

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
ГОУ ВПО  
«КЕМЕРОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
КАФЕДРА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**В. Я. Денисов**  
**Т. Н. Грищенко**  
**Д. Л. Мурышкин**  
**Т. Б. Ткаченко**  
**Т. В. Чуйкова**

**СБОРНИК ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ  
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Часть 6. Полиядерные арены и гетероциклические соединения

Учебное пособие

Кемерово 2008

**ББК Г2я73-4**  
**УДК 547.1**  
**С 23**

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

Рецензенты:

Канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии КемТИППа  
С. К. Сеит-Аблаева  
Заведующий кафедрой ТООС КузГТУ, д-р хим. наук, профессор  
А. Л. Перкель

**Денисов, В.Я.**

**С 23** Сборник индивидуальных заданий по органической химии. Часть 6. Полиядерные арены и гетероциклические соединения: учебное пособие / В. Я. Денисов, Т. Н. Грищнкова, Д. Л. Мурышкин, Т. Б. Ткаченко, Т. В. Чуйкова; ГОУ ВПО "Кемеровский государственный университет." – Кемерово: Кузбас-свузиздат, 2008. –70 с.

**ISBN 978-5-8353-0878-1**

Сборник содержит вопросы и задачи к разделу курса органической химии «Полиядерные арены и гетероциклические соединения». Задачи каждого раздела включают в себя вопросы, являющиеся ключевыми при изучении каждого класса органических соединений: строение, свойства, механизмы реакций, целевой синтез.

**ISBN 978-5-8353-0878-1**

**ББК Г2я73-4**

© Денисов В. Я., Грищенко Т. Н.,  
Мурышкин Д. Л., Ткаченко Т. Б.,  
Чуйкова Т. В., 2008

© ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....	4
<b>ПОЛИЯДЕРНЫЕ АРЕНЫ</b> .....	5
Раздел А. Номенклатура и изомерия.....	5
Раздел Б. Строение и реакционная способность.....	7
Раздел В. Синтез полиядерных ароматических соединений.....	9
Раздел Г. Химические свойства .....	11
Раздел Д. Механизмы реакций.....	14
Раздел Е. Определение структуры по свойствам.....	17
<b>ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ</b> .....	22
Раздел А. Строение, изомерия, номенклатура .....	22
Раздел Б. Способы получения.....	25
Раздел В. Химические свойства и реакционная способность .....	29
Раздел Г. Механизмы реакций .....	34
Раздел Д. Синтезы на основе гетероциклических соединений .....	36
Раздел Е. Установление строения соединений по их свойствам ..	39
<b>ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ</b> .....	44
Раздел А. Строение, изомерия, номенклатура .....	44
Раздел Б. Способы получения и химические свойства .....	47
Раздел В. Строение и реакционная способность .....	55
Раздел Г. Механизмы реакций .....	62
Раздел Д. Синтезы на основе гетероциклических соединений .....	65
Раздел Е. Установление строения соединений по их свойствам ..	67

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Решение задач и упражнений является необходимым условием для успешного изучения курса органической химии. Поиск ответов на вопросы, поиск решений задач способствуют 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.

## ПОЛИЯДЕРНЫЕ АРЕНЫ

### Раздел А. Номенклатура и изомерия

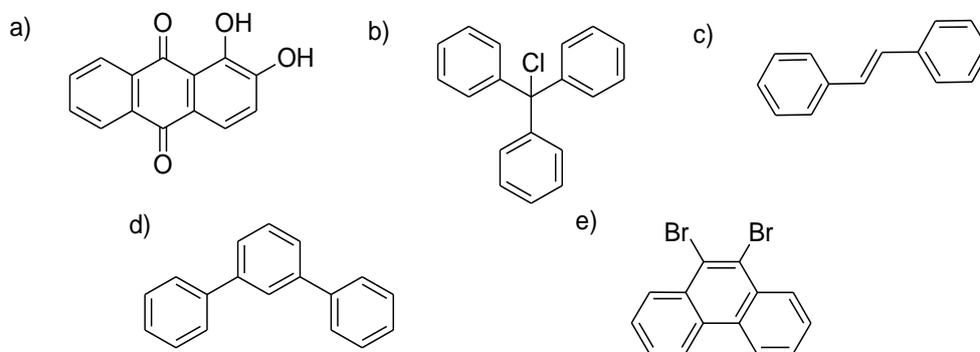
**А-1.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

- тетрафенилметан;
- 2,4-дибромдифенил;
- 1-амино-8-гидроксинафталин-3,6-дисульфокислота;
- 1,10-антрахинон;
- 2,7-диметилфенантрен.

**А-2.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 2,3-дихлорнафтохинон-1,4;
- n*-терфенил;
- трис-(*n*-нитрофенил)хлорметан;
- тетрацен;
- 1,4-дигидроксиантрахинон-9,10 (*хинизарин*).

**А-3.** Назовите приведенные ниже соединения:



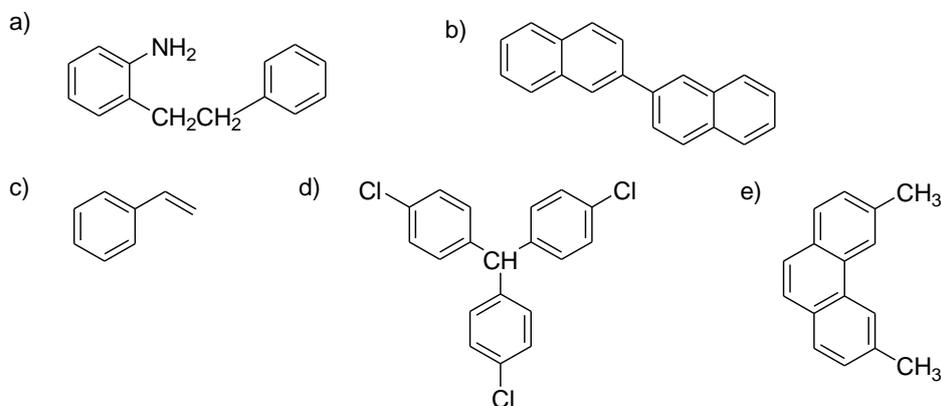
**А-4.** Напишите структурные формулы всех изомерных метилфенантронов и назовите их.

**А-5.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

- n*-терфенил;
- дифенилацетилен;
- пирен;
- 9-ацетилантрацен;
- 2,3-дифторнафтохинон-1,4.

**A-6.** Напишите структурные формулы всех возможных нафтохинонов и назовите их.

**A-7.** Назовите приведенные ниже соединения:



**A-8.** Напишите структурные формулы всех изомерных диметилнафталинов и назовите эти соединения.

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

- 1,4-дигидроксинафталин-3,6-дисульфокислота;
- цис*-стильбен;
- гексафенилэтан;
- ализарин;
- трифенилметилнатрий.

**A-10.** Напишите структурные формулы всех изомерных дихлорантраценов и назовите эти соединения.

**A-11.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

- n*-терфенил;
- 1,7-диметилнафталин;
- малахитовый зеленый;
- 9,10-дигидроантрацен;
- 1,1-дифенилэтан.

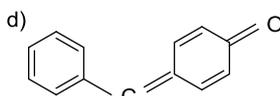
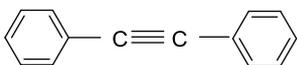
**A-12.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

- N,N*-диэтил-1-аминонафталин;
- фенолфталеин;

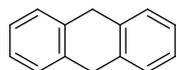
- в)  $\beta$ -нафтол;
- г) 1,2,3,4-тетрафторантрахинон;
- д) 2,6-дибромдифенил.

**A-13.** Назовите приведенные ниже соединения:

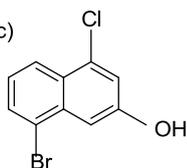
a)



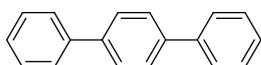
b)



c)



e)



**A-14.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) 2,7-диметилантрацен;
- б) пергидрофенантрен;
- в) флуорен;
- г) 5-гидрокси-2-нафталинсульфокислота;
- д) парафуксин.

**A-15.** Напишите структурные формулы всех изомерных дибромнафталинов и назовите эти соединения.

## Раздел Б. Строение и реакционная способность

**Б-1.** Приведенные ниже углеводороды расположите в ряд по увеличению кислотности (ответ аргументируйте): дифенилметан, трифенилметан, 1,2-дифенилэтан, три-(*n*-нитрофенил)метан, флуорен. Обсудите изменение кислотности при переходе от дифенилметана к флуорену.

**Б-2.** Рассмотрите строение молекул бензола и антрацена. Охарактеризуйте геометрию молекул, распределение электронной плотности, ароматичность, реакционную способность. С помощью конкретных реакций проиллюстрируйте меньшую ароматичность антрацена по сравнению с бензолом.

**Б-3.** Установите, какой из свободных радикалов, 1-нафтилметильный или 2-нафтилметильный, более устойчив.

*Подсказка:* стабильность свободных радикалов зависит от степени делокализации спиновой плотности.

**Б-4.** Определите индексы реакционной способности 1- и 2-положений молекулы нафталина.

**Б-5.** Определите индексы реакционной способности 1- и 9-положений молекулы антрацена.

**Б-6.** Определите индексы реакционной способности 1- и 9-положений молекулы фенантрена.

**Б-7.** Определите индексы реакционной способности положений 2 и 9 молекулы антрацена.

**Б-8.** Определите индексы реакционной способности положений 2 и 9 молекулы фенантрена.

**Б-9.** Определите индексы реакционной способности положений 1 и 2 молекулы антрацена.

**Б-10.** Определите индексы реакционной способности положений 2 и 3 молекулы фенантрена.

**Б-11.** Сформулируйте правила ориентации при электрофильном замещении в молекуле нафталина. На основании этих правил укажите, какие продукты реакций преимущественно образуются при сульфировании концентрированной серной кислотой нафталина (при 80 °С и 160 °С), 1-нитронафталина, 1- и 2-нафтола (при -10 °С).

**Б-12.** Приведенные ниже соединения расположите в порядке возрастания активности в реакциях электрофильного замещения в ароматическом кольце (ответ аргументируйте): бензол, нафталин, дифенилметан, антрацен, 9,10-антрахинон.

**Б-13.** Изобразите 1-нафтилметильный катион набором резонансных структур. Рассчитайте распределение положительного заряда в этом катионе по методу ВМО, предложенному М.Дьюаром. Сопоставьте два этих подхода к оценке стабильности данного карбокатиона.

**Б-14.** Приведенные ниже углеводороды расположите в ряд по легкости диссоциации на свободные радикалы (ответ аргументируйте): 1,2-дифенилэтан, гексафенилэтан, 2,3-диметил-2,3-дифенилбутан, 2,2,3,3-тетрафенилбутан.

**Б-15.** При нагревании фталевого ангидрида с фенолом в присутствии хлорида цинка образуется бесцветное соединение, которое в слабощелочной среде приобретает красно-фиолетовую окраску, а в сильнощелочной среде вновь становится бесцветным. Приведите схемы реакций, дайте объяснение изменению окраски исследуемого вещества.

## **Раздел В. Синтез полиядерных ароматических соединений**

**В-1.** Используя только неорганические реактивы, получите из бензола *n*-терфенил.

**В-2.** Имея в своем распоряжении бензол, метанол и любые неорганические соединения, получите краситель малахитовый зеленый.

**В-3.** Предложите три способа синтеза трифенилметана из соединений бензольного ряда.

**В-4.** Используя метод синтеза производных нафталина по Хеуорсу, получите 2-этилнафталин.

**В-5.** Используя метод синтеза производных нафталина по Хеуорсу, получите 1,7-диметилнафталин.

**В-6.** Используя метод синтеза производных фенантрена по Хеуорсу, получите 1,9-диметилфенантрен.

**В-7.** Предложите не менее трех способов получения 9,10-антрахинона из соединений бензольного ряда.

**В-8.** Предложите путь синтеза 2,6-диметилантрацена, исходя из соединений бензольного ряда.

**В-9.** Используя метод синтеза фенантрена и его производных по Пшорру, получите 3,6-диметилфенантрен.

**В-10.** Предложите путь синтеза 9-флуоренона, исходя из бензола.

**В-11.** Используя в качестве исходных соединений бензол, метанол и любые неорганические вещества, получите краситель кристаллический фиолетовый.

**В-12.** В синтезе фенантрена по Пшорру исходными соединениями служат *o*-нитробензальдегид и фенилуксусная кислота. Какие полиядерные арены могут образоваться, если в этом синтезе вместо фенилуксусной кислоты взять  $\beta$ -нафтилуксусную кислоту?

**В-13.** Предложите структурную формулу полиядерного арена, который образуется в результате кротоновой конденсации циклогексана и последующего дегидрирования продукта конденсации. Приведите схемы реакций.

**В-14.** Предложите структурную формулу полиядерного арена, который образуется в результате конденсации ангидрида нафталин-2,3-дикарбоновой кислоты с бензолом в присутствии хлорида алюминия, последующей циклизации получившегося соединения под действием концентрированной серной кислоты и перегонки получившегося при этом хинона над цинковой пылью. Приведите схемы реакций.

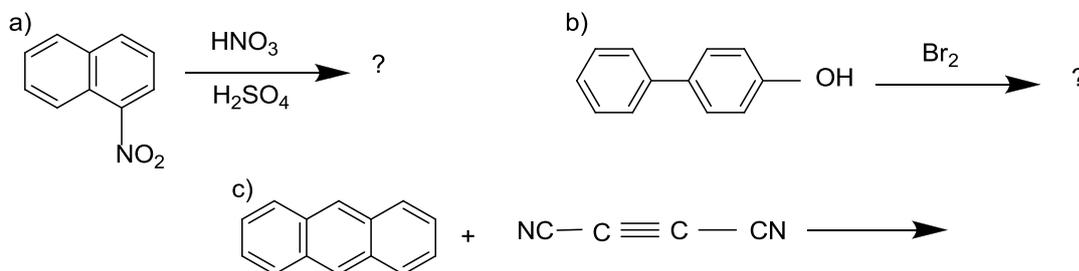
**В-15.** Антрацен получается при алкилировании бензола и его производных подходящими реагентами по Фриделю-Крафтсу с последующим дегидрированием или окислением образующихся проме-

жуточных продуктов. Приведите не менее трех способов синтеза антрацена из соединений бензольного ряда.

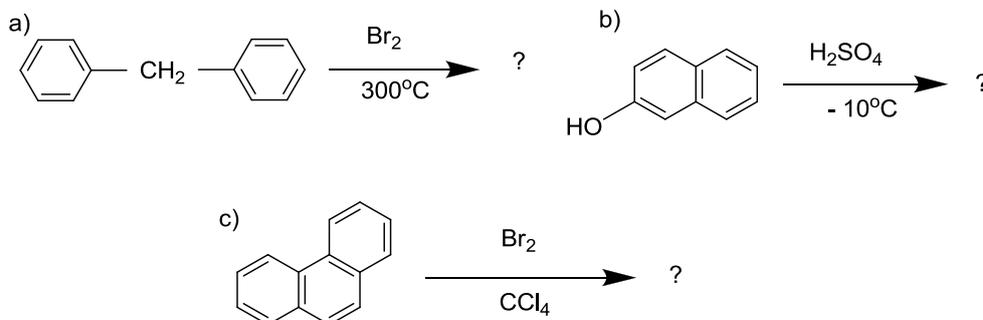
## Раздел Г. Химические свойства

**Г-1.** Предложите путь синтеза 2-фторнафталина, исходя из нафталина.

**Г-2.** Приведите структурные формулы соединений, образующихся в результате следующих реакций:

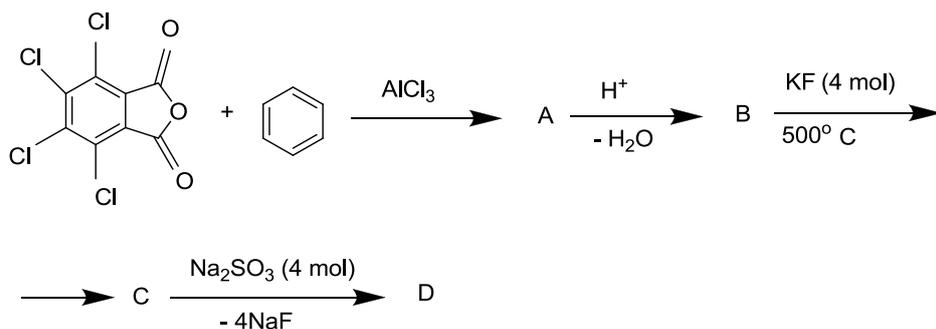


**Г-3.** Приведите структурные формулы соединений, образующихся в результате следующих реакций:

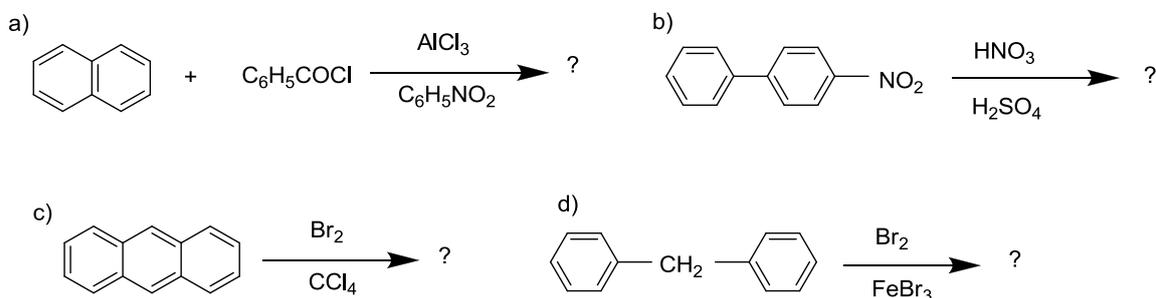


**Г-4.** Ценным промежуточным продуктом в синтезе антрахиноновых красителей является 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфо кислота (броламиновая кислота). Предложите схему синтеза броламиновой кислоты из 9,10-антрахинона.

