

Министерство образования и науки Российской Федерации

федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования

«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»

Кафедра теоретической и прикладной химии

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Контрольная работа № 2

для бакалавров заочной формы обучения направления
18.03.01 «Химическая технология»

Составители:

В. А. Иванов

Е. С. Сашина

А. П. Михайловская

Санкт-Петербург
2017

Данные методические указания содержат задания контрольной работы, которые студенты находят, руководствуясь специальной *таблицей*. Так, студентка Петрова Нина Антоновна выполняет задания 12, 28 и 37.

Т а б л и ц а. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Алфавит	Номера заданий к контрольной работе, определяемые		
	По фамилии	По имени	по отчеству
А	1	19	37
Б	2	20	38
В	3	21	39
Г	4	22	40
Д, Е	5	23	41
Ж, З, И	6	24	42
К	7	25	43
Л	8	26	44
М	9	27	45
Н	10	28	46
О	11	29	47
П	12	30	48
Р	13	31	49
С	14	32	50
Т	15	33	51
У, Ф, Х	16	34	52
Ц, Ч, Ш, Щ, Э	17	35	53
Ю, Я	18	36	54

РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В. А. Органическая химия и основы биохимии: учеб. пособие / В. А. Иванов, Е. С. Сашина, Н. П. Новоселов. – СПб.: ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2015. – 198 с. http://publish.sutd.ru/tp_ext_inf_publish.php?id=2815

2. Курс лекций по органической химии [Электронный ресурс]: учебное пособие/ А.Н. Шипуля [и др.].— Электрон. текстовые данные.— Ставрополь: Ставропольский государственный аграрный университет, Параграф, 2014.— 116 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/47311.html>.— ЭБС «IPRbooks»

3. Дроздов А.А. Учебное пособие по органической химии [Электронный ресурс]/ Дроздов А.А., Дроздова М.В.— Электрон. текстовые данные.— Саратов: Научная книга, 2012.— 159 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/6317.html>.— ЭБС «IPRbooks»

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение любой задачи, посвященной синтезу соединений, обычно начинается с рассмотрения целевого (конечного) продукта. Разбирается: из чего может образоваться подобная структура, кратная связь или функциональная группа? Если найден способ получения конечного продукта, то ведется поиск превращения в промежуточное вещество исходного соединения. Иногда приходится рассмотреть несколько имеющихся вариантов и выбрать единственно правильный.

Поменять место кратной связи или функциональной группы в углеродной цепи обычно удается при использовании в синтезах правил отщепления (А. М. Зайцев) и присоединения (В. В. Марковников, М. Караш) галогеноводородов или воды.

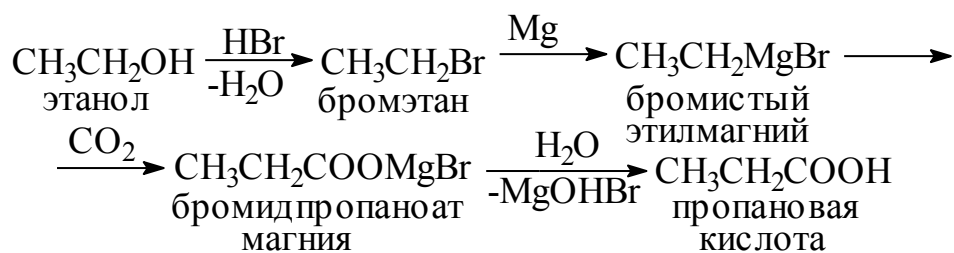
Укорочение углеродных цепей в соединениях обычно происходит при термических процессах (например, при декарбоксилировании некоторых солей карбоновых кислот) и при перегруппировках (в частности, из амидов кислот по А. Гофману). Увеличение углеродных цепей осуществляется, если к функциональной группе (чаще всего к галоидной или магнийгалогенидной) или кратной связи можно присоединить углеродсодержащую группу (KCN , CO_2 , CO , карбонильные соединения и некоторые другие). После укорочения или увеличения углеродной цепи стремятся уже видоизменять функциональные группы на требуемые в задании.

Но самый обычный тип задач – это получить из чего-нибудь заданный продукт и написать для него ряд реакций. Такие задачи легко решаются, если известны основные способы получения и главные химические свойства заданного вещества.

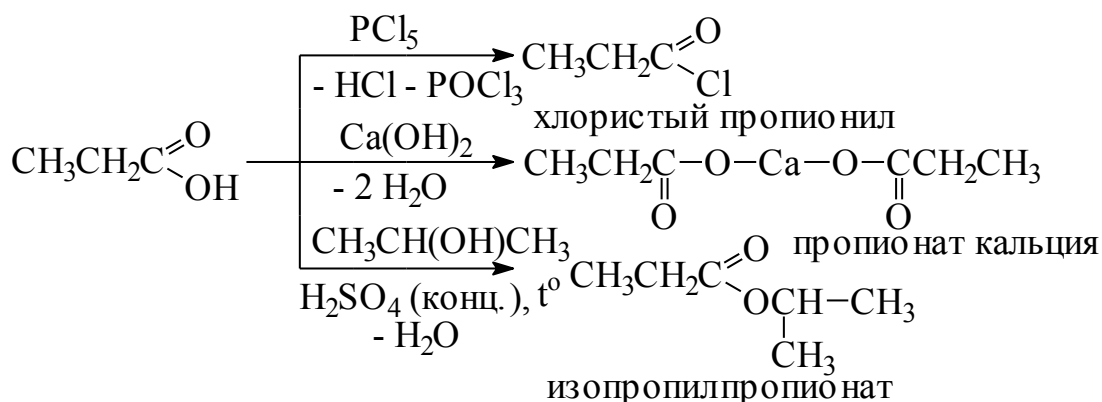
После ниже приводимых примеров решения типовых задач даются правила, которые важно знать для успешного написания задач.

