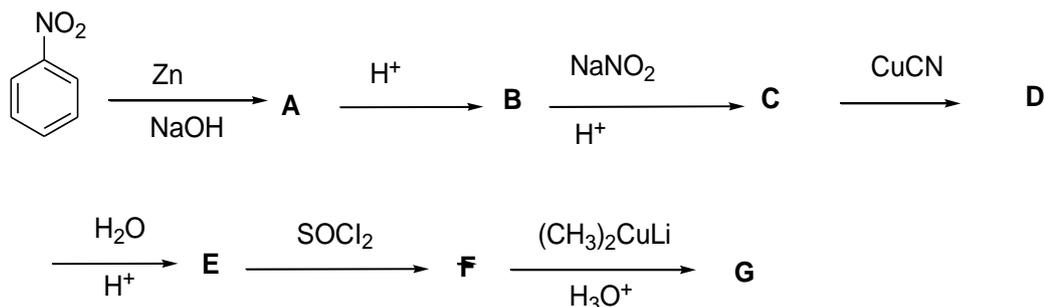
б) Напишите реакции салициловой кислоты со следующими реагентами:

а)  $\text{PCl}_5$ , затем  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ ; б)  $\text{HNO}_3$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); в)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+\text{Cl}^-$ .

Назовите образующиеся соединения.

### В-10.

а) Выполните схему превращений:



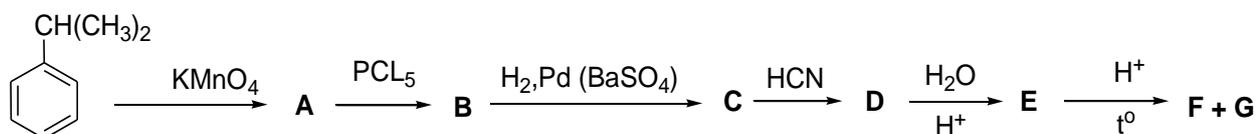
б) Напишите реакции фталевого ангидрида со следующими реагентами:

а)  $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ ; б) глицерин; в)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ .

Назовите образующиеся соединения.

### В-11.

а) Выполните схему превращений:



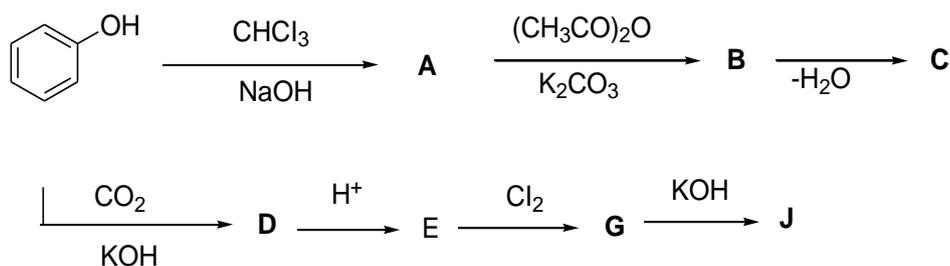
б) Напишите реакции коричной кислоты со следующими реагентами:

а)  $\text{Br}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ; б)  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ; в)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{H}^+$ .

Назовите образующиеся соединения.

### В-12.

а) Выполните схему превращений:



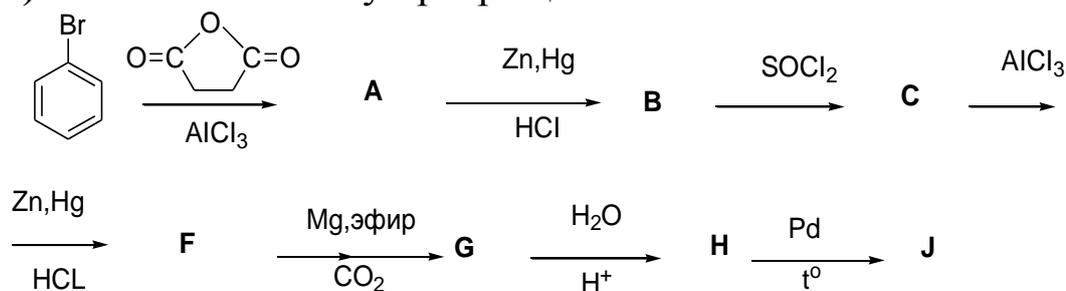
б) Напишите реакции п - нитробензойной кислоты со следующими реагентами:

а)  $\text{SOCl}_2$ ; б)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; в)  $\text{CH}_3\text{MgI}$ .