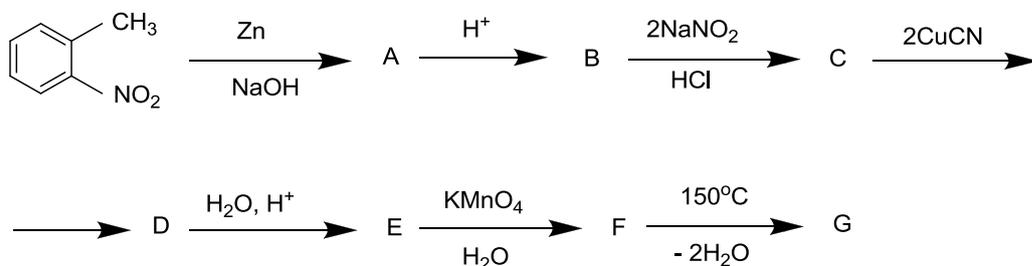
**Г-5.** Приведите структурные формулы промежуточных продуктов и конечного продукта в приведенной ниже схеме синтеза:



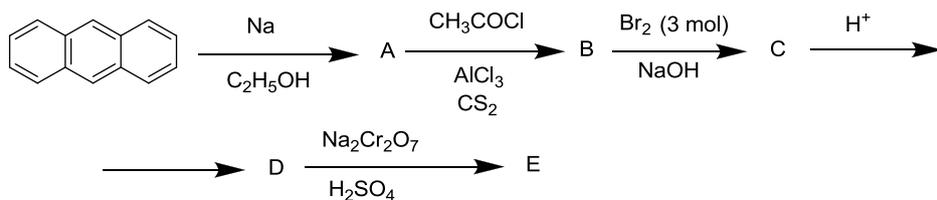
**Г-6.** Напишите структурные формулы соединений, образующихся в результате следующих реакций:



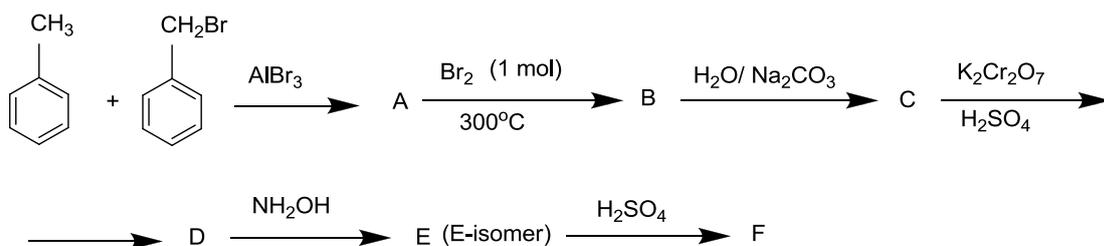
**Г-7.** Укажите структурные формулы промежуточных продуктов и конечного продукта в приведенной ниже схеме синтеза:



**Г-8.** Укажите структурные формулы промежуточных продуктов и конечного продукта в приведенной ниже схеме синтеза:



**Г-9.** Напишите структурные формулы промежуточных продуктов и конечного продукта в приведенной ниже схеме синтеза:



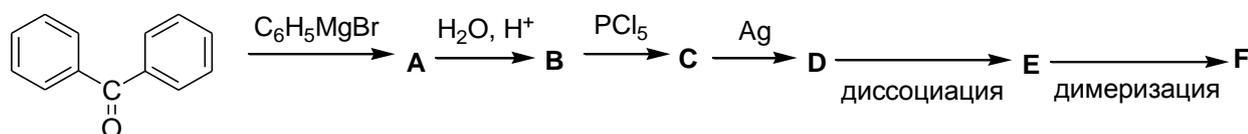
**Г-10.** Напишите структурные формулы соединений, образующихся в результате следующих реакций:

- дифенилметан + нитрующая смесь (взятая в избытке);
- флуорен + бензальдегид;
- трифенилметан + амид натрия;
- антрацен + конц. серная кислота ( $50^\circ\text{C}$ );
- 2-нафтол + аммиак (в присутствии гидросульфита аммония).

**Г-11.** Напишите структурные формулы соединений, образующихся в результате следующих реакций:

- 4-метилдифенил + конц. серная кислота;
- трифенилхлорметан + этанол;
- три-(*n*-нитрофенил)хлорметан + цинк (в бензоле, в атмосфере  $\text{CO}_2$ );
- антрацен + облучение УФ-светом;
- фенантрен + натрий (в этаноле).

**Г-12.** Приведите структурные формулы промежуточных продуктов и конечного продукта в приведенной ниже схеме превращений:



**Г-13.** Дайте сравнительную характеристику химических свойств бензола и нафталина. Отметьте общие свойства этих соединений как бензоидных ароматических систем. Приведите специфические реакции нафталина, которые отличают его от бензола.

**Г-14.** Напишите структурные формулы соединений, образующихся в результате следующих реакций:

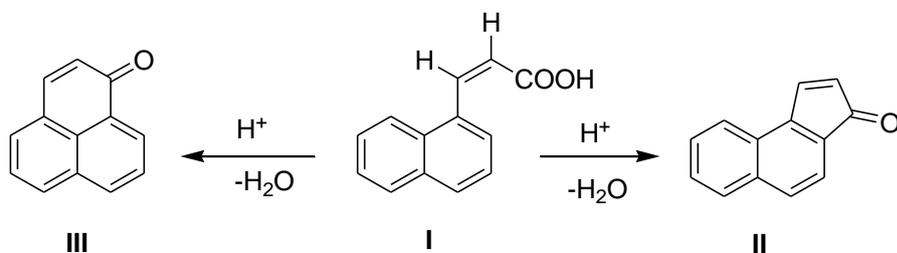
- а) бензаурин + гидроксид натрия (1 моль);
- б) трифенилметан + конц. азотная кислота;
- в) нафталин + хлорэтан (хлорид алюминия, 25°C);
- г) фенантрен + дихромат калия (в серной кислоте);
- д) антрахинон-2-сульфонат натрия + гидроксид натрия (сплав-ление с последующим подкислением реакционной смеси).

**Г-15.** Напишите структурные формулы соединений, образующихся в результате следующих реакций:

- а) 4-аминодифенил + бром (1 моль);
- б) трифенилметильный радикал + натрий;
- в) парафуксин + нитрит натрия (3 моля) + 10%-ная соляная кислота (с последующим нагреванием реакционной смеси);
- г) 2-нафтол + сульфурилхлорид;
- д) 9,10-фенантренхинон + дихромат калия (в серной кислоте).

## Раздел Д. Механизмы реакций

**Д-1.** Можно ожидать, что *цис*- $\beta$ -(1-нафтил)-акриловая кислота будет способна циклизироваться по двум направлениям, показанным ниже.



В действительности реализуется только одно направление циклизации. Какое? Рассмотрите механизм циклизации. Приведите свои соображения.

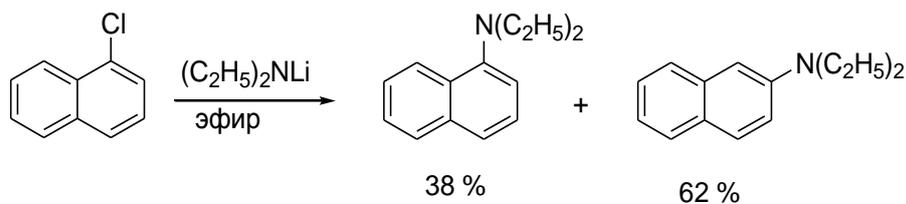
**Д-2.** Какие соединения могут образоваться при взаимодействии 1-нафталальдегида с формальдегидом в присутствии концентрированного раствора гидроксида натрия? Рассмотрите механизм реакции и на его основе сделайте свой вывод.

**Д-3.** Важным методом синтеза нафтиламинов является реакция Бухера, заключающаяся в том, что нафтолы нагревают с водными

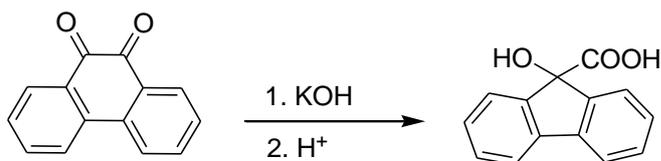
растворами аммиака и бисульфита (или сульфита) аммония. Рассмотрите механизм реакции Бухерера на примере аминирования 2-нафтол-1-сульфонокислоты. Отметьте роль бисульфита аммония в этой реакции.

**Д-4.** Особенностью антрацена является способность не только легко подвергаться электрофильному замещению по *мезо*-положениям, но и легко давать продукты присоединения за счет *мезо*-положений. Дайте теоретическую интерпретацию двум этим направлениям реакций антрацена.

**Д-5.** Предложите механизм, который объяснял бы результат приведенной ниже реакции нуклеофильного замещения в ядре нафталина.



**Д-6.** При кипячении с водным раствором гидроксида калия 9,10-фенантренин превращается в дифениленгликолевую кислоту:



Приведите механизм этой реакции.

**Д-7.** Двутретичные гликоли (пинаконы) под действием кислот претерпевают пинаколиновую перегруппировку. Рассмотрите механизм перегруппировки и на его основе предскажите структуру продукта, образующегося при пинаколиновой перегруппировке тетрафенилэтиленгликоля (бензпинакона).

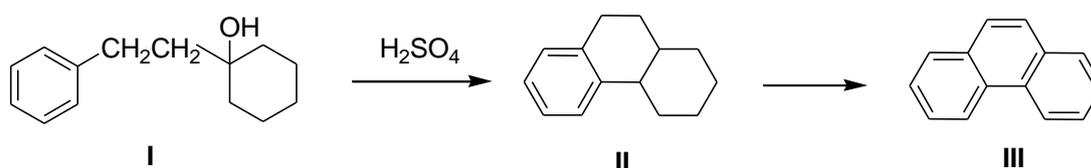
**Д-8.** Оксимы кетонов под действием кислот претерпевают перегруппировку Бекмана. Рассмотрите механизм перегруппировки и на

его основе предскажите структуру продукта, образующегося под действием серной кислоты из Е-изомера оксима 2-нафтилбензилкетона.

**Д-9.** Флуорен может быть получен путем разложения 2-бензилфенилдиазоний хлорида в присутствии ацетата натрия. Приведите механизм этой реакции.

**Д-10.** Краситель ализарин (1,2-дигидроксиантрахинон), который известен с глубокой древности, когда-то добывали из корней марены красильной. Во второй половине 19 века был разработан способ синтеза ализарина щелочным плавлением антрахинон-2-сульфоната натрия (в присутствии нитрата калия как окислителя). Приведите возможный механизм синтеза ализарина.

**Д-11.** В синтезе фенантрена по методу Боджерта-Кука в качестве промежуточного продукта выступает 1-фенил-2-(1-гидрокси-1-циклогексил)этан (I), который под действием серной кислоты превращается в октагидрофенантрен (II); последний при дегидрировании селеном дает фенантрен (III). Предложите механизм превращения соединения I в соединение II.



**Д-12.** При diazotировании антраниловой кислоты в апротонном растворителе образуется diaзосоединение, которое существует в форме внутренней соли (A), легко разлагающейся при нагревании или облучении. Рассмотрите взаимодействие соли A с антраценом в бензоле при температуре 60°C.

Напишите структурную формулу продукта реакции, приведите механизм его образования.

**Д-13.** Рассмотрите механизм перегруппировки Бекмана на примере Е-изомера 2-антрилфенилкетоксима и укажите структуру продукта перегруппировки.

**Д-14.** Какое соединение образуется при кипячении аллилового эфира 2-нафтола в ксилоле? Приведите механизм реакции.

**Д-15.** При восстановлении 9,10-антрахинона порошкообразным алюминием в серной кислоте образуется в качестве основного продукта реакции 9-антрон. Приведите возможную схему его образования.

### Раздел Е. Определение структуры по свойствам

**Е-1.** Углеводород  $C_{15}H_{12}$  (**А**) при обработке натрием в этаноле превращается в углеводород  $C_{15}H_{14}$  (**Б**), а при окислении хромовой смесью дает соединение  $C_{14}H_8O_2$  (**В**), которое устойчиво к действию окислителей и мало активно в реакциях электрофильного замещения. Соединение **В** может быть превращено в исходный углеводород **А** путем следующих реакций:

**В** + метилмагний иодид (1 моль), затем вода  $\rightarrow$  **Г** ( $C_{15}H_{12}O_2$ )

**Г** + восстановление по Клемменсену  $\rightarrow$  **Д** ( $C_{15}H_{14}O$ )

**Д** + дегидратация  $\rightarrow$  **А**

Определите строение соединений **А-Д**, приведите схемы реакций.

**Е-2.** Установите строение диоксиантрахинона, который может образоваться при конденсации фталевого ангидрида с пирокатехином, если известно, что при нитровании он дает два моонитропроизводных, а в его ИК-спектре наблюдаются две полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям карбонильной группы. Приведите схемы реакций, дайте объяснение ИК-спектру.

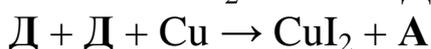
**Е-3.** Фталевый ангидрид при нагревании в парах при температуре  $400^\circ C$  превращается в соединение  $C_{14}H_8O_2$  (**А**), которое устойчиво по отношению к окислителям, мало активно в реакциях электрофильного замещения, но сравнительно легко восстанавливается, например, восстанавливается триэтилсиланом в трифторуксусной кислоте до углеводорода  $C_{14}H_{12}$  (**Б**). Этот же углеводород образуется при обработке бензилхлорида безводным хлоридом алюминия. Определите строение соединений **А** и **Б**, приведите схемы реакций.

**Е-4.** Соединение  $C_{14}H_{10}O_3$  (**А**) реагирует с раствором карбоната натрия с выделением  $CO_2$  и образованием натриевой соли. При нагревании с  $P_2O_5$  соединение **А** превращается в соединение  $C_{14}H_8O_2$  (**Б**), которое не обладает кислотными свойствами, тогда как обработка соединения **А** амальгамированным цинком и соляной кислотой приводит к веществу  $C_{14}H_{12}O_2$  (**В**), обладающему кислотными свойствами.

Если вещество **В** нагревать с полифосфорной кислотой, то оно превращается в вещество  $C_{14}H_{10}O$  (**Г**), которое проявляет свойства, характерные для кетона. При обработке уксуснокислого раствора вещества **Г** хромовым ангидридом образуется соединение **Б**. Установите строение соединений **А-Г**, приведите схемы реакций.

**Е-5.** Соединение  $C_{16}H_{10}O_8$  (**А**) реагирует с раствором карбоната натрия с выделением  $CO_2$ , при взаимодействии с тионилхлоридом образует тетрахлорпроизводное  $C_{16}H_6O_4Cl_4$ , а при нагревании теряет две молекулы воды, переходя в соединение  $C_{16}H_6O_6$ .

Соединение **А** можно получить по следующей схеме:



Установите строение соединений **А - Д**, приведите схемы реакций.

**Е-6.** Определите строение углеводорода **А** ( $C_{14}H_{10}$ ), который при обработке натрием в этаноле превращается в углеводород **Б** ( $C_{14}H_{12}$ ), при окислении триоксидом хрома в уксусной кислоте дает соединение **В** ( $C_{14}H_8O_2$ ), при окислении дихроматом калия в серной кислоте – продукт более глубокого окисления **Г**, имеющий молекулярную формулу  $C_{14}H_{10}O_4$ . Последний взаимодействует с раствором карбоната натрия с выделением диоксида углерода.

Приведите схемы всех указанных реакций.

**Е-7.** При получении дифенилметана из бензола и бензилхлорида по реакции Фриделя-Крафтса побочно образуется углеводород  $C_{20}H_{18}$ ,

похожий по своим свойствам на дифенилметан: при пиролизе он циклизуется с замыканием 5-членного цикла, при обработке дихроматом натрия в уксусной кислоте окисляется с образованием соединения  $C_{20}H_{14}O_2$ .

Последнее соединение проявляет типичные свойства ароматического кетона, в частности, подвергается расщеплению при нагревании с концентрированным раствором щелочи. Среди продуктов щелочного расщепления обнаруживается (после подкисления реакционной смеси) терефталевая кислота.

Определите строение углеводорода  $C_{20}H_{18}$  и продуктов его превращений, приведите схемы реакций.

**Е-8.** Соединение  $C_{17}H_{13}ON$  (**А**), растворимое в водной щелочи, под действием серной кислоты подвергается перегруппировке в соединение **Б**, имеющее ту же самую молекулярную формулу, но заметно отличающееся по своим свойствам, в частности, оно не растворимо в водной щелочи. При кислотном гидролизе соединение **Б** дает смесь 2-нафтиламина и бензойной кислоты.

Приведите структурные формулы соединений **А** и **Б**, напишите схемы реакций.

**Е-9.** Соединение  $C_{13}H_{12}NI$  (**А**) растворяется в кислотах и диазотируется нитритом натрия. При обработке полученного диазосоединения (**Б**) раствором иодида калия образуется соединение  $C_{13}H_{10}I_2$  (**В**), которое при нагревании с порошкообразной медью дает флуорен. Определите строение соединений **А - В**, приведите схемы реакций.

**Е-10.** Углеводород  $C_{13}H_{14}$  (**А**) при окислении кислородом воздуха легко образует гидропероксид  $C_{13}H_{14}O_2$  (**Б**), распадающийся под действием неорганических кислот с образованием 2-нафтола и соединения  $C_3H_6O$  (**В**). Соединение **В** дает оксим и фенилгидразон, но не обнаруживает реакции серебряного зеркала. Определите строение соединений **А - В**, приведите схемы реакций.

**Е-11.** 1-Аминоантрахинон легко хлорируется в среде разбавленных кислот или в органических растворителях. В отличие от этого, хлорирование 1-аминоантрахинона в концентрированной серной кис-

лоте или олеуме происходит значительно труднее. Дайте объяснение наблюдаемому факту.

При хлорировании 1-аминоантрахинона в олеуме получено соединение  $C_{14}H_7O_2Cl_2N$  (**A**), которое при diazотировании и последующей обработке полученного diaзосоединения фосфорноватистой кислотой ( $H_3PO_2$ ) превращается в соединение  $C_{14}H_6O_2Cl_2$  (**B**). Последнее может быть получено конденсацией фталевого ангидрида с *n*-дихлорбензолом по известной методике.

Определите строение соединений **A** и **B**, приведите схемы реакций.

**E-12.** При кипячении антрацена ( $C_{14}H_{10}$ ) с *трет*-бутанолом в трифторуксусной кислоте в качестве основного продукта реакции образуется углеводород  $C_{22}H_{26}$  (**A**). Этот углеводород под действием натрия в этиловом спирте превращается в углеводород  $C_{22}H_{28}$  (**B**), а при окислении триоксидом хрома в уксусной кислоте дает соединение  $C_{22}H_{24}O_2$  (**B**).

Соединение **B** под действием щелочи или, лучше, *трет*-бутилата калия в водном диоксане расщепляется с образованием *n*-*трет*-бутилбензойной кислоты.

Определите строение соединений **A** - **B**, приведите схемы реакций.

**E-13.** При нагревании нафталина со смесью формальдегида, хлороводорода, уксусной и фосфорной кислот образуется соединение  $C_{11}H_9Cl$  (**A**). Это соединение легко гидролизуется водной щелочью в соединение  $C_{11}H_{10}O$  (**B**), которое при нагревании с уксусным ангидридом дает соединение  $C_{13}H_{12}O_2$  (**B**), при окислении хромовой смесью превращается во фталевую кислоту, в реакцию азосочетания не вступает.

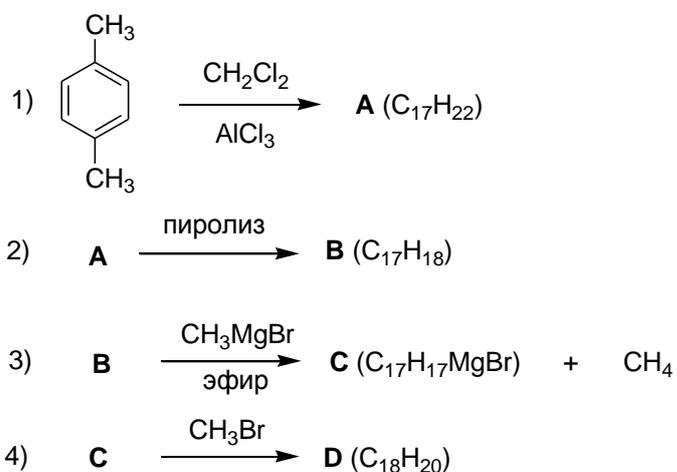
Определите строение соединений **A** - **B**, приведите схемы реакций.