Задача 1. Из этилового спирта получить пропионовую кислоту, для последней написать реакции с пятихлористым фосфором, гидроксидом кальция и изопропиловым спиртом.

Решение. Углеродный скелет в этиловом спирте содержит два углерода, а в пропионовой кислоте – три. Есть два способа получения кислот, идущих с увеличением углеродной цепи: оксосинтез кислот из алкенов и магнийорганический синтез из магнийалкилгалогенидов и диоксида углерода. Возможно получение кислот также из нитрилов, которые сами образуются из галоидных алкилов и цианистого натрия (при этом происходит рост углеродной цепи). В любом из трех вариантов надо исходное соединение превращать в промежуточный продукт (алкен или галоидный алкил). Выбираем один из вариантов:



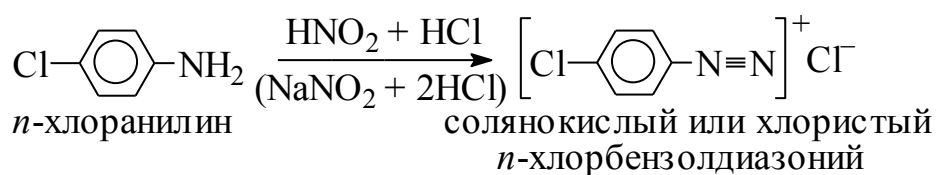
Во второй части задачи надо написать три реакции и назвать получающиеся соединения:



Трудности в составлении названий эфиров можно всегда преодолеть, если использовать их имена типа «изопропиловый эфир пропионовой кислоты», то есть можно употребить названия кислоты и спирта, из которых он построен. Единственная трудность – надо знать тривиальные названия кислот. Систематические названия галогенангидридов строят из имени углеводородного скелета и окончания «оил»: метаноил (1С), пропаноил (3С), гексаноил (6С), бензоил (С₆Н₆С). Можно использовать и широко известные тривиальные названия: формил (1С), ацетил (2С), пропионил (3С), бутироил (4С). Систематические названия солей и сложных эфиров составляют подобным образом, только применяют окончание «оат»: метаноат (1С) калия, пентаноат (5С) бария, этиэаноат (2С в кислотном остатке). Систематические названия нитрилов и амидов включают в себя названия углеводородного скелета и слов «нитрил» или «амид». Так, соединение СН₃СН₂С≡N носит название пропаннитрил.

Задача 2. Получите diaзосоединение из *n*-хлоранилина и проведите его сочетание с *o*-нитро-*N,N*-диметиланилином. Укажите, к какому классу принадлежит конечный продукт?

Решение. Diazосоединение получают при действии на первичные ароматические амины азотистой кислоты в присутствии сильной минеральной кислоты при пониженной температуре до 0 °С.



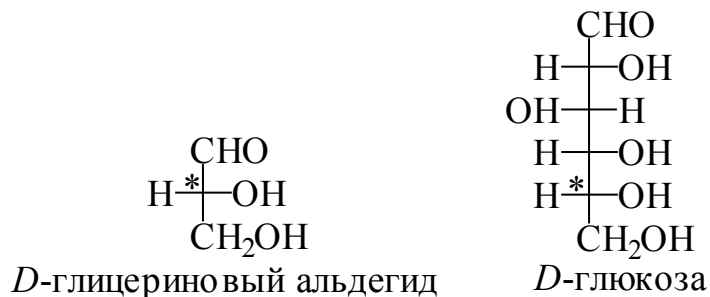
Реакция азосочетания солей диазония с ароматическими аминами или фенолами протекает в *para*-положение относительно их амино- или гидроксильной групп с образованием азогруппы. Если это положение занято (например, алкильными или ацильными группами), то азосочетание проходит в орто-положение к амино- или гидроксильной группе. Схема данной реакции следующая:



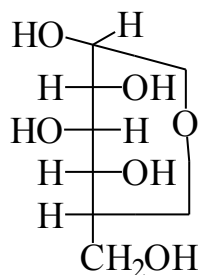
Принадлежность соединения к конкретному классу определяется наличием в нем самой старшей функциональной группы. Обычно эти группы записываются в конце названия (здесь: аза). Ответить на оставшийся вопрос предлагается студентам самостоятельно.

Задача 3. Напишите проекционные и перспективные формулы для β -*D*-глюкопиранозы и α -*D*-глюкофуранозы. Напишите уравнения реакции между этиловым спиртом и β -*D*-глюкопиранозой (в присутствии хлористого водорода).

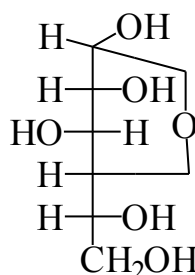
Решение. Согласно стандарта М. Розанова моносахариды (монозы) *D*-ряда обладают расположением атомных групп у последнего асимметричного атома углерода (хирального центра) таким же, как у *D*-глицеринового альдегида (водород слева от углеродной цепи в проекционных формулах):



α, β -Изомеры появляются у моноз в циклической (полуацетальной) форме. Если полуацетальный гидроксил расположен над окисным кольцом в проекционной формуле, то это – α -изомер, если он находится с противоположной стороны, у нас – β -изомер. Если цикл включает в себя 6 атомов, то моноза существует в пиранозной форме, если 5 атомов – в фуранозной.