Назовите образующиеся соединения.

### В-13.

а) Выполните схему превращений:



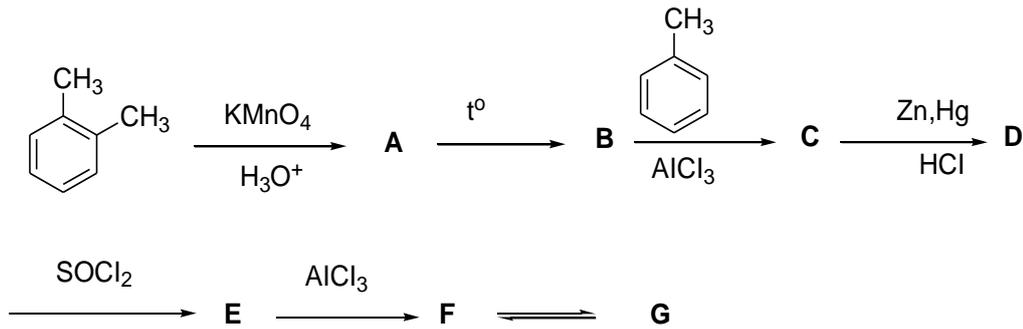
б) Напишите реакции галловой кислоты со следующими реагентами:

а)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( $\text{H}^+$ ); б) галловая кислота; в)  $3\text{CH}_3\text{I}$  ( $\text{NaOH}$ ).

Назовите образующиеся соединения.

### В-14.

а) Выполните схему превращений:



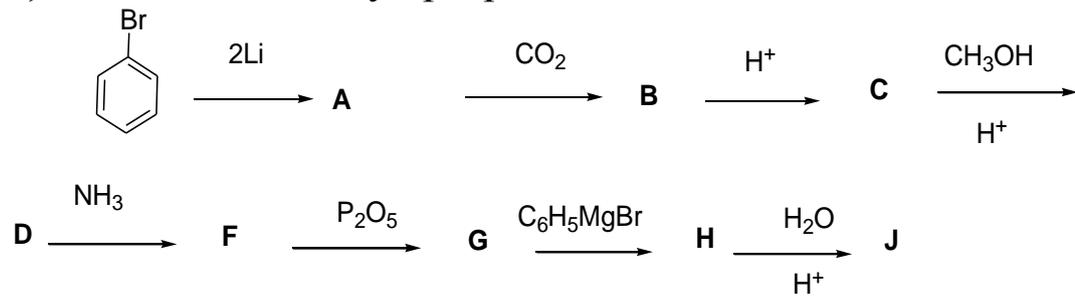
б) Напишите реакции миндальной кислоты со следующими реагентами:

а)  $2\text{CH}_3\text{OH}$ ; б)  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , в)  $2\text{Na}$ ; г)  $t^0, \text{H}^+$ .

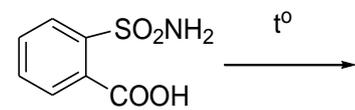
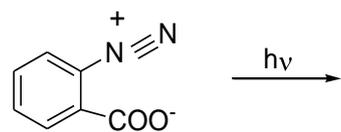
Назовите образующиеся соединения.

### В-15.

а) Выполните схему превращений:



б) Закончите приведенные ниже реакции:



Назовите образующиеся соединения.