**E-14.** Соединение  $C_{10}H_6O_2$  (**A**) присоединяет 1 моль брома, образуя вещество  $C_{10}H_6O_2Br_2$  (**B**), легко теряющее молекулу  $HBr$  с превращением в монобромпроизводное  $C_{10}H_5O_2Br$  (**B**).

Соединение **A** при взаимодействии с циклопентадиеном дает продукт циклоприсоединения формулы  $C_{15}H_{12}O_2$  (**Г**) и реагирует с гидроксиламином (1 моль) с образованием оксима  $C_{10}H_7O_2N$  (**Д**), который может быть также получен нитрозированием 1-нафтола.

Определите строение соединений **A** - **Д**, приведите схемы реакций.

**Е-15.** Установите строение углеводорода  $C_{18}H_{20}$  на основании схемы его синтеза, приведенной ниже. Укажите также структурные формулы промежуточных продуктов синтеза.



## ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

### Раздел А. Структура, изомерия, номенклатура

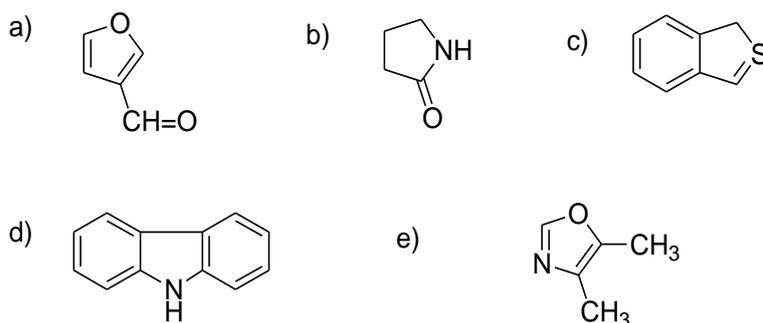
**А-1.** Напишите структурные формулы приведенных ниже гетероциклических соединений. Укажите, какие из них являются гетероароматическими.

- а) 3-метилиндол;
- б) 1,3-оксазолидин;
- в) 1,3,4-триазол;
- г) бензо[*b*]тиофен;
- д) бензо[*c*]тиофен.

**А-2.** Напишите структурные формулы приведенных ниже гетероциклических соединений. Укажите, какие из них являются гетероароматическими.

- а) имидазол;
- б) бензо[*c*]фуран;
- в) бензо[*b*]тиофен;
- г) 3-пирролидон;
- д) 2-хлор-4-метилселенофен.

**А-3.** Назовите приведенные ниже гетероциклические соединения. Укажите, какие из них являются гетероароматическими.



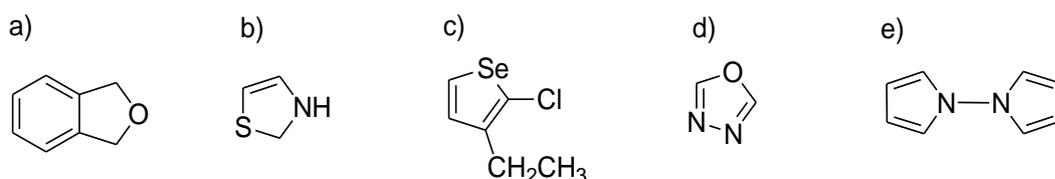
**А-4.** Напишите структурные формулы всех возможных 5-членных гетероциклических соединений, отвечающих молекулярной формуле  $C_3H_5ON$ . Назовите их.

Укажите, имеются ли среди них гетероароматические соединения.

**A-5.** Напишите структурные формулы всех возможных 5-членных гетероциклических соединений, отвечающих молекулярной формуле  $C_3H_4N_2$ . Назовите их.

Укажите, имеются ли среди них гетероароматические соединения.

**A-6.** Назовите приведенные ниже гетероциклические соединения. Укажите, какие из них являются гетероароматическими.

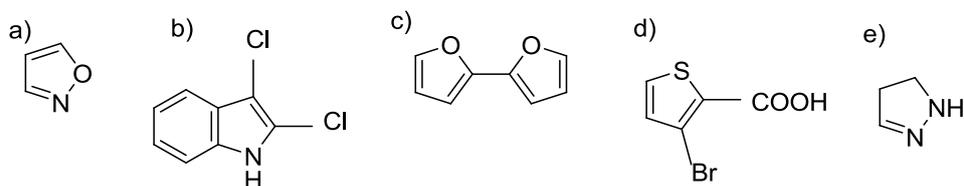


**A-7.** Напишите структурные формулы приведенных ниже гетероциклических соединений.

Укажите, какие из них являются гетероароматическими.

- бензимидазол;
- 1-фенил-2,3-диметил-5-пиразолон (*антипирин*);
- 2,5-диметил-1,3,4-тиадиазол;
- 3-пирролин;
- фурфурол.

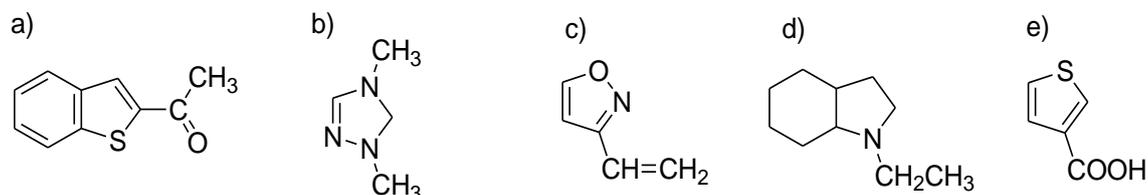
**A-8.** Назовите приведенные ниже гетероциклические соединения. Укажите, какие из них являются гетероароматическими.



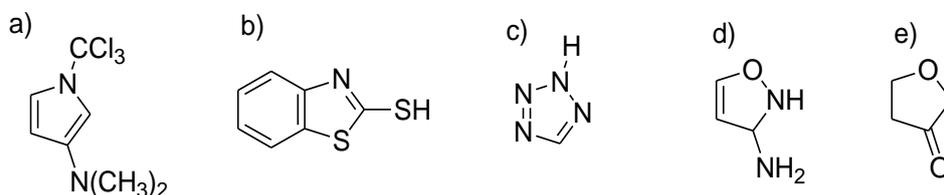
**A-9.** Напишите структурные формулы указанных ниже соединений и укажите те из них, которые являются гетероароматическими.

- индол;
- изоиндол;
- 5-формил-1,3-оксазол;
- 2,5-диметил-2,5-дигидротиофен;
- N-винил-2-пирролидон.

**A-10.** Назовите приведенные ниже соединения. Укажите, какие из них являются гетероароматическими.



**A-11.** Назовите приведенные ниже соединения. Укажите, какие из них являются гетероароматическими.



**A-12.** Напишите структурные формулы всех возможных 5-членных гетероциклических соединений, отвечающих молекулярной формуле  $C_3H_5NS$ .

Назовите их, укажите, какие из них являются гетероароматическими соединениями.

**A-13.** Напишите структурные формулы указанных ниже гетероциклических соединений.

Укажите, какие из них являются гетеро-ароматическими соединениями.

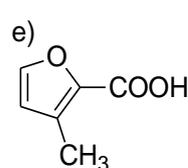
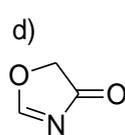
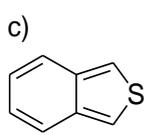
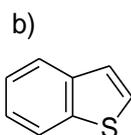
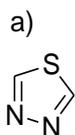
- бензотриазол;
- 1-амино-2,5-диметилпиррол;
- бензо[с]фуран;
- бензо[б]фуран;
- 1,3-оксазолидин.

**A-14.** Напишите структурные формулы указанных ниже гетероциклических соединений.

Укажите, какие из них являются гетероароматическими соединениями.

- а) индол;
- б) изоиндол;
- в) 1,3-диметил-5-пиразолон;
- г) тетрагидротиофен;
- д) 2,2,3-триметил-1,3-тиазолин.

**А-15.** Назовите приведенные ниже соединения. Укажите, какие из них являются гетероароматическими.



## Раздел Б. Способы получения

**Б-1.** Приведите не менее 4-х способов получения соединений, содержащих фурановый цикл.

**Б-2.** Предложите способы синтеза следующих гетероциклических соединений из ациклических предшественников:

- а) 3,4-диметилфуран;
- б) 2,5-диметилиндол;
- в) бензимидазол;
- г) N-фенилпиррол.

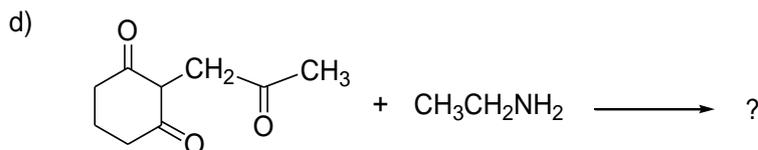
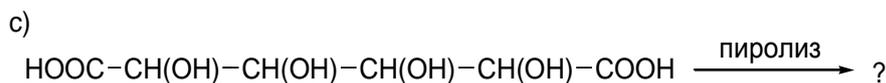
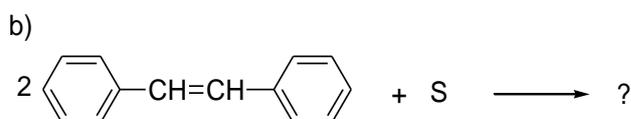
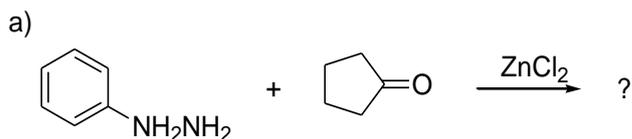
**Б-3.** Важным методом синтеза фурановых соединений является метод Фейста-Бенари, который включает в себя альдольную конденсацию  $\alpha$ -хлоркарбонильного соединения с 1,3-дикарбонильным соединением, последующее внутримолекулярное замещение атома хлора кислородом карбонильной группы и отщепление воды. Рассмотрите все стадии этого синтеза на примере взаимодействия 3-хлор-2-бутанона с ацетоуксусным эфиром.

**Б-4.** Предложите способы синтеза следующих гетероциклических соединений из ациклических предшественников:

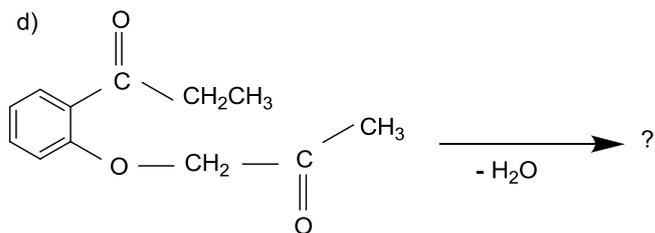
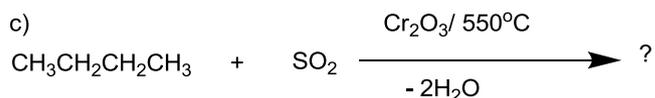
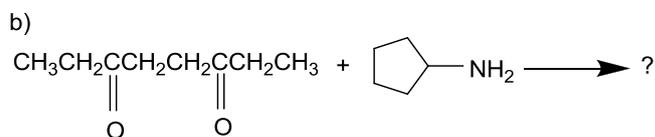
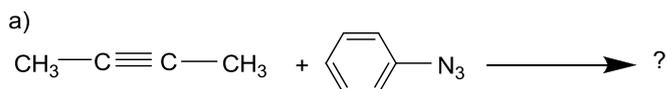
- а) 5-этилтетразол;

- б) N-фенил-1,2,3-триазол;  
 в) 2,5-дигидротиофен-1,1-диоксид;  
 г) 2,3,4,5-тетраметилфуран.

**Б-5.** Приведите структурные формулы гетероциклических соединений, которые образуются в результате следующих реакций:



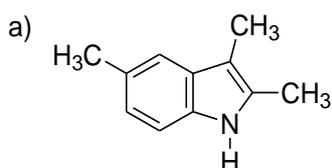
**Б-6.** Приведите структурные формулы гетероциклических соединений, которые образуются в результате следующих реакций:



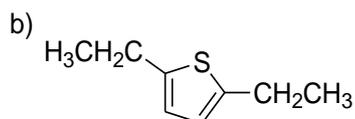
**Б-7.** Приведите не менее 4-х способов получения соединений, содержащих тиофеновый цикл.

**Б-8.** Приведите не менее 4-х способов получения соединений, содержащих пиррольный цикл.

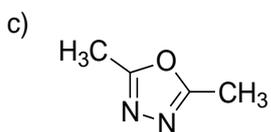
**Б-9.** Предложите способы синтеза следующих гетероциклических соединений из ациклических предшественников:



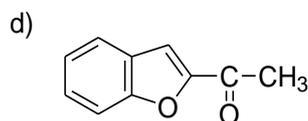
2,3,5-триметилиндол



2,5-диметилфуран

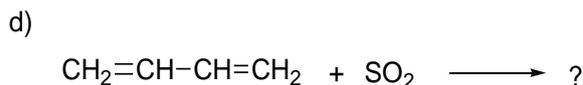
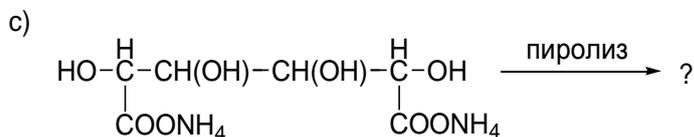
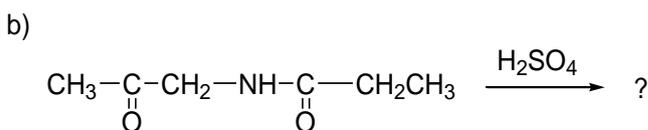
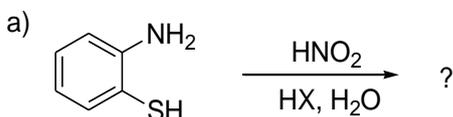


2,5-диметил-1,3,4-оксадиазол



2-ацетилбензофуран

**Б-10.** Приведите структурные формулы гетероциклических соединений, образующихся в результате следующих реакций:



**Б-11.** Для получения пирролов широко используется синтез Кнорра, заключающийся в конденсации  $\alpha$ -аминокетона с карбонильным соединением, имеющим активную метиленовую группу. Какие со-

единения получатся в синтезе Кнорра при использовании следующих компонентов:

- $\alpha$ -амино-2-бутанон + ацетоуксусный эфир;
- $\alpha$ -аминоацетоуксусный эфир + 2,4-бутандион;
- $\alpha$ -аминоацетоуксусный эфир + ацетоуксусный эфир.

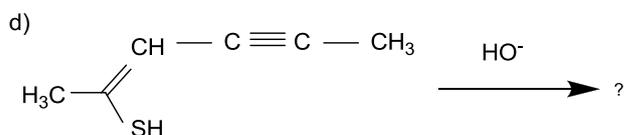
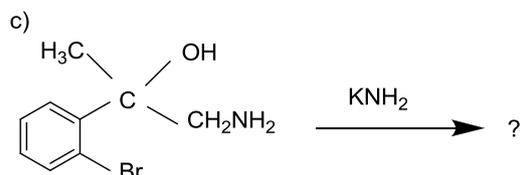
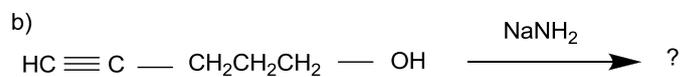
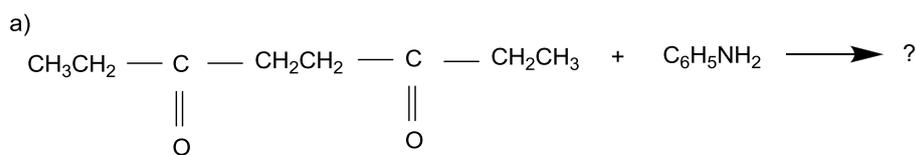
**Б-12.** Предложите схемы синтеза следующих гетероциклических соединений из подходящих ациклических предшественников:

- фуран-2-карбоновая кислота;
- 2,5-диметилиндол;
- 2-меркаптобензотиазол (*каптакс*);
- 4,5-диметил-3H-пиразол.

**Б-13.** Предложите схемы синтеза следующих гетероциклических соединений из подходящих ациклических предшественников:

- 2,5-диэтилфуран;
- 1-фенил-2,5-диметилпиррол;
- 3,4-диэтилтиофен;
- 2,3-диметилиндол;
- 1,3-дифенилизоиндол.

**Б-14.** Приведите структурные формулы гетероциклических соединений, которые образуются в результате следующих реакций:



**Б-15.** Предложите схемы синтеза следующих гетероциклических соединений из подходящих ациклических предшественников:

- а) изотиазол;
- б) 1,2,5-оксадиазол;
- в) селенофен;
- г) бензо[с]фуран.

## **Раздел В. Химические свойства и реакционная способность**

**В-1.** Напишите схемы реакций сульфирования тиофена, пиррола, 1,3-тиазола, имидазола. Укажите, какие сульфорирующие реагенты следует использовать в каждом случае. Расположите указанные выше гетероциклические соединения в порядке уменьшения их активности в реакции сульфирования (ответ аргументируйте).

**В-2.** Напишите схемы реакций нитрования пиррола, фурана, фурфурола, 3-нитропиррола, 1,3-оксазола. Укажите, какие нитрующие реагенты следует использовать в каждом случае. Расположите указанные выше гетероциклические соединения в порядке уменьшения их активности в реакции нитрования (ответ аргументируйте).

**В-3.** Напишите схемы реакций бромирования пиррола, фурана, тиофена и бензола. Укажите, какие условия реакции бромирования (реагент, растворитель, температура, катализатор) следует выбрать в каждом случае. Дайте сравнительную характеристику активности указанных соединений в реакции бромирования.

**В-4.** Напишите схемы следующих реакций:

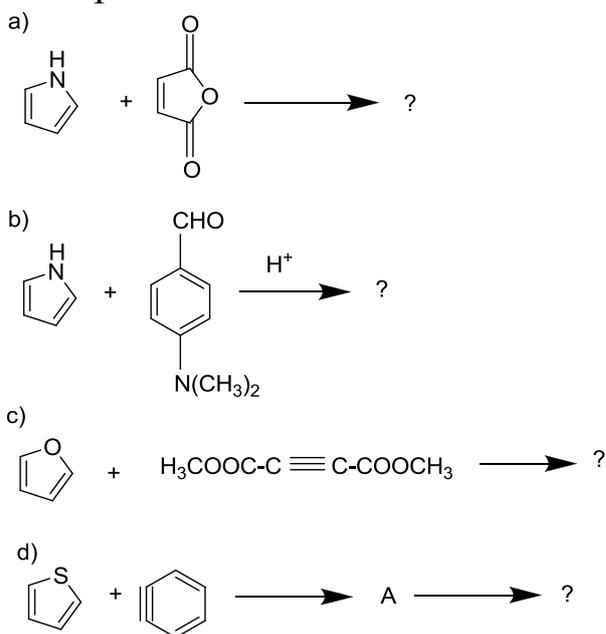
- а) нитрование пиррола;
- б) сульфирование фурана;
- в) ацетилирование тиофена;
- г) нитрование фурфурола;
- д) сульфирование 1,3-тиазола.