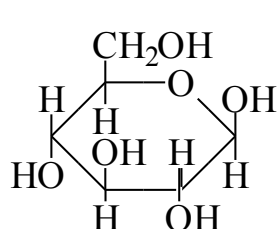


β -D-глюкопираноза

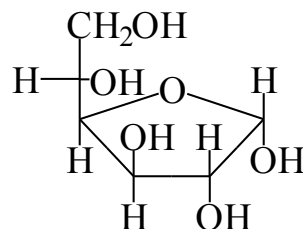


α -D-глюкофураноза

Перспективные формулы (формулы У. Хеурса) более наглядны, так как показывают расположение атомов относительно плоскости цикла. Все атомные группы, расположенные слева от углеродного кольца в проекционных формулах Э. Фишера, помещаются над циклом в перспективных формулах У. Хеурса. Отсчет углеродных атомов ведется справа налево по их цепи:

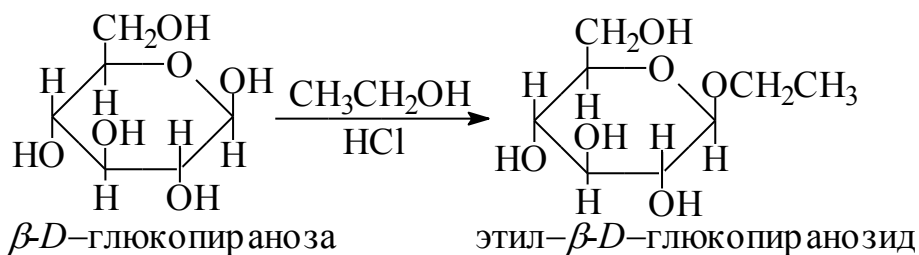


β -D-глюкопираноза



α -D-глюкофураноза

В β -D-глюкопиранозе имеется полуацетальный гидроксил, обладающий большей реакционной способностью, чем другие гидроксильные группы, поэтому он легко взаимодействует со спиртами (в присутствии сухого хлористого водорода) с образованием ацеталей, которые часто называют гликозидами (для глюкозы – глюкозидами).



СОВРЕМЕННЫЕ ФОРМУЛИРОВКИ ОСНОВНЫХ ПРАВИЛ

1. Правило замещения атомов водорода в алканах: прочность связей C–H уменьшается в ряду $C_{\text{перв}}\text{--H} > C_{\text{втор}}\text{--H} > C_{\text{трет}}\text{--H}$.

2. Правило С. В. Лебедева для алкенов и изолированных диенов: чем меньше заместителей у двойной связи, тем легче протекает ее гидрирование.

3. Правило В. В. Марковникова для непредельных углеводородов: протон реагента HX присоединяется к более гидрированному атому углерода, т.е. к тому атому углероду, у которого меньше алкильных электронодонорных заместителей.

Наблюдаются исключения из правила, если имеется заместитель у кратной связи электроноакцепторный или если механизм присоединения меняется с ионного на радикальный (эффект М. Караша).

4. Правило А. М. Зайцева в реакциях отщепления с образованием кратной связи: более легко отщепляется протон от соседнего наименее гидрированного атома углерода к атому углерода с функциональной группой (образуется алкен с большим числом заместителей). Исходные продукты: галогенуглеводороды и спирты.

Наблюдается исключение из правила (А. Гофман), когда отщепляется третичный амин от четвертичного аммониевого соединения (соли или гидроксида), имеющего одну длинную углеводородную цепь (из этой цепи образуется алкен).

5. Правило А. А. Петрова для изолированных енинов: галогены присоединяются по двойной связи соединения, а галогеноводород – по тройной.

6. Правила ориентации в бензольном ядре: заместители первого рода облегчают электрофильную атаку (кроме галогенов) и посылают реагент в *o*- и *n*-положения, а заместители второго рода затрудняют электрофильное замещение и направляют реагент в *m*-положения.

7. Правило П. Кернера о числе аренов с одинаковыми заместителями в реакциях: из *o*-изомера образуются два тризамещенных соединения, из *m*-изомера – три, из *n*-изомера – одно.

8. Правило Ф.Ф. Бейльштейна для гомологов бензола: в присутствии катализатора галогены вводятся в ядро, в его отсутствии они вступают в боковую цепь.

9. Правило Ф.Ф. Бейльштейна о несогласованной ориентации: при наличии двух заместителей первого рода реагент в основном направляет сильнейший из них, при наличии двух заместителей второго рода – слабейший из них; если в ядре два заместителя разных родов, то ориентирующее действие оказывает заместитель первого рода.

10. Правило Р. Эрленмейера о спиртах: у одного атома углерода не удерживается более одной гидроксильной группы.

11. Правило А. П. Эльтекова – Р. Эрленмейера о енольной перегруппировке: енол превращается в карбонильное соединение, при этом атом водорода гидроксильной группы переходит к наиболее удаленному от него атому углерода двойной связи.

12. Правило А. Н. Попова – Е. Е. Вагнера для окисления кетон: действие окислителя в основном направлено на разрыв связи между атомом углерода карбонильной группы и соседним наименее гидрированным атомом углерода, причем степень окисления этих атомов углерода – максимально возможная.

13. Электродонорность заместителей I рода уменьшает в ряду: $\text{NR}_2 > \text{NHR} > \text{NH}_2 > \text{OH} > \text{OR} > \text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_2\text{R} > (\text{CH}_3)_2\text{CH} > \text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{NHCOR} > \text{CH}_2\text{X}$. В этом ряду убывает сила насыщать электронной плотностью ароматическое ядро (бензол, нафталин).

14. Электроакцепторность заместителей II рода уменьшается в ряду: $\text{NO}_2 > \text{C}\equiv\text{N} > \text{SO}_3\text{H} > \text{COOH} > \text{COOR} > \text{CHO} > \text{CF}_3 > \text{CCl}_3 > \text{COR}$. В этом ряду убывает сила оттягивать электронную плотность от ароматического ядра (от бензола, нафталина).