## Раздел Г. Уравнение Гаммета

**Таблица 1.**  
 **$\sigma$ -константы заместителей**

заместитель	$\sigma_M$	$\sigma_P$
H	0	0
CH <sub>3</sub>	-0,07	-0,17
F	+0,34	+0,06
Cl	+0,37	+0,23
Br	+0,39	+0,23
CF <sub>3</sub>	+0,43	+0,54
NO <sub>2</sub>	+0,71	+0,78
OH	+0,12	-0,37
OCH <sub>3</sub>	+0,12	-0,27
NH <sub>2</sub>	-0,06	-0,66
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,05	-0,83
N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,88	+0,82

**Г-1.** Константа диссоциации бензойной кислоты в воде при 20° С равна  $6,76 \cdot 10^{-5}$ . Используя данные таблицы 1, рассчитайте константы диссоциации *m*-фтор- и *n*-фторбензойных кислот.

**Г-2.** Объясните следующие факты:

а) константа  $\sigma_M$  метоксигруппы имеет положительный знак, тогда как константа  $\sigma_P$ - отрицательный;

б)  $\sigma_P$  нитрогруппы по величине больше, чем  $\sigma_M$  ; а для группы N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>напротив,  $\sigma_P$  меньше, чем  $\sigma_M$

**Г-3.** Константы диссоциации в воде при 20° С бензойной кислоты, *n*-цианобензойной кислоты и *m*- цианобензойной кислоты равны соответственно  $6,76 \cdot 10^{-5}$  ,  $2,82 \cdot 10^{-4}$  и  $2,51 \cdot 10^{-4}$ . Рассчитайте константы  $\sigma_M$  и  $\sigma_P$  для цианогруппы.

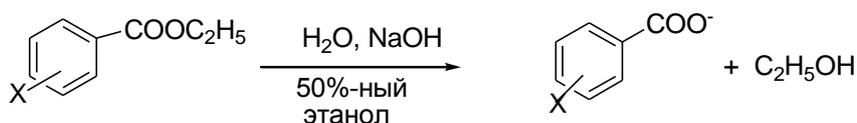
**Г-4.** Величина  $pK_a$  бензойной кислоты в воде при 20° С равна 4,21. Используя данные таблицы 1, определите величины  $pK_a$  для *m*-трифторметил- и *n*-трифторметилбензойных кислот.

**Г-5.** Величина  $pK_a$  *m*- и *n*-замещенных бензойных кислот в 50%-ном водном этаноле коррелирует с  $\sigma$ -константами заместителей при  $\rho = 1,6$ . Значение  $pK_a$  бензойной кислоты в этих условиях равно 5,71. Используя данные таблицы 1, определите величины  $pK_a$  в 50%-ном этаноле для *m*- и *n*-толуиловых кислот.

**Г-6.** Константа  $\rho$  для ионизации замещенных бензойных кислот (в воде при 25° С) равна 1, тогда как константа  $\rho$  для ионизации замещенных в бензольном кольце фенилуксусных кислот равна 0,489. Объясните это различие.

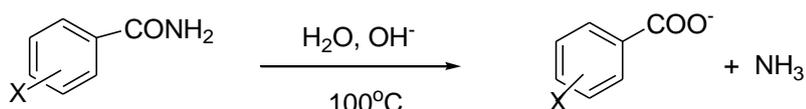
**Г-7.** Константа  $\rho$  для ионизации бензойных кислот в воде при 25°С равна 1. Больше или меньше будет константа  $\rho$  для ионизации бензойных кислот в этаноле? Приведите свои соображения.

**Г-8.** Щелочной гидролиз этиловых эфиров бензойных кислот коррелирует с  $\sigma$ - константами Гаммета при  $\rho = +2,54$ .



Приведите механизм, согласующийся с величиной и знаком константы  $\rho$ .