Укажите, действием каких реагентов и в каких условиях можно осуществить эти реакции. Приведенные выше соединения рас-

положите в порядке уменьшения активности в реакциях электрофильного замещения (ответ аргументируйте).

**В-5.** Дайте сравнительную характеристику химических свойств фурана и тиофена. Отметьте сходство и различие в химических свойствах. Иллюстрируйте свои выводы примерами конкретных реакций.

**В-6.** Напишите структурные формулы продуктов реакций, схемы которых приведены ниже.



Принимая во внимание тот факт, что приведенные реакции являются реакциями присоединения, дайте сравнительную оценку способности пиррола, фурана и тиофена вступать в реакции присоединения.

**В-7.** Напишите схемы следующих реакций:

а) превращение фурфурола под действием цианида калия в спиртовом растворе;

б) взаимодействие пиррола с ацетоном в присутствии соляной кислоты;

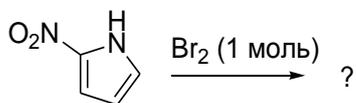
в) превращение тиофен-2-альдегида под действием раствора гидроксида натрия;

г) взаимодействие индола с формальдегидом в присутствии кислоты.

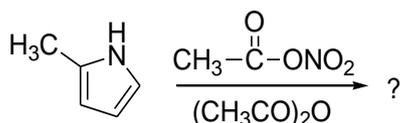
Дайте оценку влияния гетероциклического кольца (пиррольного, фуранового, тиофенового, индольного) на реакционную способность заместителя, присутствующего в кольце, в частности, сравните реакционную способность альдегидной группы в фурановом и пиррольном циклах.

**В-8.** Приведите структурные формулы соединений, которые образуются в результате следующих реакций:

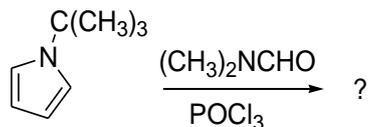
а)



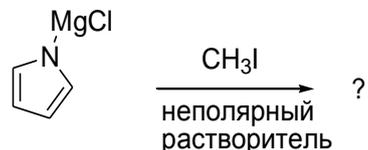
б)



в)



г)



Дайте объяснение влиянию природы и положения заместителей на ориентацию электрофильного замещения в пиррольном кольце.

**В-9.** Напишите схемы следующих реакций:

- нитрование фурана;
- сульфирование пиррола;
- сульфирование тиофена;
- бромирование 1,3-оксазола.

Укажите, действием каких реагентов и в каких условиях можно осуществить эти реакции. Дайте сравнительную оценку актив-

ности указанных гетероциклов в реакциях электрофильного замещения.

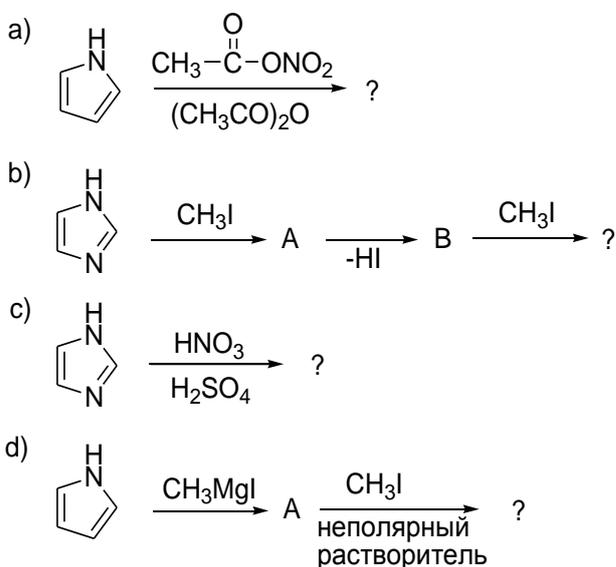
**В-10.** Напишите структурные формулы соединений, которые образуются при взаимодействии пиррола и индола со следующими реагентами: пиридин-N-сульфотриоксид, диметилформаимид в присутствии  $\text{POCl}_3$ , фенилдиазоний хлорид, смесь формальдегида и диметиламина в присутствии  $\text{HCl}$ , этилмагний хлорид.

Дайте объяснение различной ориентации электрофильного замещения в пиррольном и индольном циклах.

**В-11.** Приведите схемы реакций пиррола, пирролидина и имидазола со следующими реагентами: гидроксид калия, *n*-бутиллитий, серная кислота (при комнатной температуре), бензилхлорид.

Дайте сравнительную оценку кислотности и основности указанных гетероциклических соединений (свой ответ аргументируйте).

**В-12.** Напишите структурные формулы соединений, которые образуются в результате следующих реакций:

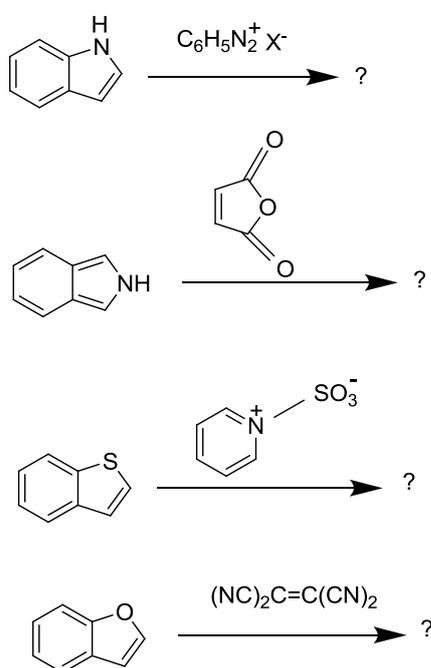


Дайте сравнительную оценку реакционной способности пиррола и имидазола.

**В-13.** Напишите структурные формулы соединений, которые образуются в результате реакций бромирования молекулярным бромом пиррола (в этаноле), фурана (в диоксане и в этаноле), тиофена (в уксусной кислоте), пиразола (в водном растворе ацетата натрия), имидазола (в хлороформе).

Дайте оценку активности указанных выше гетероциклических соединений в реакциях галогенирования.

**В-14.** Приведите структурные формулы соединений, которые образуются в результате следующих реакций:



Дайте оценку реакционной способности индола, изоиндола, бензотиофена и бензофурана применительно к реакциям электрофильного замещения и реакциям присоединения.

**В-15.** Напишите схемы реакций тиофена и 1,3-тиазола со следующими реагентами:

- концентрированная серная кислота ( $20^\circ\text{C}$ );
- диметилформамид в присутствии  $\text{POCl}_3$ ;
- надуксусная кислота;
- молекулярный бром.

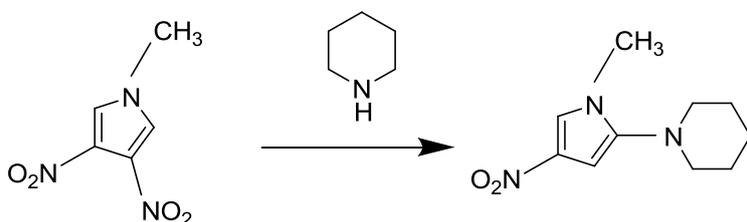
Дайте сравнительную оценку реакционной способности тиофена и 1,3-тиазола по отношению к электрофильным реагентам.

## Раздел Г. Механизмы реакций

**Г-1.** Тиофен гладко ацетируется при обработке ацетилхлоридом в присутствии  $\text{SnCl}_4$ . Рассмотрите механизм этой реакции.

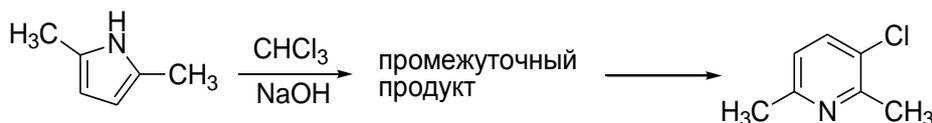
**Г-2.** При взаимодействии тиофена с ацетоном в присутствии 70 %-ной серной кислоты образуется 2,2-ди-( $\alpha$ -тиенил)пропан (выход 70 %). Приведите механизм этой реакции.

**Г-3.** Предложите механизм, который объяснял бы результат следующей реакции:

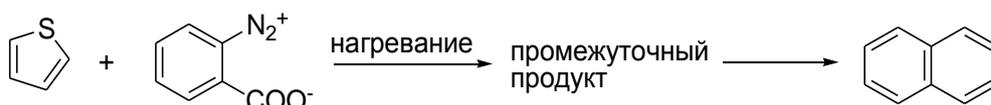


**Г-4.** При попытке формилирования 2,5-диметилпиррола по методу Реймера-Тимана (действием хлороформа и щелочи) вместо ожидаемого формилпиррола получен 3-хлор-2,6-диметилпиридин.

Предложите механизм, который объяснял бы результат данной реакции.



**Г-5.** Предложите механизм, который объяснял бы результат следующей реакции:



**Г-6.** Индол при обработке смесью формальдегида и диметиламина в присутствии кислоты подвергается аминометилированию (реакция Манниха) с образованием 3-диметиламинометильного производного, известного как алкалоид под названием *грамин*.

Рассмотрите механизм образования *граммина* из индола по реакции Манниха.

**Г-7.** При взаимодействии пиррола с формальдегидом в щелочной среде образуется 2-гидроксиметилпиррол, тогда как в кислой среде продуктом реакции является ди-(2-пиррил)метан.

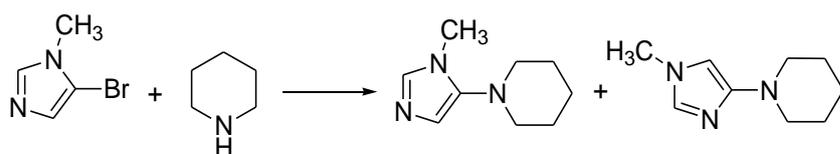


Приведите механизмы реакций пиррола с формальдегидом в щелочной и кислой среде, дайте объяснение роли щелочи и кислоты соответственно.

**Г-8.** Подобно бензальдегиду, фурфурол в спиртовом растворе под действием цианида калия вступает в бензоиновую конденсацию, образуя  $\alpha$ -окисетон, называемый фууроинном.

Приведите механизм конденсации. Укажите также, способен ли к аналогичной конденсации пиррол-2-альдегид, а если нет, то почему.

**Г-9.** Предложите механизм, который объяснил бы результат следующей реакции:



**Г-10.** Приведите механизм реакции формилирования индола по Реймеру-Тиману (действием хлороформа и щелочи).

**Г-11.** При взаимодействии с пиперидином скорость реакции нуклеофильного замещения атома брома для 2-бром-5-нитропиридина при 25°C в 150 раз больше, чем для 4-нитро-бромбензола. Рассмотрите механизм реакции и дайте объяснение наблюдаемому факту.

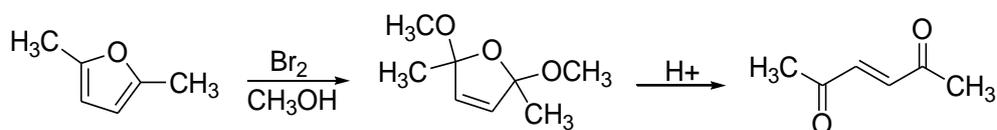
**Г-12.** 2-Метилиндол при нагревании с метилвинилкетонем образует 2-метилкарбазол. Укажите стадии этого превращения.

**Г-13.** Какие соединения образуются при обработке смеси тиофен-2-альдегида и формальдегида водным концентрированным раствором гидроксида натрия? Рассмотрите механизм их образования.

**Г-14.** Электрофильное замещение в тиофеновом кольце иногда проходит по положению 2, уже занятому заместителем. Ниже приведен пример такого процесса, протекающего внутримолекулярно. Рассмотрите его механизм и определите структуру интермедиата.



**Г-15.** Фурановый цикл может быть раскрыт с образованием непредельного 1,4-дикетона по ниже приведенной схеме:



Рассмотрите механизм каждой стадии этого процесса.

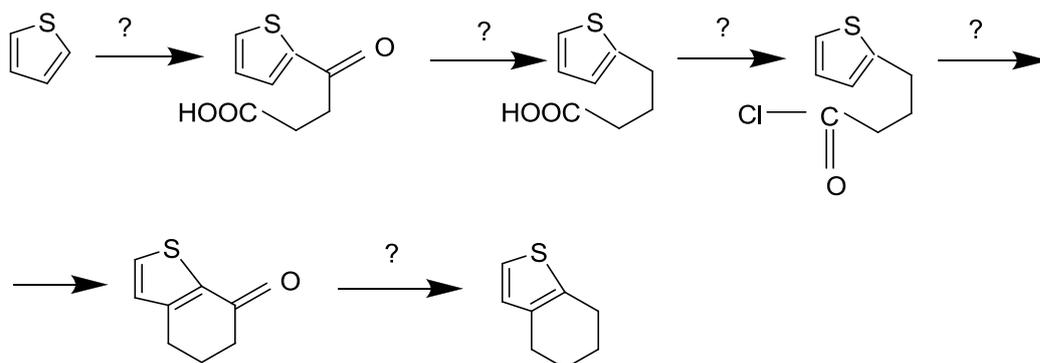
## Раздел Д. Синтезы на основе гетероциклических соединений

**Д-1.** 3-Индолилуксусная кислота является гормоном растительного мира, регулирующим рост растений. Предложите схему синтеза этой кислоты, исходя из индола.

**Д-2.** Химия тиофена близка химии бензола. В частности, как и в случае бензола, при введении заместителей в труднодоступные положения тиофенового кольца находит применение временная защита наиболее реакционных положений с помощью легко удаляемых групп. С учетом сказанного выше предложите способ получения 3-нитротиофена, исходя из тиофена.

**Д-3.** Предложите схему синтеза 2,3,4-трихлорпиррола, исходя из пиррола.

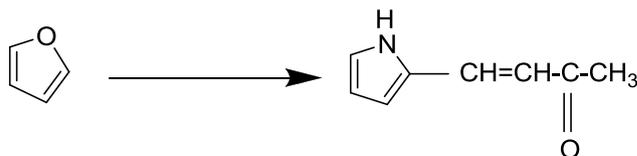
**Д-4.** Укажите реагенты и условия реакций, которые необходимо использовать в синтезе 4,5,6,7-тетрагидробензотиофена, схема которого приведена ниже.



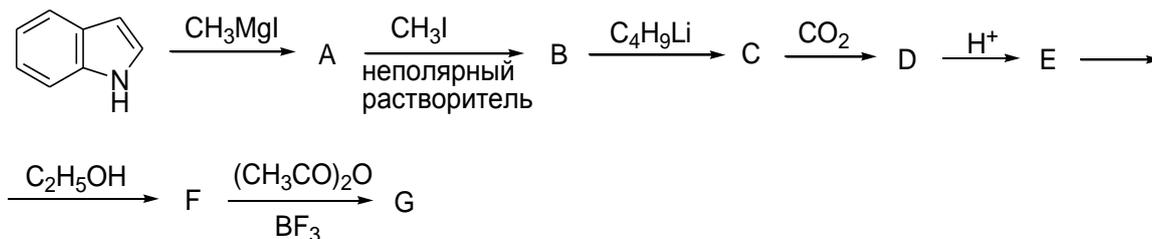
**Д-5.** Из фурана получите  $\beta$ -(2-фурил)акриловую кислоту.

**Д-6.** Из пиррола получите 2,3,4-трихлорпиррол.

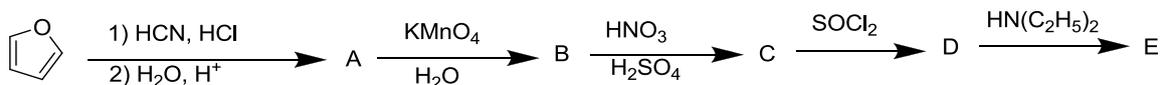
**Д-7.** Предложите путь превращения фурана в 1-(2-пиррил)-1-бутен-3-он:



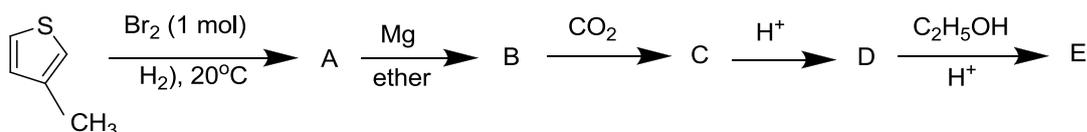
**Д-8.** Напишите структурные формулы промежуточных соединений и конечного продукта следующего синтеза:



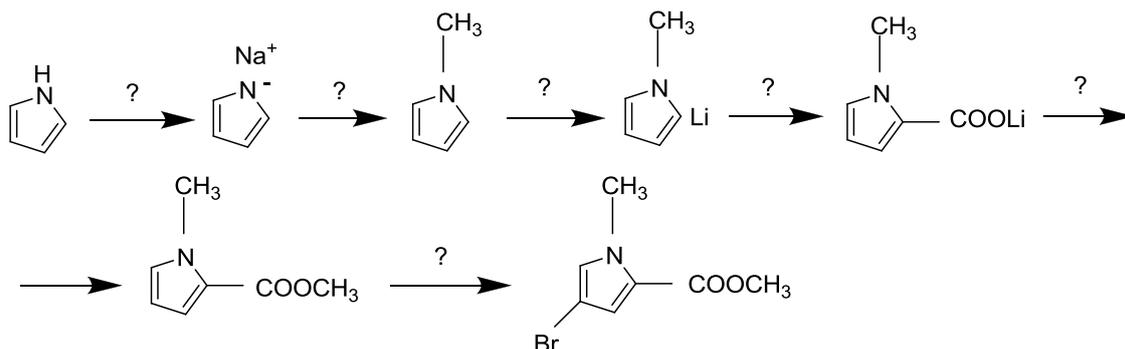
**Д-9.** Напишите структурные формулы промежуточных соединений и конечного продукта следующего синтеза:



**Д-10.** Укажите структуры промежуточных соединений и конечного продукта следующего синтеза:

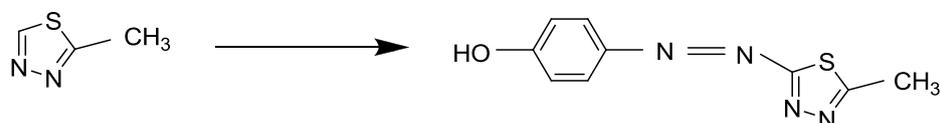


**Д-11.** Укажите реагенты и условия реакций, которые необходимы для осуществления приведенных ниже превращений:

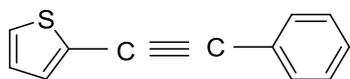


**Д-12.** Предложите путь превращения имидазола в 1-метил-2,4,5-трибромимидазол.

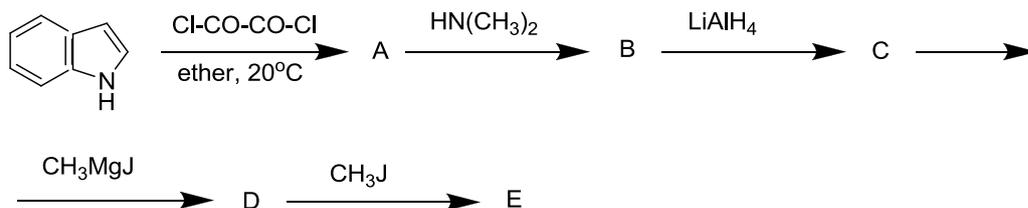
**Д-13.** Пятичленные гетероциклы с тремя гетероатомами обычно не вступают в реакции электрофильного замещения, однако при наличии в кольце электронодонорных заместителей они могут подвергаться в жестких условиях таким реакциям, как нитрование и сульфирование. С учетом сказанного предложите путь получения азокрасителя приведенной ниже структуры из 2-метил-1,3,4-тиадиазола.