15. Правила номенклатуры. В основу названия алифатического соединения берется название самой длинной и самой разветвленной углеводородной цепи, имеющей максимально возможное число функциональных групп, кратных связей и углеводородных заместителей. Структурные элементы в порядке убывания старшинства: Функции-суффиксы (записываются окончаниями) > Кратные связи > Функции-префиксы (обозначаются приставками) > Углеводородные заместители. Цифрами перед именами структурных элементов в названии соединения показывается их положение в цепи (кроме суффиксов карбоксильных и альдегидных групп). Нумерация цепи начинается с того ее конца, к которому ближе старшая функция-суффикс. Если таких структурных элементов в цепи нет, то порядок нумерации определяет кратная связь (= или \equiv). При отсутствии функций-суффиксов и кратных связей нумерация ведется по расположению в цепи суффиксов-префиксов и углеводородных заместителей (сумма их позиций в цепи должна быть минимальной). Все буквенные обозначения пишутся слитно, между цифрами ставятся запятые, между буквами и цифрами дефисы. Старшинство функций-суффиксов (основных характеристических групп) убывают в следующем ряду: $-\text{COOH} > -\text{SO}_3\text{H} > -\text{COOR} > -\text{CONH}_2 > -\text{C}\equiv\text{N} > -\text{CHO} > -\text{COR} > -\text{OH} > -\text{SH} > -\text{OON}$. Старшинство функций-префиксов (младших функциональных групп) и углеводородных заместителей устанавливается по алфавитному порядку.

ЗАДАНИЯ К КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЕ

Первые задания (по фамилии)

1а. При помощи каких реагентов можно осуществить нижеуказанные превращения: ацетилен \rightarrow уксусный альдегид \rightarrow этанол \rightarrow бромистый этил \rightarrow диэтиловый эфир? Напишите уравнения реакций.

1б. Из каких спиртов и каким образом можно получить 2-пентанон и бутаналь? Как взаимодействуют эти соединения с гидроксиламином, цианистым водородом?

2а. Напишите реакции взаимодействия фенола с серной кислотой при 100 °С, азотной кислотой (3 моля) и гидроксидом калия. Последний полученный продукт введите в реакцию с 2-иодпропином.

2б. Как получить антрахинон из антрацена? Напишите уравнения реакций взаимодействия антрахинона с 2 молями гидроксиламина. Напишите схему образования ализарина из антрахинона.

3а. С какими из нижеуказанных соединений и каким образом реагирует 2-пропанол: концентрированная серная кислота (при 120 и 180 °С), металлический натрий, пентахлорид фосфора.

3б. Из толуола в ряд стадий получите *m*-хлорбензальдегид. На *m*-хлорбензальдегид подействуйте гидросульфитом натрия, гидроксиламином. Напишите уравнения всех этих реакций.

4а. Каким двумя способами можно получить фенол из бензола? Получите из него калиевую соль. Как реагирует фенолят калия с 2-иодпропаном, хлорангидридом уксусной кислоты?

4б. Напишите схемы получения ацетона из следующих веществ: из изопропилового спирта, из 2-метил-2-гексена, из пропина. Как идет реакция ацетона с цианистым водородом и гидразином.

5а. В чем проявляется взаимное влияние бензольного ядра и гидроксильной группы в молекуле фенола? Покажите это на реакциях взаимодействия фенола с серной кислотой (1 моль), азотной кислотой (1 моль), гидроксидом калия.

5б. На масляную кислоту подействуйте гидроксидом кальция, продукт реакции подвергните сухой перегонке (пиролизу). Напишите уравнения реакций. Как полученный продукт реагирует с гидросульфитом натрия, гидроксиламином, пентахлоридом фосфора?

6а. Получите этиленгликоль любым способом и напишите реакции образования полных и неполных эфиров этиленгликоля и уксусной кислоты, а также реакции его взаимодействия с металлическим натрием.

6б. Напишите реакции альдольной и кротоновой конденсации для следующих альдегидов: пропионового, изомасляного, 2,2-

диметилпропаналя. Укажите, все ли альдегиды будут подвергаться реакциям этих конденсации. Дайте объяснения.

7а. Синтезируйте двумя способами 3-пентанол и напишите для него реакции с пентахлоридом фосфора, металлическим натрием. Приведите также для этого спирта внутри- и межмолекулярную дегидратацию.

7б. Кальциевую соль муравьиной и пропионовой кислот подвергните пиролизу (сухой перегонке). Конечный продукт введите во взаимодействие с пентахлоридом фосфора, гидросиламином и этанолом (2 моля). Напишите уравнения реакций.

8а *m*-Толуолсульфокислоту введите в реакцию щелочного плавления. На полученную соль гидроксисоединения подействуйте хлорангидридом пропионовой кислоты, иодистым пропилом. Как само гидроксисоединение взаимодействует с бромом, взятым в избытке, и азотной кислотой (1 моль).

8б. Получите *n*-сульфобензальдегид исходя из толуола. Напишите уравнения взаимодействия *n*-сульфобензальдегида с концентрированной щелочью (реакция Канниццаро) и с гидросульфитом натрия.

9а. Каким образом из *o*-хлортолуола получить *o*-крезол и его калиевую соль? Напишите уравнения реакций для них с хлорангидридом пропионовой кислоты, 2-бромпропаном, бромом (3 моля) и серной кислотой (1 моль) при небольшом нагревании.

9б. Получите любым способом уксусный альдегид и напишите для него реакции альдольной и кротоновой конденсации, а также реакции с гидросиламином и пятихлористым фосфором.

10а. Получите этиленгликоль из окиси этилена и напишите реакции образования кислого и среднего эфиров этиленгликоля и уксусной кислоты, межмолекулярной дегидратации этиленгликоля с этанолом.