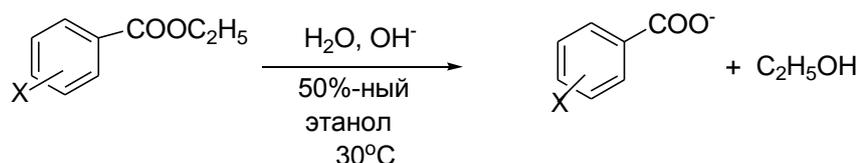
**Г-9.** Найдено, что при щелочном гидролизе замещенных бензамидов (в воде при 100°С) в зависимости от природы и положения заместителей в бензольном кольце относительные скорости гидролиза ( $K/K_0$ ) имеют следующие значения: *m*-  $\text{NO}_2$ (5,10); *m*- I (2,60); *n*-  $\text{CH}_3$  (0,65); *n*-  $\text{CH}_3\text{O}$  (0,49).



Установите, подчиняется ли реакция уравнению Гаммета. Определите константу  $\rho$ .

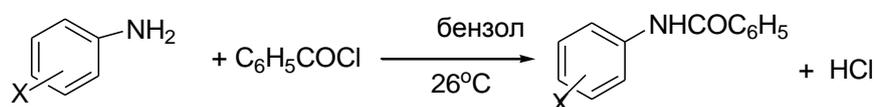
**Г-10.** Ионизация бензойных кислот в метаноле подчиняется уравнению Гаммета при  $\rho = +1,59$ . Определите величины  $pK_a$  в метаноле для *m*- и *n*-нитробензойных кислот, если известно, что значение  $pK_a$  бензойной кислоты в метаноле равно 9,12.

**Г-11.** Реакция щелочного гидролиза этиловых эфиров бензойных кислот подчиняется уравнению Гаммета при  $\rho = +2,43$ .



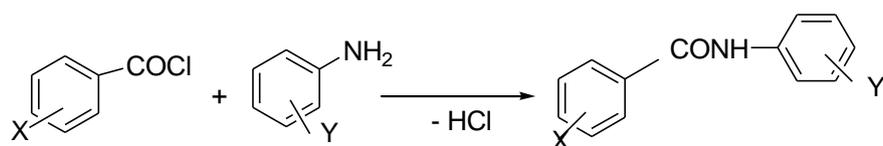
Используя данные таблицы 1, определите относительные скорости гидролиза ( $K/K_0$ ) этиловых эфиров *n*-толуиловой и *n*-хлорбензойных кислот.

**Г-12.** Реакция бензоилирования первичных аминов



подчиняется уравнению Гаммета при  $\rho = -2,78$ . Используя данные таблицы 1, определите относительные скорости бензоилирования ( $K/K_0$ ) *m*- и *n*-толуидинов.

**Г-13.** Значения константы  $\rho$  замещенных бензоилхлоридов в реакции с анилином (в бензоле при 25°C) равно +1,22, а константа  $\rho$  замещенных анилинов в реакции с бензоилхлоридом в тех же условиях равна -2,78. Объясните наблюдаемые различия.



**Г-14.** Реакция щелочного гидролиза этиловых эфиров бензойных кислот в 50%-ном этаноле подчиняется уравнению Гаммета при  $\rho = +2,54$ . Используя данные таблицы 1, определите относительные

скорости гидролиза ( $K/K_0$ ) этиловых эфиров *m*-фторбензойной и *n*-метоксибензойных кислот.

**Г-15.** Реакция этерификации бензойных кислот метанолом при 25°C в присутствии кислотного катализатора подчиняется уравнению Гаммета с константой  $\rho = -0,229$ .

Используя данные таблицы 1, определите относительные скорости этерификации ( $K/K_0$ ) метанолом *m*- и *n*-метоксибензойных кислот.

### Раздел Д. Целевые синтезы

**Д-1.** Получите из *o*-ксилола следующие соединения:

- а) антраниловую кислоту;
- б) амид салициловой кислоты.

Приведите химические реакции, с помощью которых можно различить данную пару соединений.

**Д-2.** Предложите способы получения из толуола следующих соединений:

- а) *n*-толуиловой кислоты;
- б) метилбензоата.

Опишите простейшие химические пробы, позволяющие различить данную пару соединений.

**Д-3.** Синтезируйте следующие соединения из бензола:

- а) фталевая кислота;
- б) терефталевая кислота.