**Д-14.** Предложите схему синтеза 2-(фенилэтинил)тиофена, используя в качестве исходных соединений тиофен и ацетилен. Неорганические реактивы можно брать любые.



**Д-15.** Напишите структурные формулы промежуточных соединений и конечного продукта в приведенной ниже схеме синтеза:



## Раздел Е. Установление строения соединений по их свойствам

**Е-1.** Какое строение может иметь соединение  $C_6H_6O_3$ , образующееся при нагревании фруктозы в присутствии щавелевой кислоты, если известно, что оно дает реакцию серебряного зеркала и образует оксим, а при окислении водным раствором перманганата калия превращается в дикарбоновую кислоту  $C_6H_4O_5$ , которая может быть получена также циклизацией дикарбоновой кислоты, образующейся при осторожном окислении глюкозы. Приведите схемы реакций.

**Е-2.** Соединение  $C_5H_4O_2$  (А) образует оксим, фенилгидразон, дает реакцию серебряного зеркала, при обработке бромом в диоксане образует монобромпроизводное  $C_5H_3O_2Br$  (Б).

При окислении соединения А получается карбоновая кислота  $C_5H_4O_3$  (В), которая при нагревании в запаянной трубке при 260-275 °С переходит в соединение  $C_4H_4O$  (Г), не проявляющее реакций, характерных для карбонильной группы. Определите строение соединений А - Г, приведите схемы реакций.

**Е-3.** Какое строение может иметь соединение  $C_6H_7ON$ , которое образует оксим и фенилгидразон, но не дает реакцию серебряного зеркала, а при обработке гипохлоритом натрия ( $NaOCl$ ) превраща-

ется в смесь хлороформа и натриевой соли карбоновой кислоты, имеющей формулу  $C_5H_6O_2N$ ?

Особенностью этой карбоновой кислоты является то, что она легко декарбоксилируется при нагревании, а также подвергается реакциям электрофильного замещения (сульфированию, бромированию) с элиминированием карбоксильной группы. Приведите схемы реакций.

**Е-4.** Какое строение может иметь соединение  $C_9H_{13}ON$ , которое образуется при обработке пиррола сначала уксусным ангидридом при  $150-200\text{ }^\circ\text{C}$ , затем изопропилхлоридом в присутствии хлорида алюминия?

Известно, что при окислении исследуемого соединения перманганатом калия и последующего декарбоксилирования полученной карбоновой кислоты образуется алкилпиррол, который нельзя получить алкилированием незамещенного пиррола. Приведите схемы реакций.

**Е-5.** При обработке индола формальдегидом и диметиламином при  $0\text{ }^\circ\text{C}$  образуется соединение  $C_{11}H_{14}N_2$  (**А**), которое не способно к взаимодействию с такими реагентами, как амид натрия и метилмагниййодид.

При нагревании соединение **А** перегруппировывается в соединение **Б**, имеющее такую же молекулярную формулу  $C_{11}H_{14}N_2$ , но реагирующее с амидом натрия и метилмагниййодидом. Определите строение соединений **А** и **Б**, приведите схемы реакций.

**Е-6.** Соединение  $C_6H_6OS$  (**А**) образует оксим и фенилгидразон, но не дает реакцию серебряного зеркала, при окислении холодным щелочным раствором перманганата калия превращается в соединение  $C_5H_4O_2S$  (**Б**), реагирующее с раствором соды с выделением  $CO_2$ . Соединение **Б** может быть получено также путем последовательной обработки тиофена бутиллитием, диоксидом углерода и соляной кислотой. Установите строение соединений **А** и **Б**, приведите схемы реакций.

**Е-7.** Соединение  $C_5H_4O_3$  (**А**) реагирует с карбонатом натрия с выделением  $CO_2$ , при обработке бромом (1 моль) дает бромпроизводное  $C_5H_3O_3Br$  (**Б**), а при нагревании в запаянной трубке ( $260-275^\circ C$ ) превращается в вещество состава  $C_4H_4O$  (**В**). Сосновая лучинка, смоченная соляной кислотой, окрашивается веществом **В** в интенсивный зеленый цвет.

Какое строение могут иметь соединения **А**, **Б** и **В**, если известно также, что соединение **А** образуется при сухой перегонке слизиевой кислоты? Приведите схемы реакций.

**Е-8.** Соединение  $C_5H_3O_2Cl$  (**А**) под действием реактива Толленса и последующем подкислении превращается в соединение  $C_5H_3O_3Cl$  (**Б**), которое, отщепляя при нагревании диоксид углерода, переходит в 2-хлорфуран.

Предложите структурные формулы соединений **А** и **Б**, принимая во внимание тот факт, что соединение **А** может быть получено, исходя из альдопентозы. Приведите схемы реакций.

**Е-9.** Какое строение может иметь соединение  $C_7H_6O_2$ , обладающее запахом корицы и применяемое в парфюмерии, если известно, что оно образует оксим и фенилгидразон, дает реакцию серебряного зеркала, при каталитическом гидрировании над никелем Ренея поглощает 4 моля водорода, образуя вещество состава  $C_7H_{14}O_2$ , которое в более жестких условиях гидрирования способно присоединять еще 1 моль водорода с образованием 1,7-гептандиола? Напишите схемы реакций.

**Е-10.** Соединение  $C_5H_7N$  (**А**) практически лишено как основных, так и кислотных свойств, например, не реагирует с метилмагниийодидом. При нагревании выше  $100^\circ C$  соединение **А** превращается в соединение **Б**, имеющее ту же молекулярную формулу  $C_5H_7N$ , практически лишенное основных свойств, но проявляющее свойства слабой кислоты: реагирует с метилмагниийодидом. При каталитическом гидрировании соединения **А** и **Б** поглощают по 2 моля водорода, переходя в тетрагидропроизводные, которые являются сильными основаниями. Предложите наиболее вероятную структуру соединений **А** и **Б**, приведите схемы реакций.

**Е-11.** Соединение  $C_5H_5O_2N$  (**А**) реагирует с раствором карбоната натрия с выделением диоксида углерода и образованием соли **Б**, а при нагревании в твердом виде до температуры  $190^\circ C$  отщепляет диоксид углерода, переходя в соединение  $C_4H_5N$  (**В**).

Как соединение **А**, так и соединение **В** способны вступать в реакцию азосочетания с фенилдиазонийхлоридом. При этом из обоих соединений образуется один и тот же азокраситель, имеющий молекулярную формулу  $C_{10}H_9N_3$  (**Г**). Определите строение соединений **А - Г**, приведите схемы реакций.

**Е-12.** Определите строение соединения  $C_5H_7N$  (**А**), которое практически лишено основности и является очень слабой кислотой, способной взаимодействовать лишь с таким сильным основанием, как бутиллитий, с которым дает литиевое производное (**Б**). Последнее при обработке диоксидом углерода и последующем подкислении превращается в карбоновую кислоту  $C_6H_7O_2N$  (**В**).

Соединение **А** легко подвергается реакциям электрофильного замещения (нитрованию, сульфированию, галогенированию, ацилированию), например, под действием брома в этаноле бромруется на холоду с образованием тетрабромпроизводного (**Г**). При каталитическом гидрировании соединение **А** дает тетрагидропроизводное  $C_5H_{11}N$  (**Д**), которое является сильным основанием. Приведите структурные формулы соединений **Б, В, Г** и **Д**, напишите схемы реакций.

**Е-13.** Определите структуру изомерных карбоновых кислот, которые получают из 3-метилтиофена в следующих условиях:

- 1) обработка бутиллитием, затем  $CO_2$ , затем подкисление;
- 2) обработка бромом (1 моль), затем магнием в эфире, затем  $CO_2$  и, наконец, соляной кислотой.

Приведите свои соображения относительно факторов, определяющих место вхождения карбоксильной группы в каждом случае.

**Е-14.** Предложите структуру для изомерных бромимидазолов (**А** и **Б**) на основании следующих данных:

– бромимидазол **A** содержит подвижный атом брома, который легко замещается нуклеофильными реагентами, тогда как атом брома в бромимидазоле **B** замещается с трудом;

– в реакции с пиперидином бромимидазол **A** дает только одно пиперидиновое производное, тогда как бромимидазол **B** дает смесь двух изомерных пиперидиновых производных;

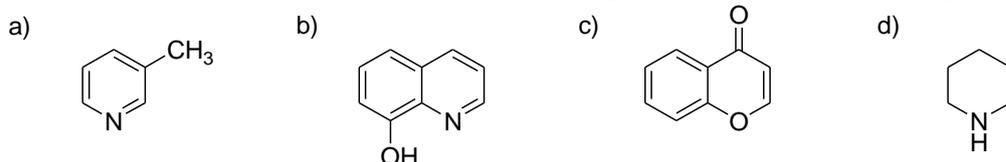
– каждый из бромимидазолов (**A** и **B**) может быть превращен в соответствующую имидазолкарбоновую кислоту путем обработки магнием в эфире, затем диоксидом углерода и наконец, соляной кислотой. Приведите схемы реакций.

**E-15.** Предложите структурную формулу для соединения  $C_{11}H_{11}N$  (**A**), полученного путем следующего синтеза: пиррол обработали метилмагний-йодидом, затем иодметаном, затем бутиллитием и, наконец, бромбензолом в присутствии соли палладия как катализатора. Как и пиррол, соединение **A** практически лишено основности и относительно легко подвергается электрофильному замещению (сульфируется, нитруется, галогенируется), в частности, под действием брома в этаноле при обычной температуре дает трибромпроизводное. Приведите схемы реакций.

## ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

### Раздел А. Структура, изомерия, номенклатура

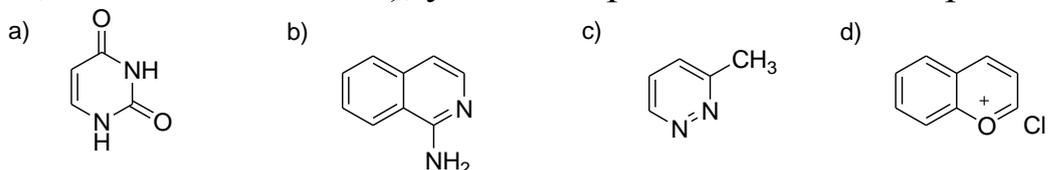
**А-1.** Приведите названия гетероциклов (систематические и тривиальные, если они имеются), укажите ароматические гетероциклы.



**А-2.** Напишите структуры гетероциклических соединений, укажите среди них ароматические гетероциклы.

- а) 2-метилпиридин (*α-николин*)  
 б) 4-бензопирон (*хромон*)  
 в) 2,3-дигидроксипиримидин (*урацил*)  
 г) N-метилакридиний-иодид

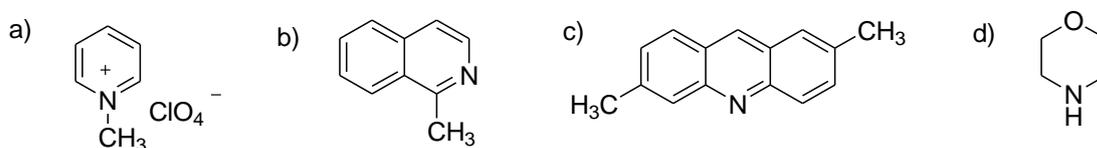
**А-3.** Приведите названия гетероциклов (систематические и тривиальные, если они имеются), укажите ароматические гетероциклы.



**А-4.** Напишите структуры гетероциклических соединений, укажите среди них ароматические гетероциклы.

- а)  $\alpha$ -пирон  
 б) 3,5,7,3',4'-пентаоксифлавоон (*кверцетин*)  
 в) 2,4,6-триметилпиридин (*коллидин*)  
 г) 2,4-дигидрокси-5-метилпиримидин (*тимин*)

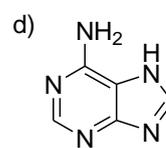
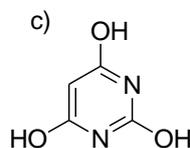
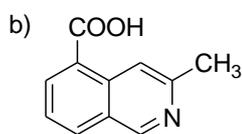
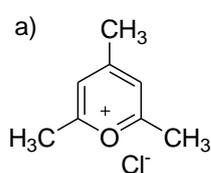
**А-5.** Приведите названия гетероциклов (систематические и тривиальные, если они имеются), укажите ароматические гетероциклы.



**А-6.** Напишите структурные формулы приведенных гетероциклических соединений, дайте им названия по систематической номенклатуре:

- а) пурин;
- б) морфолин;
- в) пиперазин;
- г) никотиновая кислота.

**А-7.** Приведите названия гетероциклов (систематические и тривиальные, если они имеются), укажите среди них ароматические гетероциклы.



**А-8.** Напишите структурные формулы приведенных гетероциклических соединений, укажите среди них ароматические гетероциклы:

- а)  $\gamma$ -пиран;
- б) 2-винилпиридин;
- в) бензо-2-пирон (*кумарин*);
- г) 2-метилхинолин (*хинальдин-2*).

**А-9.** Напишите структурные формулы изомерных шестичленных гетероциклов состава  $C_6H_6N_2$  приведите их систематические и тривиальные (если они имеются) названия.

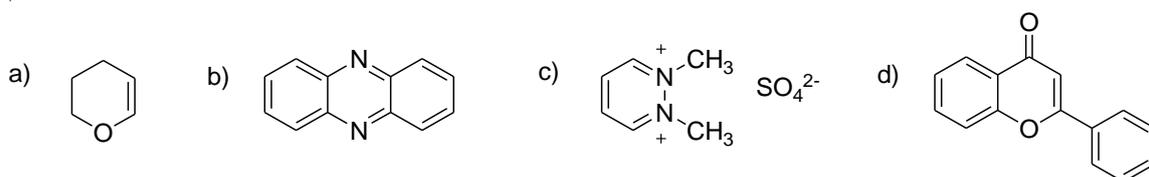
**А-10.** Напишите структурные формулы приведенных гетероциклических соединений, укажите среди них ароматические гетероциклы.

- а) 1-аминоизохинолин;
- б) 1,2-дiazин (*пиридазин*);
- в) бензопирон-4 (*хромон*);
- г) 2-амино-6-оксипурин (*гуанин*).

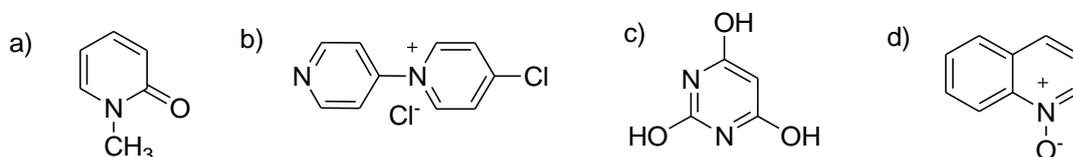
**A-11.** Напишите структурные формулы приведенных гетероциклических соединений, укажите среди них ароматические гетероциклы.

- а) пиридиний-гидросульфат;
- б) дибензо-γ-пиран (*ксантен*);
- в) 2,3-пиридиндикарбоновая кислота (*хинолиновая кислота*);
- г) N-метилхинолиний-иодид.

**A-12.** Приведите названия гетероциклов (систематические и тривиальные, если они имеются), укажите среди них ароматические гетероциклы.



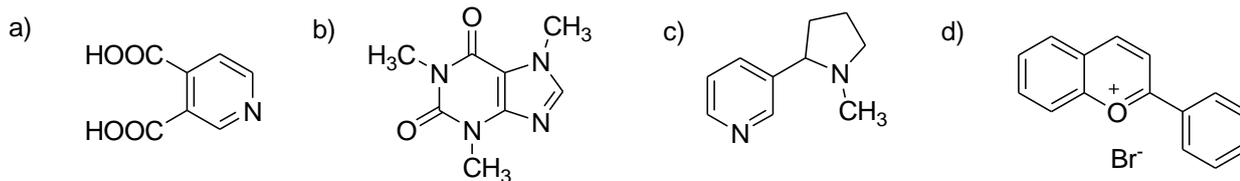
**A-13.** Приведите названия гетероциклов (систематические и тривиальные, если они имеются), укажите среди них ароматические гетероциклы.



**A-14.** Напишите структурные формулы приведенных гетероциклических соединений, укажите среди них ароматические гетероциклы.

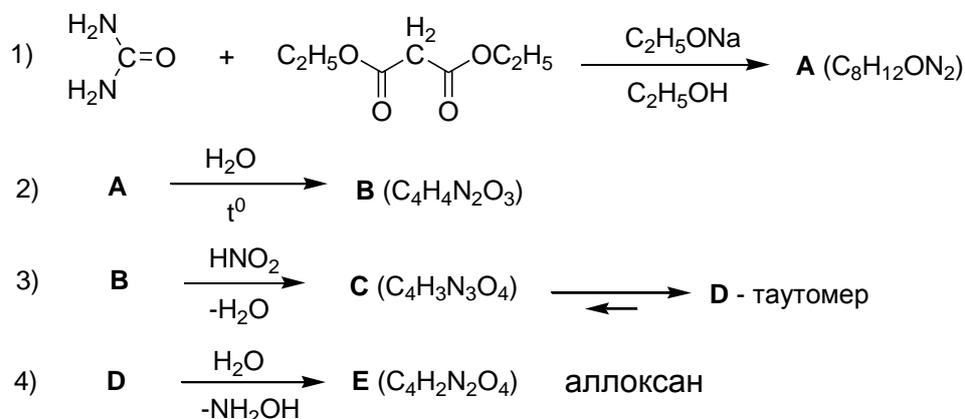
- а) 2,4,6-триоксипиримидин (*барбитуровая кислота*);
- б) 2,6,8-триоксипурин (*мочевая кислота*);
- в) 2-пропилпиперидин (*кониин*);
- г) дибензо-γ-пиран (*ксантен*);

**A-15.** Приведите названия гетероциклов (систематические и тривиальные, если они имеются), укажите среди них ароматические гетероциклы.



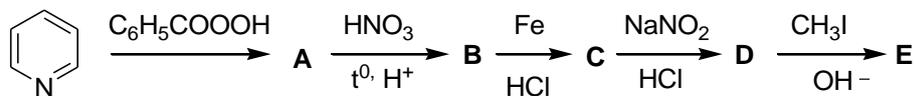
## Раздел Б. Способы получения и химические свойства

**Б-1.** а) Аллоксан – краситель пиридинового ряда – получают путем следующих превращений:

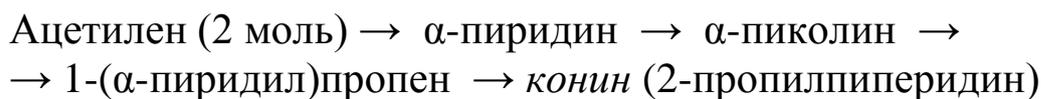


Аллоксан образует бесцветный гидрат под действием воды. Представьте его структуру.