10б. Какие соединения образуются при осторожном окислении 2-метил-1-бутанола, 3-метил-2-бутанола? Как полученные соединения реагируют с гидросульфитом натрия, цианистым водородом, с гидросиламином? Какой из этих продуктов окисления и каким образом взаимодействует с аммиачным раствором гидроксида серебра?

11а. Укажите способ получения *n*-крезола. Какие соединения образуются при действии на *n*-крезол едкого натра, брома (1 моль), азотной кислоты (1 моль), уксусного ангидрида, окислителя (перманганат калия)?

11б. На 5-метил-2-гексин подействуйте водой в присутствии солей ртути (II) (реакция М. Г. Кучерова). Как полученное соединение

будет реагировать с гидроксиламином, синильной кислотой, пентахлоридом фосфора?

12а. Получите двумя разными способами 1-пропанол и 2-пропанол. Что образуется при окислении и каталитическом дегидрировании полученных соединений? Как получить простые эфиры этих спиртов?

12б. Получите сухой перегонкой (пиролизом) смешанной кальциевой соли соответствующих карбоновых кислот 4-метил-2-пентанон и пентаналь. Подвергните полученные соединения окислению.

13а. На нафталин подействуйте 1 молем концентрированной серной кислоты (температура реакции 160 °С), полученное при этом вещество введите в реакцию щелочного плавления, а затем подействуйте хлорангидридом уксусной кислоты. Напишите все уравнения реакций.

13б. Кальциевую соль уксусной и муравьиной кислот подвергните пиролизу. Конечный продукт введите во взаимодействие с пентахлоридом фосфора, гидроксиламином и этиловым спиртом (2 моля).

14а. Укажите и назовите промежуточные и конечные продукты реакций в следующей схеме превращений:



14б. Напишите уравнения реакции взаимодействия 1,1-дихлорпропана с избытком разбавленной водной щелочи (с целью гидролиза). На полученное соединение подействуйте цианистым водородом, гидросульфитом натрия, этиловым спиртом (1 и 2 моля).

15а. Получите фенол из бензола. На фенол подействуйте формальдегидом, уксусным ангидридом, водным раствором едкого натра, а затем бромэтаном.

15б. Окислением какого спирта можно получить пропаналь? Как это карбонильное соединение реагирует с гидросульфитом натрия, гидроксиламином, этиловым спиртом (2 моля), с аммиачным раствором гидроксида серебра?

16а. На 2-йодпропан подействуйте водным раствором щелочи, на полученный продукт – металлическим натрием. Как реагирует образовавшееся соединение с 2-йодпропаном? Напишите уравнения реакций. К какому классу относится конечный продукт реакций?

16б. Какие альдегиды и кетоны ароматического и гетероциклического ряда, имеющие техническое значение, вы знаете? Как полу-

чают в промышленности коричный альдегид, ванилин, фурфурол, бензальдегид, ацетофенон и бензофенон?

17а. Напишите структурную формулу третичного спирта, имеющего молекулярную формулу C_4H_9OH . Каков основной способ его получения? Как этот спирт реагирует с уксусной кислотой, бромистым водородом, металлическим натрием? Что происходит с ним при нагревании в присутствии концентрированной серной кислоты?

17б. На масляную кислоту подействуйте гидроксидом бария. Полученную соль подвергните сухой перегонке (пиролизу). Конечный продукт реакции введите во взаимодействие с цианистым водородом, пентахлоридом фосфора, гидросиламином. Напишите все уравнения реакций.

18а. *n*-Толуолсульфокислоту введите в реакцию щелочного плавления, а образовавшуюся соль обработайте водным раствором соляной кислоты. Как полученное вещество реагирует с уксусным ангидридом, хлорангидридом пропионовой кислоты, бромом (2 моля)?

18б. Подвергните ацетон реакциям альдольной и кротоновой конденсации. Какие вещества получаются при восстановлении ацетона, при протекании его реакций с гидросульфитом натрия, гидросиламином, синильной кислотой?

Вторые задания (по отчеству)

19а. Из бромистого этила получите пропионовую кислоту и проведите для нее реакции с этиловым спиртом, пентахлоридом фосфора и водным раствором аммиака. Полученную в последней реакции кристаллическую соль нагреть до выделения воды. Напишите все упомянутые в задаче реакции.

19б. Назовите следующие соединения: $CH_3CH(NH_2)CH_3$, CH_3NHCH_3 , $CH_3CH_2NH_2$. Напишите уравнения реакции каждого из них с соляной кислотой, азотистой кислотой, уксусным ангидридом.

20а. Какое строение и практическое значение имеют следующие соединения: бензойная, салициловая, фталевая и терефталевая кислоты? Из чего их синтезируют в промышленности? Как можно получить уксусный эфир салициловой кислоты? Напишите схему реакции поликонденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля. Где применяется полученный полимер?

20б. Какое соединение получится при действии азотистой кислоты в присутствии соляной кислоты на α -нафтиламин? Как полученное соединение реагирует с фенолом? Напишите уравнения реакций. Где используются соединения образовавшегося класса?

21а. Из пропилового спирта получите масляную кислоту. Напишите реакции образования ангидрида, амида и пропилового эфираэтой кислоты.

21б. На *m*-сульфанилин подействуйте азотистой кислотой в присутствии разбавленной серной кислоты при 0 °С, на полученный продукт – β -нафтолом, напишите уравнения реакций. К какому классу соединений относится полученное вещество? Какое практическое значение имеют соединения этого класса? Дайте примеры.

22а. Как получить, исходя из этилбензола, *n*-нитробензойную кислоту? Напишите уравнения реакций *n*-нитробензойной кислоты с 2-пропанолом, пентахлоридом фосфора. На продукт последней реакции подействуйте этилатом натрия и пропиламином.