Приведите реакции, которые помогут различить данную пару соединений.

**Д-4.** Осуществите синтез из бензальдегида:

- а) коричной кислоты;
- б) *o*-винилбензойной кислоты.

Опишите простейшие химические реакции, позволяющие различить данную пару соединений.

**Д-5.** Предложите способы получения из толуола следующих соединений:

- а) *n*-оксибензамида;
- б) этиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты.

С помощью каких химических реакций можно различить данную пару соединений?

**Д-6.** Синтезируйте следующие соединения из хлорбензола:

- а) *n*-хлорбензойную кислоту;
- б) хлорангидрид салициловой кислоты.

Приведите химические реакции, с помощью которых можно различить данную пару соединений.

**Д-7.** Получите из толуола следующие соединения:

- а) *n*-метилбензамид;
- б) *n*-ацетаминобензойную кислоту.

Опишите химические реакции, позволяющие различить данную пару соединений.

**Д-8.** Предложите способы получения из нитробензола следующих соединений:

- а) салициловой кислоты;
- б) феноксиуксусной кислоты.

Предложите химические реакции, с помощью которых можно различить данную пару соединений.

**Д-9.** Синтезируйте из бензальдегида следующие соединения:

- а) миндальную кислоту;
- б) *m*-оксибензойную кислоту.

Приведите простейшие химические пробы, чтобы различить данную пару соединений.

**Д-10.** Осуществите синтез из *o*-ксилола следующих соединений:

- а) *o*-цианобензойной кислоты;
- б) фталимида.

Предложите химические реакции, с помощью которых можно различить данную пару соединений.

**Д-11.** Предложите способы получения следующих соединений из фенола:

- а) этиловый эфир салициловой кислоты;
- б) *n*-этоксibenзойной кислоты.

Приведите химические реакции, с помощью которых можно различить данную пару соединений.

**Д-12.** Синтезируйте следующие соединения из хлорбензола:

- а) *n*-аминометилбензоат;
- б) *n*-метоксибензамид.

Приведите химические реакции, с помощью которых можно различить данную пару соединений.

**Д-13.** Получите из бензола следующие соединения:

- а) фенилбензоат;
- б) бензоилбензойную кислоту.

Приведите химические реакции, с помощью которых можно различить данную пару соединений.

**Д-14.** Осуществите синтез из анилина следующих соединений:

- а) *N*-метиламида бензойной кислоты;
- б) *m*-аминометилбензоата.

Приведите химические реакции, с помощью которых можно различить данную пару соединений.

**Д-15.** Предложите способы получения следующих соединений из бензола:

- а) фенилуксусной кислоты;
- б) *o*-толуиловой кислоты.

Приведите химические реакции, с помощью которых можно различить данную пару соединений.

## Раздел Е. Определение структуры по свойствам

**Е-1.** Соединение состава  $C_{10}H_{10}O_3$  (**А**) не растворяется в водном гидроксиде натрия на холоду, а при нагревании подвергается гидролизу, образуя (после подкисления реакционной смеси) вещества  $C_8H_8O_3$  (**Б**) и  $C_2H_4O$  (**В**). Соединение **Б** реагирует с раствором соды, выделяя  $CO_2$ , а при монобромировании образует только один изомер. Соединение **В** с раствором соды не реагирует, но вступает в реакцию с реактивом Толленса. Определите строение **А**, **Б** и **В**. Приведите схемы реакций.

**Е-2.** Соединение состава  $C_{13}H_{10}O_3$  (**А**), применяющееся в медицине как лекарственное средство, не растворяется в водном гидроксиде натрия на холоду, а при нагревании подвергается гидролизу, образуя (после подкисления реакционной смеси) вещества  $C_7H_6O_2$  (**Б**) и  $C_6H_6O$  (**В**). Соединение **Б** реагирует с раствором соды, выделяя  $CO_2$ . Соединение **В** с раствором соды не реагирует, но растворяется в водном гидроксиде натрия; с раствором  $FeCl_3$  оно дает фиолетовое окрашивание. Определите строение соединений **А**, **Б** и **В**. Приведите схемы реакций.