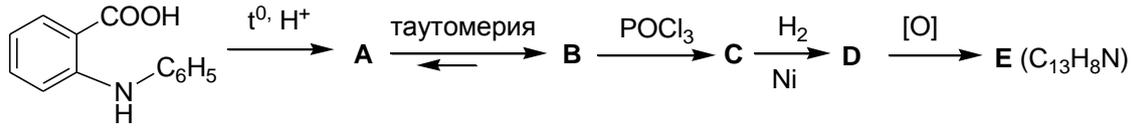
б) Выполните схему превращений, назовите полученные соединения.



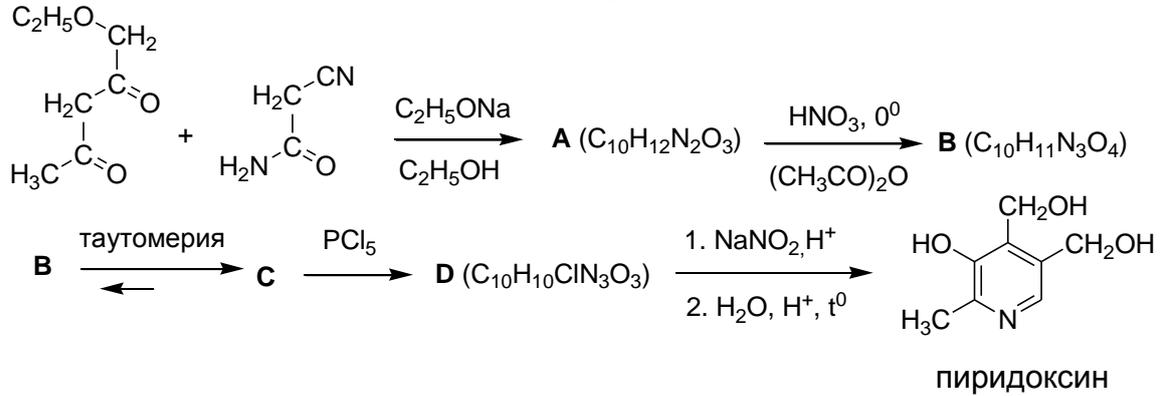
**Б-2.** а) Проставьте недостающие реагенты и условия реакций в схеме синтеза алкалоида пиридинового ряда – *кониина*.



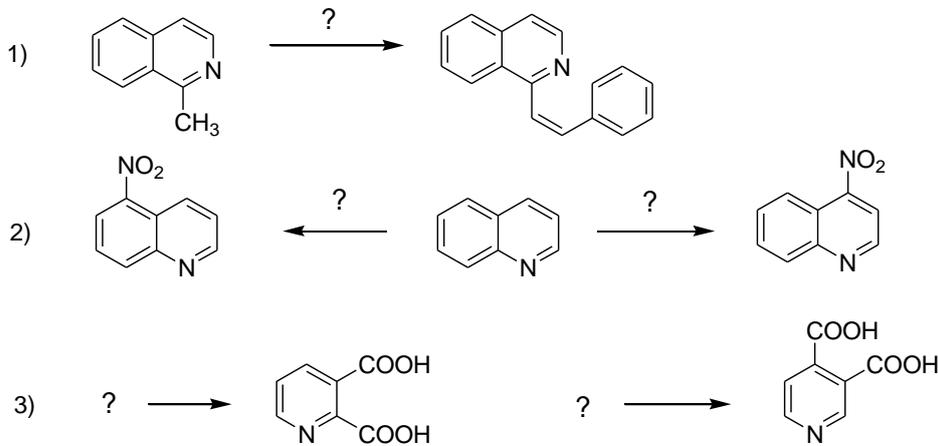
б) Выполните схему превращений, назовите полученные соединения.



**Б-3.** а) *Пиридоксин* – производное пиридина, известное в медицине как *витамин В<sub>6</sub>*. Воспроизведите схему синтеза этого соединения.

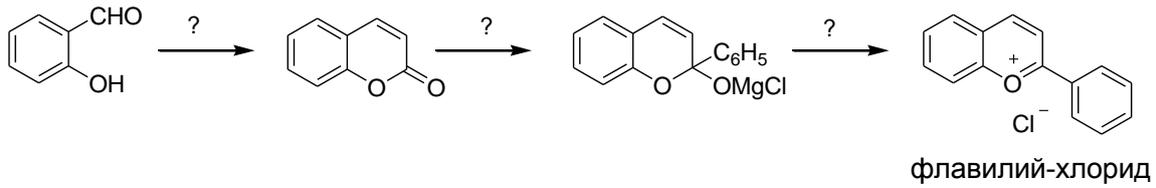


б) Проставьте недостающие реагенты (или субстраты) в следующих схемах реакций:

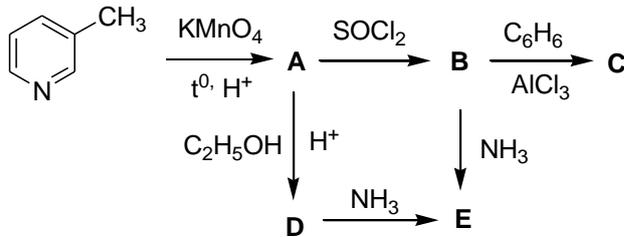


**Б-4.** а) Красная и синяя окраска многих цветов и фруктов обусловлена наличием в них *антоцианинов*, гликозидов пирилеиновых солей. Начальным членом ряда этих солей является *хлорид флавилия*, который можно синтезировать по схеме приведенной ниже.

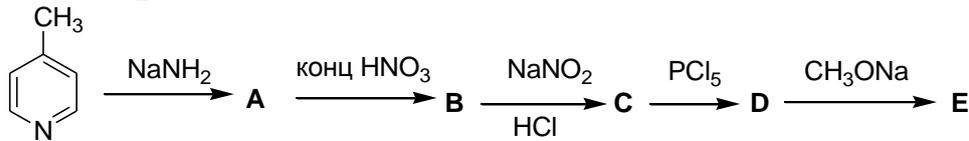
Проставьте недостающие реагенты в схеме превращений, ведущей к образованию соли флавилия. Обладает ли конечный продукт ароматичностью?



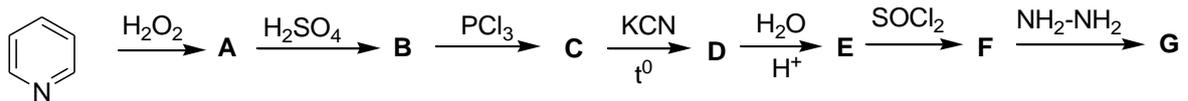
б) Выполните схему превращений, назовите полученные соединения.



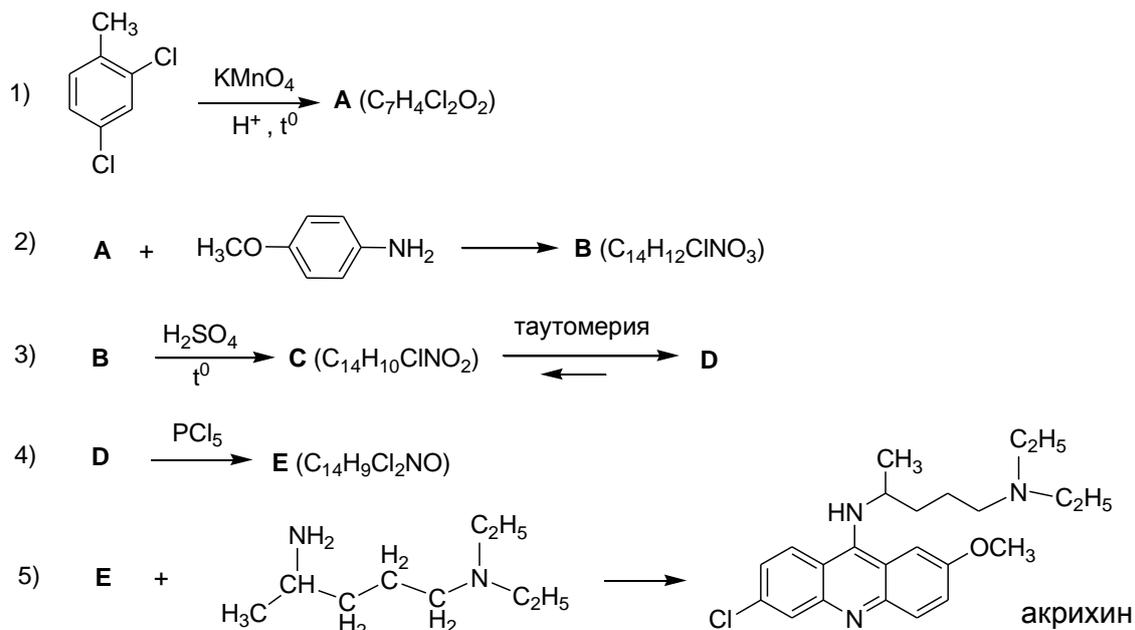
**Б-5.** а) Выполните схему превращений ведущих к 2-метокси-4-метил-6-нитропиридину – промежуточному соединению для получения *порфобилиногена* – жизненно важного вещества, участвующего в процессе основного метаболизма.



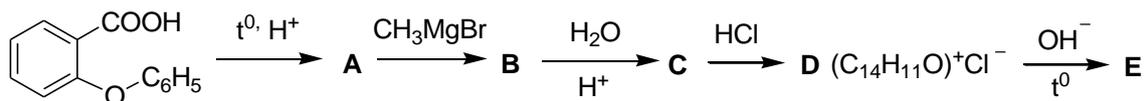
б) Выполните схему превращений, назовите полученные соединения.



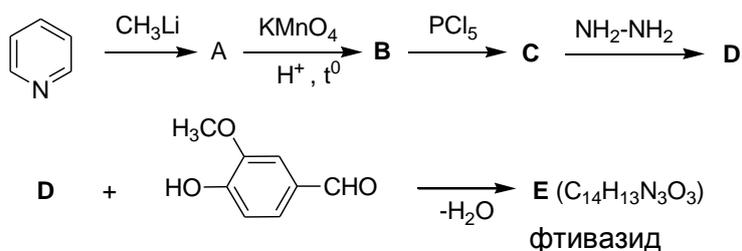
**Б-6.** а) Выполните схему превращений, позволяющую получить известный антималярийный препарат *акрихин*.



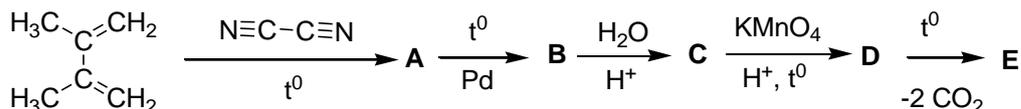
б) Выполните схему превращений, назовите полученные соединения **A – E**.



**Б-7.** а) Выполните схему синтеза противотуберкулезного препарата *фтивазида* из пиридина.



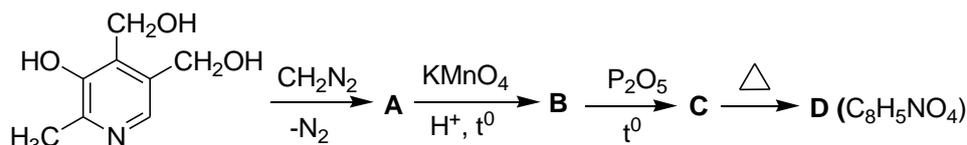
б) Выполните схему превращений, назовите полученные соединения.



**Б-8.** а) Проставьте недостающие реагенты в схеме получения известного снотворного препарата - *веронала* (натриевой соли 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты).

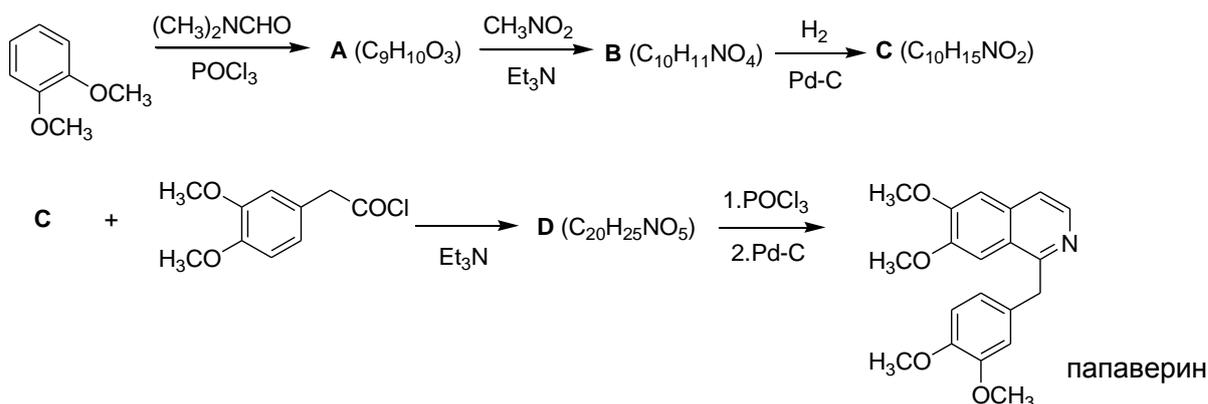
Малоновый эфир  $\rightarrow$  Na-малоновый эфир  $\rightarrow$  Этилмалоновый эфир  
 $\rightarrow$  Na-этилмалоновый эфир  $\rightarrow$  Диэтилмалоновый эфир  $\rightarrow$   
 $\rightarrow$  5,5-диэтилбарбитуровая кислота  $\rightarrow$  Веронал

б) При установлении структуры одного из витаминов группы В – *пиридоксола* были проделаны следующие превращения:



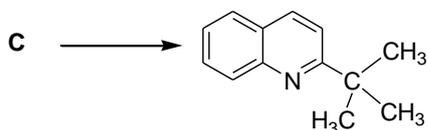
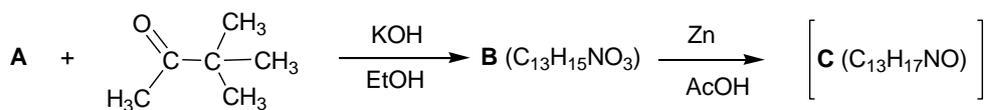
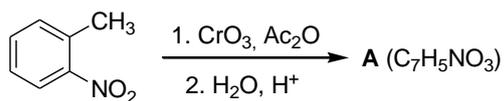
Приведите структуры соединений **A – D**.

**Б-9.** а) Выполните схему превращений, позволяющую получить алкалоид ряда изохинолина *папаверин*.



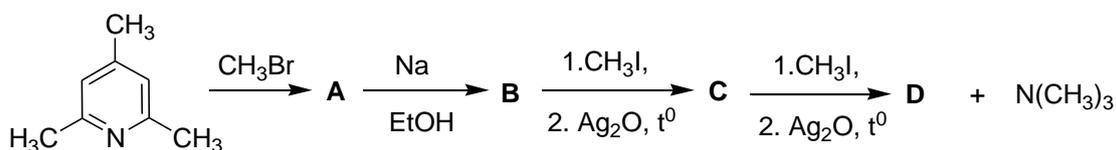
б) При нагревании анилина со смесью ацетона и формальдегида в присутствии кислоты образуются три продукта. Напишите их структурные формулы и назовите их. Как называется эта реакция?

**Б-10.** а) Выполните схему синтеза замещенного хинолина по предложенной ниже схеме (метод *Фридендера*), назовите конечный продукт.

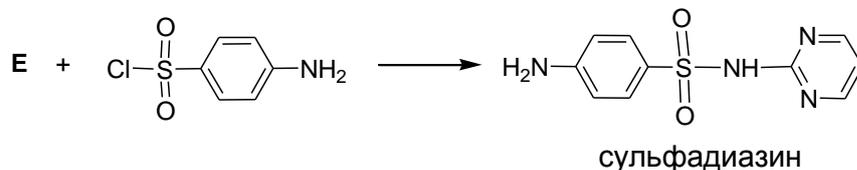
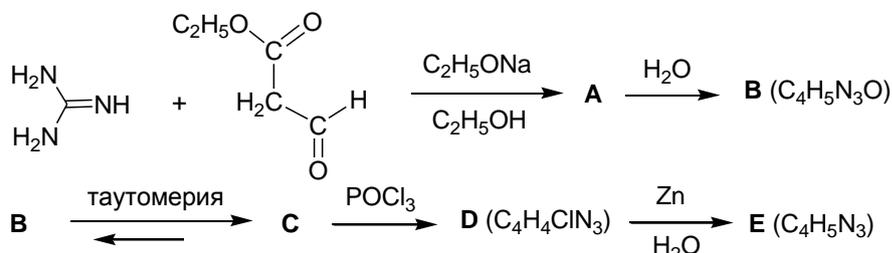


Промежуточный продукт **C** практически сразу же в условиях реакции подвергается циклизации.

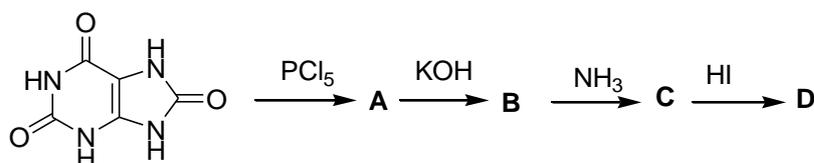
б) Выполните схему превращений, укажите структуры соединений **A – D**.



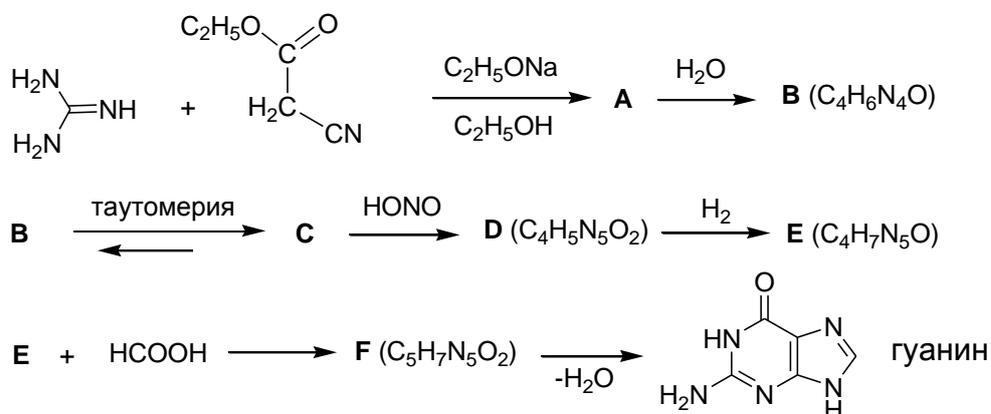
**Б-11.** а) Выполните схему синтеза 2-аминопиридина, использующегося для синтеза известного сульфамидного препарата - *сульфадиазина*.