22б. На 2-метилбутан подействуйте при нагревании и давлении разбавленной азотной кислотой, полученный продукт восстановлением превратите в амин. Как реагирует образовавшееся при этом соединение с соляной кислотой, хлорангидридом пропионовой кислоты и 2-иодпропаном? Напишите уравнения всех реакций.

23а. Какие ароматические кислоты образуются при окислении толуола, *n*-ксилола? Напишите реакции этих кислот с этиловым спиртом, пентахлоридом фосфора, а затем образовавшееся хлорпроизводное ввести в реакцию с пропилатом натрия. Какой полимер образуется при взаимодействии продукта окисления *n*-ксилола с этиленгликолем.

23б. Какова структурная формула соединения $C_4H_{11}N$, образующего с серной кислотой плохо растворимую соль? С соляной кислотой тоже образуется соль, но она растворима в воде. При действии на указанное вещество азотистой кислотой получается спирт, при окислении которого сильными окислителями образуется масляная кислота. Напишите уравнения всех реакций, в том числе и реакции солеобразования.

24а. Получите акриловую кислоту из ацетилен и напишите реакцию образования этилового эфира акриловой кислоты и реакцию полимеризации этого эфира. Как реагирует акриловая кислота также с бромистым водородом и гидроксидом кальция.

24б. Как получить *n*-толуидин исходя из толуола? Как превратить этот амин в соль диазония? Что образуется при взаимодействии соли диазония с *N,N*-диметиланилином и резорцином? Напишите уравнения реакций. Где используют продукты реакции азосочетания?

25а. С помощью магнийорганических соединений получите изомаляную кислоту. Напишите для нее реакции с этиловым спиртом, аммиаком. Подвергните продукт последней реакции нагреванию

в присутствии водоотнимающего реагента (например, фосфорного ангидрида).

25б. На α -нафтиламин подействуйте азотистой кислотой в присутствии соляной кислоты. Образовавшееся соединение введите в реакцию с цианидом меди (I), иодистым калием, β -нафтолом. Напишите уравнения всех реакций. К какому классу соединений относится последний продукт? Где их применяют?

26а. Как получить *m*-бромбензойную кислоту, исходя из метилбензола? Напишите уравнения реакций *m*-бромбензойной кислоты с водным раствором аммиака, пентахлоридом фосфора. На продукт последней реакции подействуйте этилатом натрия. Почему не подвергается замещению бром в исходной молекуле под действием аммиака?

26б. Напишите структурную формулу соединения $C_4H_9O_2N$, которое при восстановлении образует вещество $C_4H_{11}N$. Последнее при действии азотистой кислоты превращается в изобутиловый спирт. Как взаимодействует вещество $C_4H_{11}N$ с уксусным ангидридом, соляной кислотой? Напишите все указанные реакции.

27а. Попробуйте выразить уравнениями следующие химические превращения: 1-бутанол \rightarrow бутаналь \rightarrow масляная кислота \rightarrow хлорид масляной кислоты \rightarrow ангидрид масляной кислоты \rightarrow амид масляной кислоты \rightarrow пропиламин.

27б. На *m*-сульфанилин подействуйте азотистой кислотой в присутствии разбавленной серной кислоты при 0 °С, на полученный продукт – β -нафтолом, напишите уравнения реакций. К какому классу соединений относится полученное вещество? Какое практическое значение имеют соединения этого класса? Дайте примеры.

28а. Как получить, исходя из бензола, бензойную кислоту? Как эту кислоту превратить в хлорангидрид, ангидрид и калиевую соль? Напишите все уравнения реакций. Где используется бензойная кислота. Напишите бромирование и нитрование этой кислоты.

28б. Получите сульфаниловую кислоту, исходя из бензола. Полученное соединение превратите в соль диазония. На диазосоединение подействуйте *N,N*-диметиланилином и *m*-крезолом. Напишите уравнения реакций.

29а. Из бензола получите терефталевую кислоту. Как эта кислота взаимодействует с этиловым спиртом (2 моля) в присутствии концентрированной серной кислоты, с пентахлоридом фосфора? Напишите реакцию полиэтерификации терефталевой кислоты с этиленгликолем. Где используется образующийся полимер?

29б. На *n*-сульфанилин (сульфаниловая кислота) подействуйте азотистой кислотой в присутствии серной кислоты. Что образуется с полученным продуктом при нагревании в водной сернокислотной среде, а также при взаимодействии с тем же полученным продуктом фенола и *N,N*-диэтиланилина? К какому классу относятся два последних синтезированных соединения?

30а. Из бромистого изобутила получите изовалериановую кислоту и напишите для нее реакции с аммиаком, пентахлоридом фосфора, фосфорным ангидридом (сильный водоотнимающий реагент).

30б. Выразите уравнениями следующие химические превращения: пропен \rightarrow 2-йодпропан \rightarrow 2,3-диметилбутан \rightarrow 2-нитро-2,3-диметилбутан \rightarrow 2-амино-2,3-диметилбутан \rightarrow 2,3-диметил-2-бутанол.

31а. Напишите схему перехода от пропилена к изомасляной кислоте. Получите хлорангидрид, амид и этиловый эфир этой кислоты. Как получается кальциевая соль этой кислоты? Что произойдет при пиролизе (сухая перегонка) этой соли?

31б. Как получить *n*-толуидин исходя из толуола? Какая реакция будет протекать при взаимодействии этого амина с азотистой кислотой в присутствии соляной кислоты? Как реагирует конечный продукт с *N,N*-диметиланилином и фенолом? Напишите уравнения реакций. К какому классу относятся синтезируемые продукты?