**Е-3.** Соединение  $C_7H_4OCl_2$  (**А**) не растворяется в водном гидроксиде натрия на холоду, а при нагревании постепенно переходит в раствор, из которого при подкислении выпадает в осадок вещество  $C_7H_5O_2Cl$  (**Б**). Последнее реагирует с раствором карбоната натрия, выделяя  $CO_2$ , а при обработке нитрующей смесью образует одно мононитропроизводное (**В**) в качестве главного продукта реакции. Определите строение соединений **А-В**. Приведите схемы реакций.

**Е-4.** Соединение  $C_7H_7ON$  (**А**) не растворяется ни в щелочах, ни в кислотах. При обработке гипобромитом натрия оно переходит в соединение  $C_6H_7N$  (**Б**), которое растворимо в кислотах; при нагревании с 80%-ной серной кислотой – в соединение  $C_7H_6O_2$  (**В**), которое растворимо как в водной щелочи, так и в водном карбонате натрия (в последнем случае с выделением диоксида углерода). Определите строение соединений **А-В**. Приведите схемы реакций.

**Е-5.** Соединение  $C_{10}H_{12}O_2$  (**А**) не растворяется в водном гидроксиде натрия на холоду, а при нагревании постепенно переходит в раствор, из которого при подкислении осаждается вещество  $C_8H_8O_2$  (**Б**). Последнее при монобромировании дает только один изомер, а при обработке бихроматом натрия в серной кислоте превращается в терефталевую кислоту. Определите строение соединения **А**. Приведите схемы реакций.

**Е-6.** Образующееся при гидролизе гликозида амигдалина, соединение  $C_8H_8O_3$  (**А**), обладающее оптической активностью, растворяется как в водной щелочи, так и в растворе карбоната натрия (в последнем случае с выделением диоксида углерода). При нагревании в присутствии кислоты оно разлагается на вещества  $C_7H_6O$  (**Б**) и  $CH_2O_2$  (**В**), каждое из которых образует осадок с аммиачным раствором оксида серебра. Определите строение соединений **А-В**. Для соединения **А** приведите формулы стереоизомеров.

**Е-7.** Соединение  $C_{10}H_{10}O_4$  (**А**), являющееся эффективным репеллентом, не растворяется в водном гидроксиде натрия на холоду, но при нагревании постепенно переходит в раствор, из которого при подкислении осаждается бензолдикарбоновая кислота  $C_8H_6O_4$  (**Б**). Последняя при нагревании легко превращается в соединение  $C_8H_4O_3$  (**В**), значительное количество которого используется для производства полиэфирных смол. Определите строение соединений **А - В**. Приведите схемы реакций.

**Е-8.** Определите строение соединения  $C_8H_7O_2Cl$  (**А**), которое не растворяется в водном гидроксиде натрия на холоду, но при нагревании и последующем подкислении реакционной смеси превращается в карбоновую кислоту  $C_8H_8O_3$  (**Б**). Последняя при нагревании с  $HI$  превращается в соединение  $C_7H_6O_3$  (**В**), которое также является карбоновой кислотой, но в отличие от кислоты **Б**, дает окрашивание с хлорным железом. Соединения **А**, **Б** и **В** при монобромировании дают только один изомер. Укажите структуру веществ **А-В**. Приведите схемы реакций.

**Е-9.** Соединение  $C_9H_8O_3$  (**А**), способное существовать в виде двух стереоизомеров, растворяется в растворе карбоната натрия, выделяя  $CO_2$ ; присоединяет бром с образованием соединения  $C_9H_8O_3Br_2$ , обесцвечивает раствор перманганата калия, а при попытке выделить данное соединение в свободном виде происходит дегидратация и получается вещество  $C_9H_6O_2$  (**Б**), которое имеет запах свежескошенной травы. Определите строение соединения **А**, приведите формулы его стереоизомеров, а также схемы реакций.