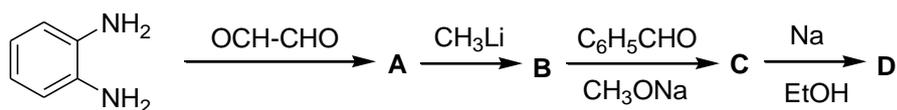
б) Выполните схему превращений, назовите исходное и конечное соединения:



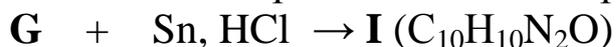
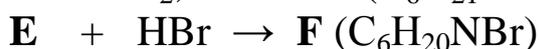
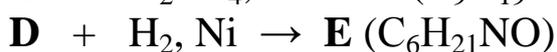
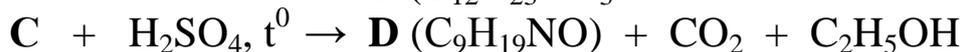
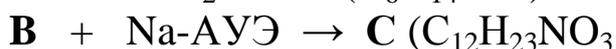
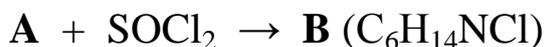
**Б-12.** а) Выполните схему синтеза важнейшего производного пурина – *гуанина*, входящего в состав нуклеиновых кислот.



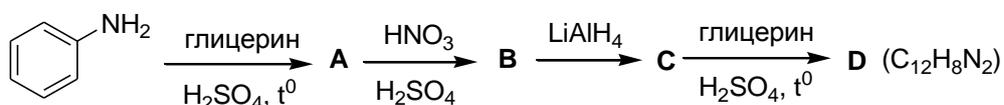
б) Выполните схему превращений, назовите исходное и конечное соединения:



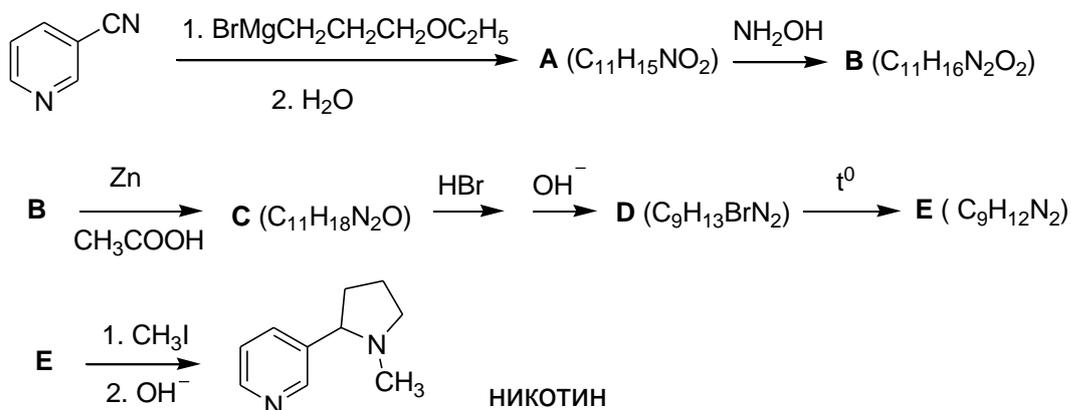
**Б-13.** а) Выполните схему превращений, позволяющую получить известный антималярийный препарат *плазмохин*.



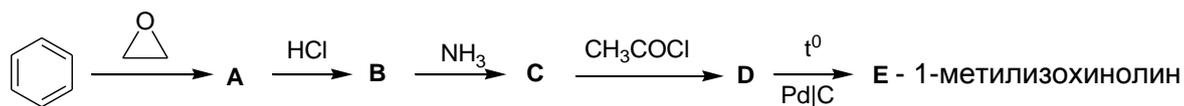
б) Выполните схему превращений, позволяющую получать производные фенантразолина, представьте последовательность всех стадий первой реакции.



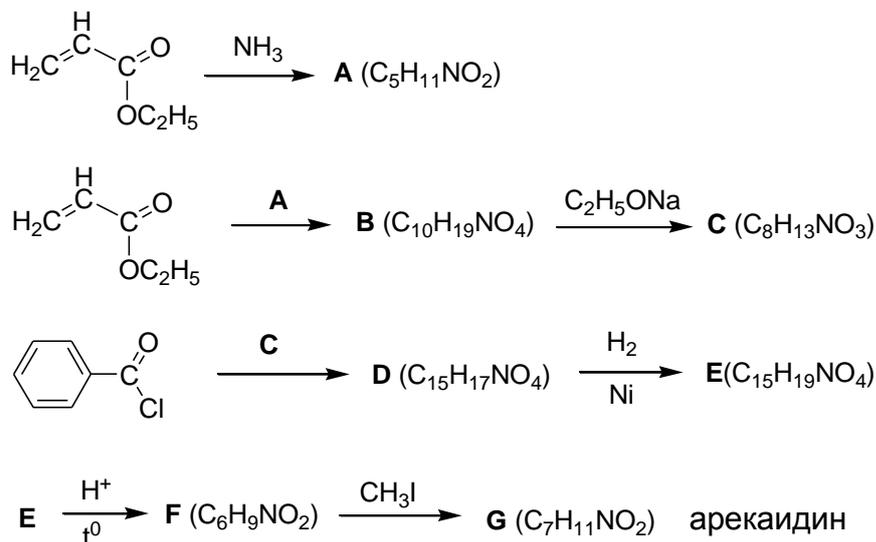
**Б-14.** а) Выполните схему превращений, позволяющую получить известный алкалоид табака *никотин*.



б) Выполните схему превращений, позволяющую получать производные изохинолина.

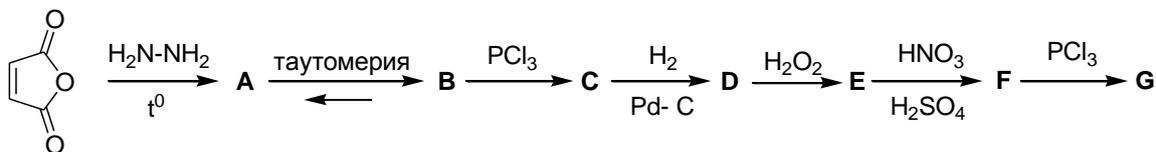


**Б-15.** а) *Арекаидин* – алкалоид орехов бетеля, может быть получен по следующей схеме:



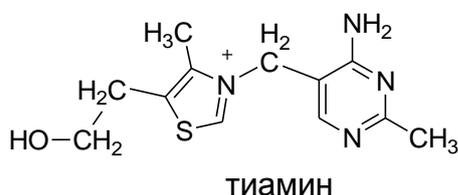
Напишите структуры всех промежуточных продуктов, укажите, на каких стадиях реализуется *реакция Михаэля*.

б) Выполните схему превращений, назовите полученные соединения:

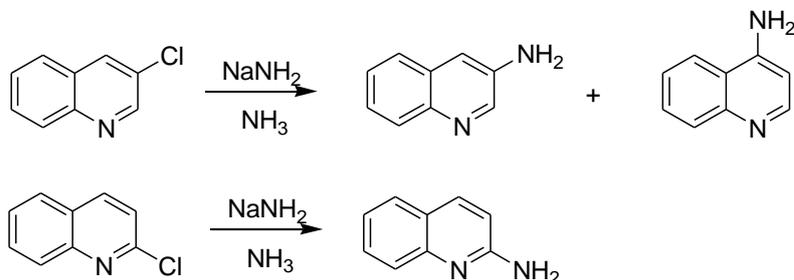


## Раздел В. Структура и реакционная способность

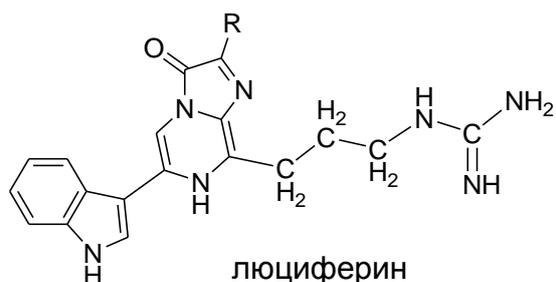
**В-1.** а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле *тиамина* (витамина В<sub>1</sub>), аргументируйте свой ответ.



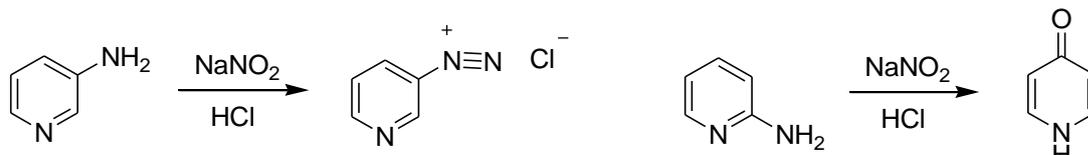
б) Объясните различное поведение соединений в следующих реакциях:



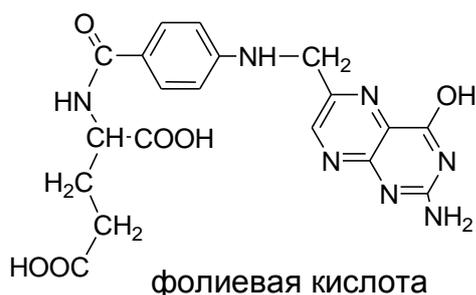
**В-2.** а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле *люциферина*, гетероциклического соединения, обладающего хемолуминесценцией. Аргументируйте свой ответ.



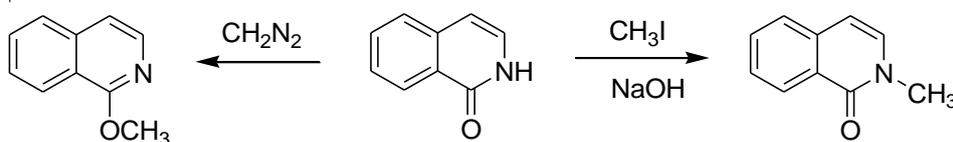
б) Объясните различное поведение соединений в следующих реакциях:



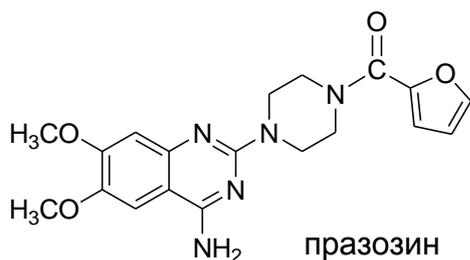
**В-3.** а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле *фолиевой кислоты*, аргументируйте свой ответ.



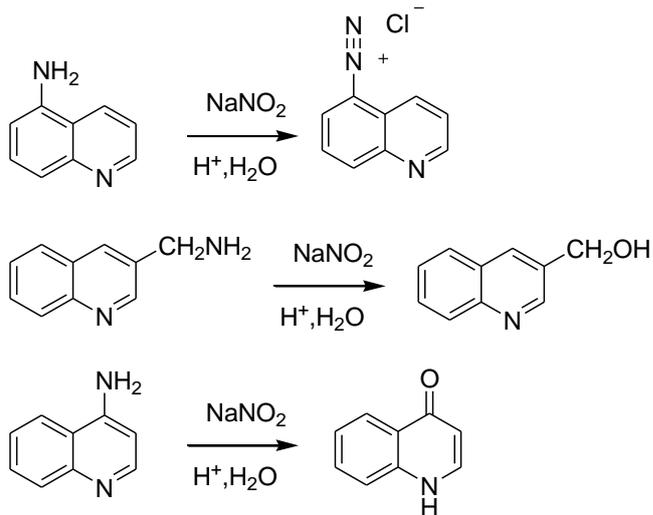
б) Объясните различное поведение соединений в следующих реакциях:



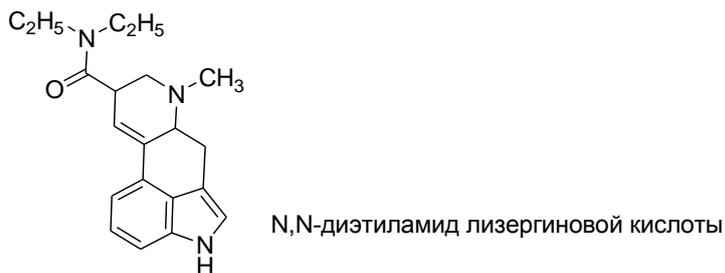
**В-4.** а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле антибиотика *празозина*, аргументируйте свой ответ.



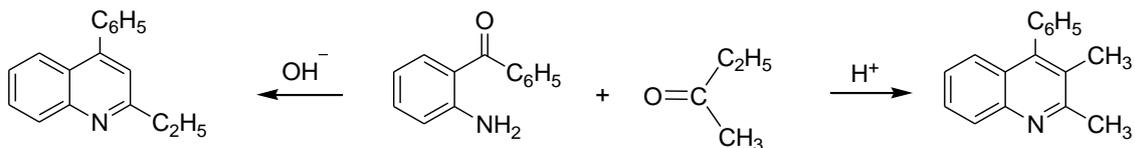
б) Объясните различное поведение соединений в следующих реакциях:



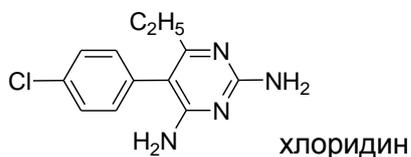
**В-5.** а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле замещенного амида *лизергиновой кислоты* (ЛСД), аргументируйте свой ответ.



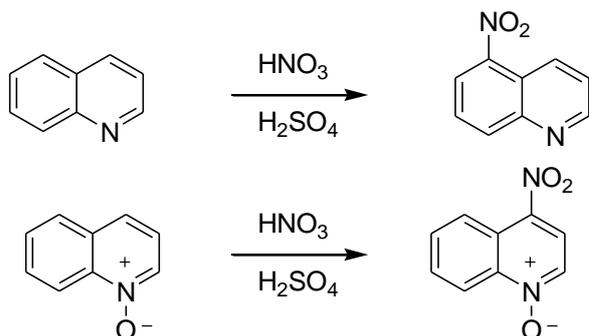
б) Объясните различное поведение соединений в следующих реакциях:



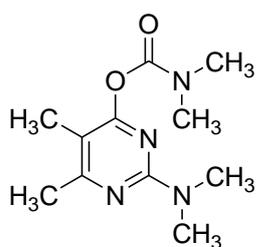
**В-6.** а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле *хлоридина* – эффективного антималярийного препарата. Аргументируйте свой ответ.



б) Объясните различное поведение соединений в следующих реакциях:

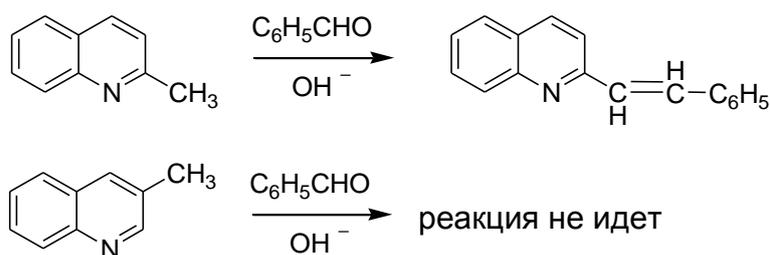


**В-7.** а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле *пиримикарба* – эффективного инсектицида. Аргументируйте свой ответ.

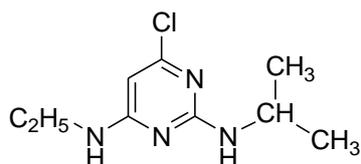


пиримикарб

б) Объясните различное поведение соединений в следующих реакциях:



**В-8.** а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле *атразина* – эффективного гербицида.

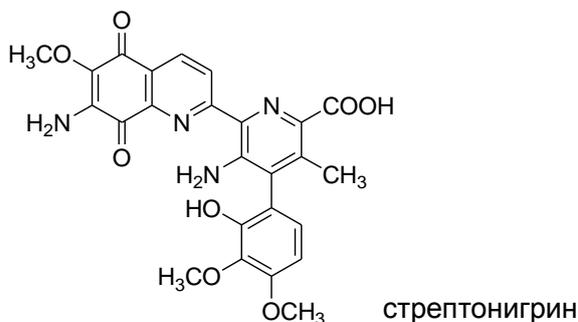


атразин

б) Расположите по убыванию реакционной способности в реакциях электрофильного замещения следующие соединения:

а) хинолин; б) бензол; в) пиридин; г) пиридазин; е) пиримидин  
Аргументируйте свой ответ.

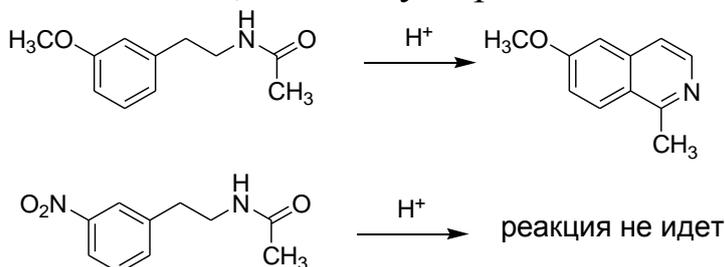
**В-9.** а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле антибиотика – *стрептонигрина*. Аргументируйте свой ответ.



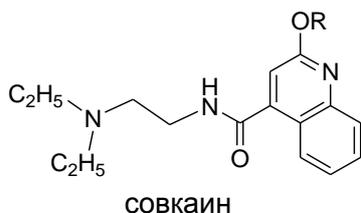
стрептонигрин

б) Синтез изохинолина по *Бшлеру-Напиральскому* из  $\beta$ -арилэтиламинов включает в себя ацилирование исходного амина с последующей циклизацией.

Объясните различное поведение ацилированных аминов на последней стадии, используя представления о механизме реакции.



**В-10.** а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле анестетика – *совкаина*. Аргументируйте свой ответ.

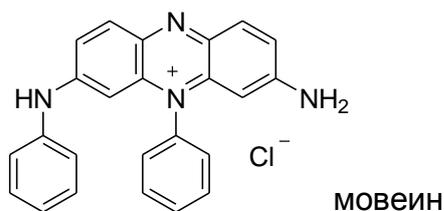


совкаин

б) Объясните различное поведение соединений в следующих реакциях:

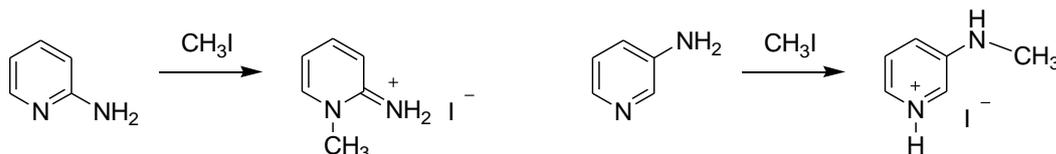


**В-11.** а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле красителя – *мовеина*. Аргументируйте свой ответ.

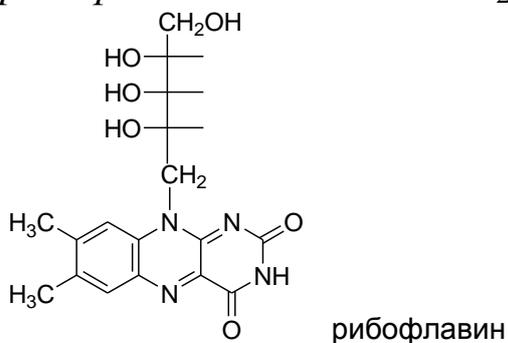


мовеин

б) Объясните различное поведение соединений в следующих реакциях:



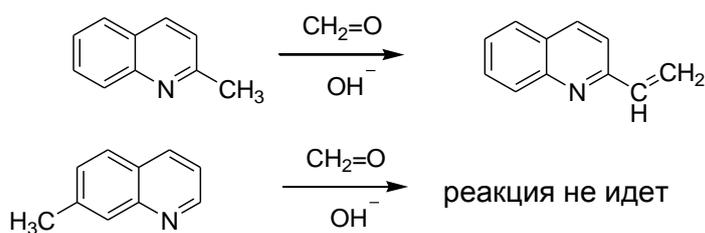
**В-12.** а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле *рибофлавина* – витамина В<sub>2</sub>. Аргументируйте свой ответ.