32а. Получите из бензола *n*-толуиловую кислоту. Как эта кислота взаимодействует с концентрированной азотной кислотой (1 моль), метиловым спиртом в присутствии серной кислоты, гидроксидом натрия? Напишите схему образования амида и нитрила этой кислоты.

32б. α -Нитронафталин восстановите в условиях реакции Н. Н. Зинина. На образовавшееся соединение подействуйте разбавленной серной кислотой, ангидридом пропионовой кислоты, 2-бромпропаном. Что получится при действии на продукт восстановления азотистой кислоты в избытке соляной кислоты, а на полученное при этом соединение фенолом?

33а. Получите из бензола через циклогексан адипиновую кислоту и напишите ее химические взаимодействия с этиловым спиртом (2 моля), пятихлористым фосфором (2 моля). Как взаимодействует адипиновая кислота с гексаметилендиамином? Где используется образующийся полимер?

33б. На нафталин подействуйте азотной кислотой (1 моль) в присутствии серной кислоты и продукт реакции подвергните восстановлению железной стружкой в солянокислой среде. На восстановленное вещество подействуйте азотистой кислотой в присутствии избытка соляной кислоты. Образовавшееся соединение введите в реак-

цию с *m*-крезолом. Укажите, к какому классу принадлежат соединения, полученные в процессе данных синтезов?

34а. Получите из бензола бензойную и терефталевую кислоты. Первую кислоту превратите в этиловый эфир, амид и нитрил. Для второй кислоты напишите реакции с пятихлористым фосфором и этиленгликолем. Для чего используется последняя реакция?

34б. На *n*-толуидин подействуйте разбавленной серной кислотой, хлорангидридом пропионовой кислоты, 2-йодпропаном, азотистой кислотой. Как продукт последней реакции взаимодействует с анилином и *o*-крезолом? Где используются соединения получаемого класса соединений?

35а. Оксосинтезом синтезируйте пропионовую кислоту и напишите для нее реакции взаимодействия с метиловым спиртом, фосфорным ангидридом (сильный водоотнимающий реагент), аммиаком. Как получаемую в последней реакции соль превратить в амид и нитрил пропионовой кислоты?

35б. Напишите два способа получения 1-аминопропана. Как этот амин взаимодействует с ангидридом уксусной кислоты, бромистым этилом, водным раствором соляной кислоты и нитритом натрия в присутствии соляной кислоты?

36а. Из толуола получите *o*-нитробензойную кислоту. Как эта кислота будет взаимодействовать с водным раствором гидроксида калия, метиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты, пентахлоридом фосфора и аммиаком с последующим нагреванием образовавшейся соли?

36б. *m*-Нитротолуол подвергните реакции восстановления оловом в солянокислой среде по Н. Н. Зинину, на полученное соединение в растворе соляной кислоты подействуйте азотистой кислотой. К какому классу органических соединений относится конечный продукт? Как он реагирует с *m*-толуидином и β -нафтолом? Для чего применяются в промышленности соединения такого строения?

Третьи задания (по отчеству)

37а. Напишите формулу дисахарида, состоящего из остатков альдогексозы и кетогексозы, связь между которыми образована кислородным мостиком 1-4. Укажите, к каким дисахаридам он относится, восстанавливающим или невосстанавливающим? Какая реакция доказывает это отнесение? Приведите ее.

37б. Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии α -аминомасляной кислоты с едким кали, соляной кислотой,

ангидридом уксусной кислоты. Напишите проекционные формулы стереоизомеров α -аминомасляной кислоты. Какое строение имеет дипептид, построенный из остатков этой кислоты?

38а. Напишите формулы следующих моносахаридов: *D*-глюкозы, *L*-глюкозы, α -*D*-глюкопиранозы. Получите *D*-глюкозу из альдопентозы соответствующего строения с помощью оксинитрильного синтеза. Какой еще изомер при этом образуется?

38б. Напишите формулы следующих соединений: α -метилтиофена, β -этилпиррола, пиридина. Какое из этих соединений обладает основными свойствами? Как оно реагирует с соляной кислотой?

39а. Как исходя из α -броммасляной кислоты получить α -аминомасляную кислоту? Укажите асимметричный атом углерода в молекуле этой кислоты. Напишите формулы возможных дипептидов, молекулы которых содержат один остаток α -аминомасляной и один остаток α -аминовалериановой кислот.

39б. Сахарозу подвергните гидролизу. Для полученных соединений напишите реакции с избытком фенилгидразина до соответствующих озаонов.

40а. Напишите структурные формулы циклической и нециклической форм альдопентозы и кетопентозы. Укажите в каждой форме асимметричные атомы углерода. Укажите, что получится при взаимодействии этих соединений с этиловым спиртом в присутствии хлористого водорода.

40б. Напишите структурные формулы следующих соединений: β -этилфурана, α -метилпиррола, γ -аминопиридина, 2,5-диэтилтиофена. Напишите реакции восстановления этих соединений.

41а. Напишите реакции взаимодействия α -аминомасляной кислоты с ангидридом уксусной кислоты, с 2-йодпропаном, с водным раствором едкого натра. Напишите формулу дипептида, построенного из остатков α -аминопропионовой кислоты. Укажите асимметричные атомы углерода в этом дипептиде.

41б. Напишите структурные формулы соединений, получаемых из *D*-маннозы при действии на нее уксусного ангидрида (5 молей), при действии на нее метилового спирта в присутствии хлористого водорода и при окислении. Отметьте асимметричные атомы углерода в исходном и получаемых соединениях.

42а. Покажите кольчато-цепную таутомерию мальтозы. Проведите для нее реакции окисления, алкилирования йодистым метилом и гидролиза.

42б. Получите пиррол и тиофен реакцией Юрьева. Как протекает восстановление этих соединений? Как протекает галогенирование?