**Е-10.** Определите строение соединений  $C_7H_6O_4$  (**А**) и  $C_7H_6O_5$  (**Б**), которые встречаются в природе и обладают сильными восстановительными свойствами. При нагревании они разлагаются с выделением углекислого газа. Оба соединения окрашивают раствор хлорида железа и растворяются в растворе карбоната натрия с выделением  $CO_2$ . Соединение **А** может быть получено из *n*-оксибензойной кислоты хлорированием и затем нагреванием полученного продукта с КОН. Щелочное плавление галогенопроизводных соединения **А** приводит к образованию **Б**. Приведите схемы реакций.

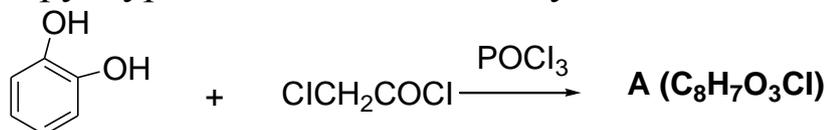
**Е-11.** При последовательной обработке толуола бромом (1 моль) в присутствии  $FeCl_3$ , магнием в безводном эфире, диоксидом углерода и подкисленной водой получается соединение  $C_8H_8O_2$  (**А**). Если обработать толуол бромом (1 моль) на свету, затем цианидом натрия и, наконец, разбавленной серной кислотой при нагревании, то образуется соединение (**Б**), которое является изомером соединения **А**. Укажите структуру соединений **А** и **Б**. Приведите схемы их образования из толуола.

**Е-12.** Вещество  $C_8H_9O_2N$  (**А**) встречается в природе в масле цветов жасмина и применяется в парфюмерии как душистое вещество. Оно не растворяется в водном гидроксиде натрия на холоду, но при нагревании постепенно переходит в раствор, из которого после нейтрализации реакционной смеси осаждается соединение  $C_7H_7O_2N$  (**Б**), обладающее как свойствами основания, так и свойствами кислоты. Соединение **Б** применяется в больших количествах для производства красителей. При диазотировании оно превращается в

соль диазония  $C_7H_4O_2N_2$  (**B**), которая при облучении УФ-светом разлагается с образованием весьма реакционноспособного соединения  $C_6H_4$  (**Г**). Определите структуры соединений **A-Г**. Приведите схемы реакций.

**E-13.** Соединение  $C_9H_8O_4$  (**A**), которое применяется в медицине как лекарственное средство, растворяется в растворе карбоната натрия с выделением  $CO_2$ . При его нагревании с водным гидроксидом натрия, последующем подкислении реакционной смеси и перегонке с водяным паром в дистиллят переходит вещество  $C_7H_6O_3$  (**Б**), которое также растворяется в содовом растворе с выделением  $CO_2$ , дает фиолетовое окрашивание с хлорным железом, а в щелочном растворе реагирует с *n*-нитробензолдиазоний хлоридом, образуя красный азокраситель (**B**). Определите строение веществ **A-В**. Приведите схемы реакций.

**E-14.** Адреналин-гормон, выделяемый корой надпочечников, был первым выделенным и первым синтезированным гормоном. Его структура была доказана следующим синтезом:



**E-15.** Соединение  $C_{10}H_{12}O_3$  (**A**) не растворяется в водном растворе  $NaHCO_3$ , но растворимо в разбавленном  $NaOH$ . Раствор соединения (**A**) в разбавленном  $NaOH$  нагревали до кипения, а дистиллят собирали в раствор  $NaOI$ , причем образовался желтый осадок. Щелочной раствор подкисляли разбавленной серной кислотой, при этом выделился осадок вещества **Б**. При кипячении этой смеси вещество **Б** отгоняется с водяным паром. Установлено, что соединение **Б** имеет формулу  $C_7H_6O_3$ ; оно растворяется в водном растворе  $NaHCO_3$  с выделением газа. Определите строение **A** и **Б**. Напишите уравнения реакций.