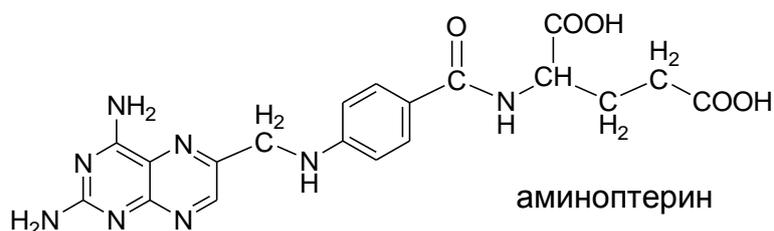
рибофлавин

б) Объясните различное поведение соединений в следующих

реакциях:

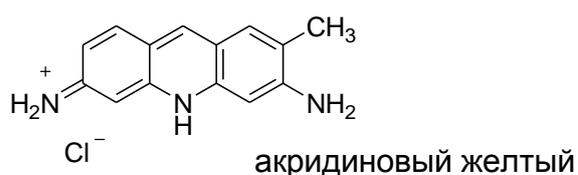


**В-13.** а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле *аминоптерина* – антиканцерогенного препарата. Аргументируйте свой ответ.

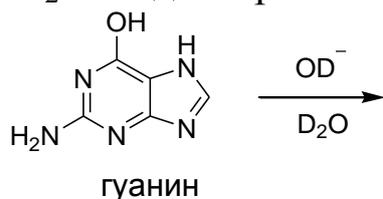


б) Пиридин-N-оксид легко вступает в реакции как электрофильного, так и нуклеофильного замещения по положениям 2,4,6. Объясните этот факт (используйте резонансные структуры).

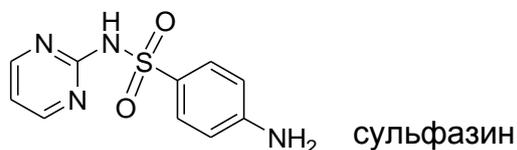
**В-14.** а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле красителя – *акридинового желтого*. Аргументируйте свой ответ.



б) Какие протоны гуанина будут обмениваться при действии  $\text{OD}^- / \text{D}_2\text{O}$  на дейтерий?



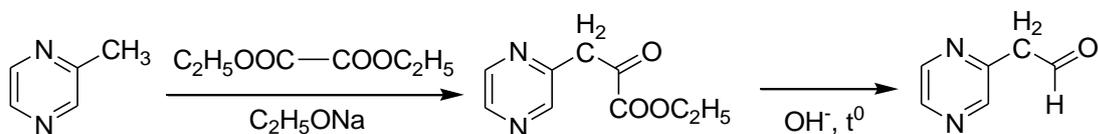
**В-15.** а) Расположите по убыванию основности атомы азота в молекуле *сульфазина* – антибактериального препарата. Аргументируйте свой ответ.



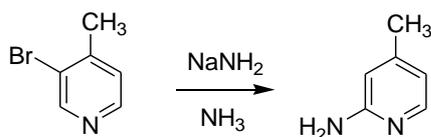
б) Объясните, почему разность между дипольными моментами N-окиси пиридина (4,24 D) и пиридина (2,22 D) меньше, чем разница между дипольными моментами окиси триметиламина (5,02 D) и триметиламина (0,65 D).

## Раздел Г. Механизмы реакций

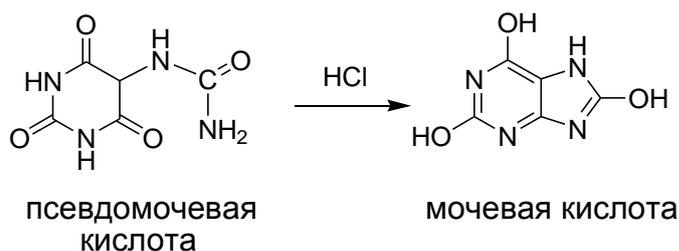
**Г-1.** Предложите механизм, объясняющий следующее превращение:



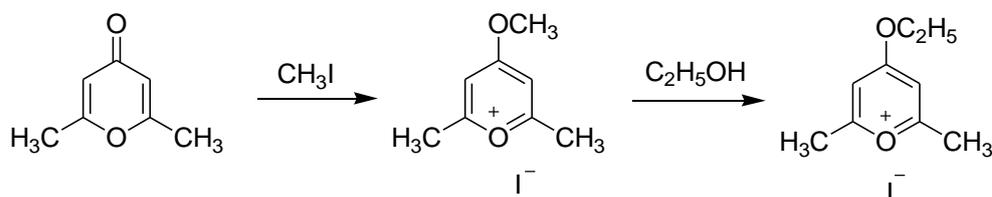
**Г-2.** Предложите механизм, объясняющий следующее превращение:



**Г-3.** Предложите механизм превращения *псевдомочевой кислоты* в *мочевую кислоту* в присутствии HCl.

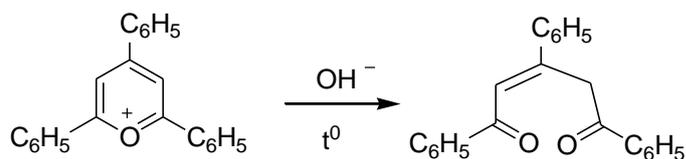


**Г-4.** Предложите объяснение приведенной ниже схеме превращений 2,6-диметил-4-пирона.

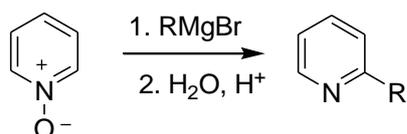


1. Почему  $\gamma$ -пирон легко подвергается о-алкилированию в отличие от обычных кетонов?
2. К какому типу реакций относится вторая стадия превращений?

**Г-5.** Пирилиевые соли чувствительны к действию щелочей, реагируя с раскрытием цикла. Предложите механизм этого превращения:



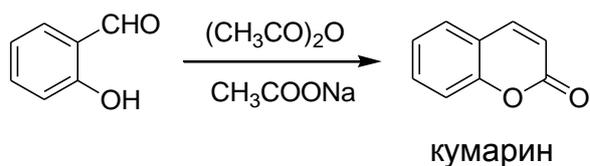
**Г-6.** Взаимодействие N-окиси пиридина с реактивами Гриньяра приводит к образованию 2-алкил- или 2-арилпиридинов. Предложите механизм этих превращений.



**Г-7.** Хлорметилат пиридина под действием водного раствора щелочи и мягкого окислителя дает твердое соединение состава  $C_6H_7NO$ , в ИК-спектре которого отсутствует полоса поглощения гидроксигруппы.

Какова структура этого соединения? Предложите механизм его образования.

**Г-8.** Ниже приведен синтез кумарина на основе салицилового альдегида. Какая именная реакция используется при этом? Приведите механизм превращения.

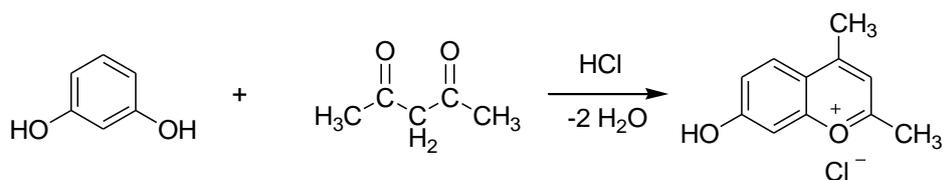


**Г-9.** Представьте механизм образования изохинолинового цикла из  $\beta$ -фенилэтиламина и хлористого ацетила в присутствии кислоты в синтезе по *Бишлеру-Напиральскому*, если он включает в себя следующие стадии:

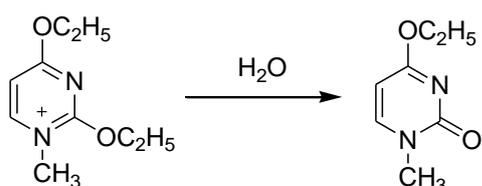
1. ацелирование;
2. циклизация;
3. ароматизация.

**Г-10.** Представьте механизм образования 2,4-диметилхинолина из анилина и ацетилацетона. Какое название носит эта реакция?

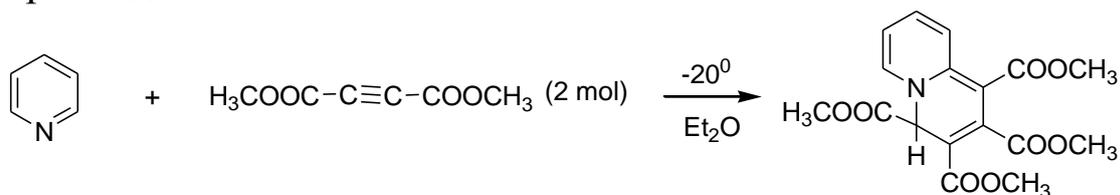
**Г-11.** Предложите механизм следующей реакции:



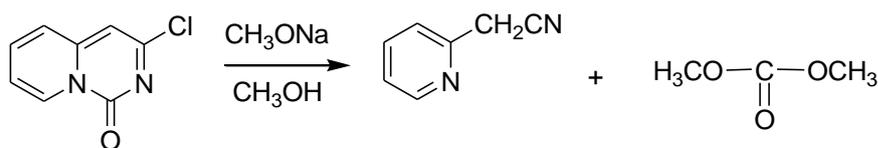
**Г-12.** Предложите механизм следующей реакции:



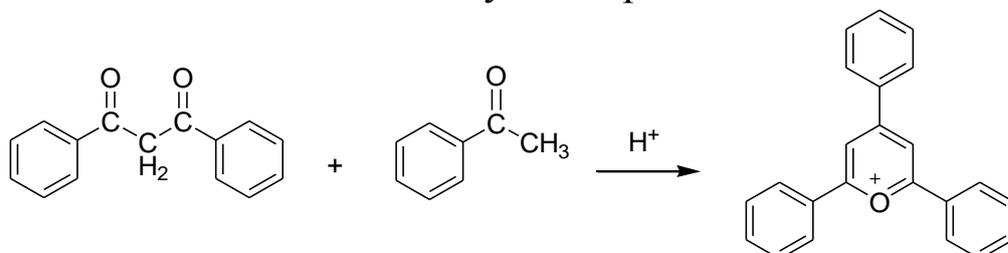
**Г-13.** Представьте механизм следующего превращения, при этом учтите, что все стадии являются по сути процессами нуклеофильного присоединения.



**Г-14.** Представьте механизм следующей реакции:



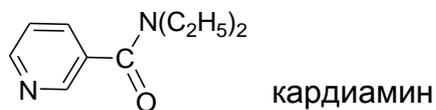
**Г-15.** Напишите механизм следующей реакции:



## Раздел Д. Синтезы на основе гетероциклических соединений

**Д-1.** Предложите способ синтеза:

а) препарата *кардиамина*, стимулирующего сердечную деятельность, из соединений алифатического ряда;



б) урацила (2,4-диоксипиримидина), азотистого основания, входящего в состав РНК.

**Д-2.** Предложите путь синтеза амида никотиновой кислоты:

- а) из пиридина;
- б) из хинолина

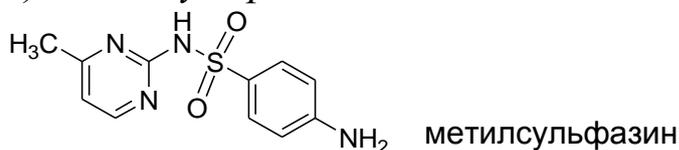
**Д-3.** Получите из пиридина все изомерные аминопиридины, напишите для всех изомеров реакцию с азотистой кислотой, с иодистым метилом.

**Д-4.** Предложите способ синтеза:

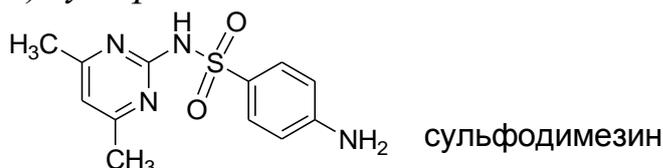
- а) 2,3-пиридиндикарбоновой кислоты из анилина;
- б) 2,3,4-пиридинтрикарбоновой кислоты из фенилуксусной кислоты.

**Д-5.** Имея в качестве исходных веществ бензол и пиридин, предложите путь синтеза известных сульфамидных препаратов:

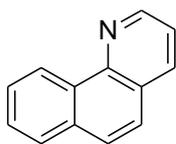
а) *метилсульфазина*.



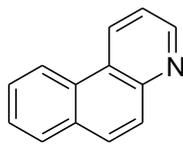
б) *сульфодимезина*.



**Д-6.** Имея в качестве исходного вещества нафталин, предложите способ синтеза изомерных азафенантронов **A** и **B**:



**A**



**B**

**Д-7.** Предложите путь синтеза:

- $\beta$ -гидропиридина из  $\beta$ -пиколина;
- $\alpha$ -пропилпиридина из  $\alpha$ -пиколина

**Д-8.** Предложите путь синтеза:

- никотиновой кислоты из  $\beta$ -нитропиридина;
- $\gamma$ -винилпиридина из  $\gamma$ -пиколина

**Д-9.** Укажите все стадии в синтезах следующих соединений, используя любые необходимые реагенты:

- изониазида* (гидразид пиридин-4-карбоновой кислоты, лекарственный препарат) из пиридина;
- феррона* (7-иод-8-оксихинолин-5-сульфо кислота, аналитический реактив) из бензола.

**Д-10.** Предложите пути синтеза всех изомерных метилпиридинов. Сравните их взаимодействие с бензальдегидом в присутствии основания.

**Д-11.** Предложите путь синтеза:

- а) антисептика - *энтросептола* (5-иод-8-гидроксихинолина) из соединений бензольного ряда;
- б)  $\alpha$ -винилпиридина из этанола.

**Д-12.** Получите из бензола и простейших спиртов:

- а) дибромоксин (5,7-дибром-8-оксихинолин);
- б) хинальдиновую кислоту ( $\alpha$ -хинолинкарбоновую кислоту).

**Д-13.** Получите из пиридина все изомерные оксипиридины, напишите для всех изомеров реакцию с иодистым метилом и диазометаном.

**Д-14.** Из бензола и простейших спиртов получите:

- а) 2-метоксихинолин;
- б) N-этилимид 2,3-пиридиндикарбоновой кислоты.

**Д-15.** Получите все изомерные пиридинкарбоновые кислоты. Сравните их склонность к декарбоксилированию. Какая из кислот наиболее значима в биологическом отношении?

## **Раздел Е. Установление строения соединений по их свойствам**

**Е-1.** Определите структуру соединения **A** ( $C_6H_6N_2O$ ), известного как витамин PP. При кипячении со щелочным раствором соединение **A** выделяет аммиак, образуя продукт **B** ( $C_6H_5NO_2$ ), которое растворяется в растворе соды с выделением газа.

**Е-2.** Определите структуру соединения  $C_5H_4N_2O_2$ , которое при восстановлении и последующем взаимодействии с азотистой кислотой образует 4-пиридон.

**Е-3.** Установите строение соединения  $C_{11}H_{11}N$ , при окислении которого хромовым ангидридом образуется 8-хинолинкарбоновая кислота.

**Е-4.** При стоянии жидкий 4-хлорпиридин превращается в кристаллический, растворимый в воде продукт  $C_{10}H_9Cl_2N_2$ . Какое строение можно приписать этому соединению? Предложите механизм его образования.

**Е-5.** Определите структуру соединения состава  $C_7H_8O_2$ , которое при действии кислоты превращается в соль состава  $C_7H_9O_2Cl$ , а под действием щелочи образует диацетилацетон.

**Е-6.** Определите структуру соединения состава  $C_4H_4N_2O_3$  растворимого в щелочах и превращающегося в пиримидин при последовательной обработке хлорокисью фосфора и иодистоводородной кислотой.

**Е-7.** Определите структуру соединения состава  $C_4H_5N_3$ , растворимого в кислотах, а под действием иодистого метила превращающегося в N-метил-2-иминопиримидин.

**Е-8.** Определите структуру соединения состава  $C_9H_7N$ , которое при действии «жесткого» окислителя превращается в 2,3-пиридиндикарбоновую кислоту.

**Е-9.** Предложите структуру соединения  $C_9H_8N_2$ , которое может образовывать соли с кислотами, а при обработке азотистой кислотой превращается в 4-хинолон.

**Е-10.** Предложите структуру производного пиридина  $C_5H_5NO$ , которое образует соли с кислотами и щелочами и может существовать в виде биполярного иона.

**Е-11.** Предложите структуру соединения состава  $C_{10}H_9N$ , которое под действием сильных окислителей превращается в 2,3,4-пиридинтрикарбоновую кислоту.

**Е-12.** Определите структуру соединения  $C_9H_7NO$ , которое может существовать в виде биполярного иона и образует хелатные комплексы с ионами тяжелых металлов, а при окислении превращается в 2,3-пиридиндикарбоновую кислоту.

**Е-13.** Определите структуру гетероциклического соединения  $C_9H_{11}N$ , которое при исчерпывающем метилировании иодистым метилом и последующем нагревании с влажным оксидом серебра образует *o*-аллил-*N,N*-диметиланилин.

**Е-14.** Предложите структуру соединения  $C_4H_4N_2O_2$ , которое растворяется в щелочах и является таутомером гидразида малеиновой кислоты.

**Е-15.** Предложите структуру гетероциклического производного ряда пурина состава  $C_8H_{10}N_4O_2$ , которое может взаимодействовать с кислотами, но не со щелочами и для которого невозможна таутомерия.

**Денисов  
Виктор Яковлевич**

**Грищенко  
Татьяна Николаевна**

**Мурышкин  
Дмитрий Леонидович**

**Ткаченко  
Татьяна Борисовна**

**Чуйкова  
Татьяна Владимировна**

**СБОРНИК ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ  
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Часть 6. Полиядерные арены и  
гетероциклические соединения**

Учебное пособие

Редактор Л.М. Борискина

Подписано в печать 22.10.2008 Формат 60x84 1/16

Печать офсетная. Бумага офсетная №1. Печ. л 4,5.

Тираж 150 экз. Заказ № \_\_\_\_\_.

---

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»,  
650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6.