43а. Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии α -аминомасляной кислоты с этиловым спиртом, с соляной кислотой, с йодистым этилом. Какое строение имеет капролактан? Как его получают, где применяют?

43б. Напишите структурные формулы β , D-глюкопиранозы, α , D-маннопиранозы, β , D-фруктофуранозы. Получите метил- β , D-глюкопиранозид, пентаацетил- α , D-маннопинанозу, пентаметил- β , D-фруктофуранозу.

44а. Напишите структурные формулы сахарозы и мальтозы. Какое из этих соединений и как реагирует с гидроксиламином? Какие продукты получаются при гидролизе этих дисахаридов? Укажите, к каким дисахаридам они относятся – восстанавливающим или невосстанавливающим? Почему?

44б. Получите фуран и пиррол по реакции Юрьева. Как протекают реакции восстановления данных соединений? Как идет галогенирование?

45а. Каким образом α -аминовалериановая кислота реагирует с соляной кислотой, с едким натром, с 1-йодпропанолом? Может ли эта кислота существовать в виде стереоизомерных форм? Какое строение имеет дипептид, построенный из остатков этой аминокислоты?

45б. Покажите кольчато-цепную таутомерию целлобиозы. Проведите для нее реакции окисления, ацилирования уксусным ангидридом и гидролиза.

46а. На D-глюкозу подействовали избытком хлористого метила. Что получится, если продукт реакции гидролизовать (нагревание с разбавленной HCl)? Напишите уравнения взаимодействий этой альдогексозы с гидроксиламином, с избытком уксусного ангидрида.

46б. Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии α -аминопропионовой кислоты с этиловым спиртом, с соляной кислотой, с йодистым этилом. Какое строение имеет капролактан? Как его получают? Где применяют?

47а. Каким образом α -аминовалериановая кислота реагирует с соляной кислотой, с ангидридом уксусной кислоты, с едким натром? Возможно ли для этой кислоты существование стереоизомерных форм? Приведите схемы получения капрона из капролактама, а последнего из бензола через циклогексан.

47б. Напишите формулу биозы, состоящей из остатков альдогексоз, связь между которыми образована кислородным мостиком 1-1. Укажите, к каким дисахаридам она относится: к восстанавливающим

ющим или невосстанавливающим? Почему? Какие реакции для нее характерны? Приведите их.

48а. На альдопентозу (арабинозу) подействуйте метиловым спиртом в присутствии хлористого водорода, а затем хлористым метилом в присутствии оксида серебра. Что произойдет, если полученное соединение нагреть с разбавленным раствором соляной кислоты? Напишите реакции перехода от D-арабинозы к D-глюкозе.

48б. Получите из соответствующей непредельной кислоты β -аминопропионовую кислоту и напишите для нее реакции взаимодействия с йодистым метилом, с пентахлоридом фосфора и метиловым спиртом.

49а. Какое строение имеют изомерные аминовалериановые кислоты? Какие из них могут существовать в виде оптических изомеров и почему? Изобразите формулу дипептида, построенного из остатков β -аминопропионовой кислоты. Как α -аминовалериановая кислота взаимодействует с водным раствором едкого натра, азотистой кислотой, с уксусным ангидридом?

49б. Напишите структурные формулы нециклической и циклической (полуацетальной) форм D-глюкозы. Отметьте в них асимметричные атомы углерода. Напишите уравнения реакций взаимодействия D-глюкозы с этиловым спиртом (в присутствии едкого хлористого водорода) и с гидроксиламином.

50а. Напишите структурную формулу элементарного звена крахмала. Какое строение имеют амилоза и амилопектин? Укажите основные свойства крахмала. Приведите схему его гидролиза. Для чего крахмал применяется в текстильной промышленности?

50б. Получите из α -броммасляной кислоты соответствующую аминокислоту и напишите для нее реакции с водным раствором гидроксида натрия и йодистым метилом.

51а. Как осуществляется гидролиз белков? К какому классу принадлежат соединения, образующиеся при гидролизе? Приведите примеры этих соединений. Как связаны между собой остатки α -аминопропионовой и α -аминомасляной кислот в молекуле дипептида? Как эти кислоты взаимодействуют с уксусным ангидридом?

51б. Напишите структурную формулу элементарного звена целлюлозы, проведите гидролиз целлюлозы. Для чего в промышленности она применяется? Какое строение имеют следующие производные целлюлозы: тринитроцеллюлоза, триацетат целлюлозы? Как их получают и для чего применяют?

52а. С помощью гидроксиламина и других химических реактивов по методу Воля осуществите переход от D-глюкозы к альдопенто-

зе соответствующего строения. Для последней напишите реакции окисления бромной водой и с фенилгидразином.

52б. Как в промышленности получают фурфурол из пентоз? Напишите реакции окисления и восстановления фурфурола. Каким образом превратить фурфурол в фуран? Для чего в промышленности используют фуран? Приведите схему превращения фуран в адипиновую кислоту.

53а. Каким образом γ -аминовалериановая кислота реагирует с едким натром, с соляной кислотой, с уксусным ангидридом? Какое строение имеет лактам этой кислоты? Укажите асимметричный атом углерода в молекуле этой кислоты.

53б. При действии фенилгидразина осуществите переход от D-глюкозы к D-фруктозе. Для последней напишите реакции восстановления, ацилирования уксусным ангидридом и окисления пероксидом водорода.

54а. Изобразите общую формулу клетчатки. Как получают и какое применение в промышленности имеют азотнокислые и уксуснокислые эфиры клетчатки?

54б. Напишите формулы следующих соединений: α -хлортиофена, β -нитропиридина, 2-метилпиррола, 2,4-диэтилфурана. Напишите реакции восстановления этих соединений водородом в присутствии катализатора.