Указания к решению задач:

Избегать длинных описаний, решение обязательно должно содержать формулы и химические уравнения. Необходимо указывать условия, при которых осуществляется та или иная реакция.

Все органические соединения необходимо изображать с помощью сокращенных структурных формул (например, СН3−СН2−NH2, СН3−СН2−СН2−СООН). Перенос химических формул не допускается.

Для всех исходных и конечных органических соединений в химических реакциях, которые были использованы для решения задач, указать либо тривиальные, либо систематические названия.

### 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 магнийгалоидной) или кратной связи можно присоединить углеродсодержащую группу (KCN, CO2, CO, карбонильные соединения и некоторые др.). После укорочения или увеличения углеродной цепи уже стремятся видоизменять функциональные группы на требуемые в задании.

При синтезе ароматических соединений с несколькими заместителями (функциональными группами) из бензола (или нафталина) необходимо воспользоваться правилами ориентации (П. Кернер, Ф. Ф. Бейльштейн) и в нужной последовательности провести реакции.

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 нижеприводимых примеров решения типовых задач даются правила, которые важно знать для успешного написания задач.

Задача 1*.* Из 1-бутанола синтезировать 1-бутин.

*Решение*. Известно, что алкины (и в их числе 1-бутин) можно получить действием спиртового раствора щелочи на вицинальные дигалогенпроизводные (т. е. в нашем случае можно взять 1,2-дибром-бутан). Последнее вещество образуется при действии молекулярного брома на 1-бутен. В свою очередь, 1-бутен легко получается дегидратацией (отщеплением воды) из 1-бутанола. Эти превращения могут быть выражены следующей схемой реакций (названия под каждой формулой не указаны, так как в тексте решения они все приведены):



Задача 2. 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 сухого хлористого водорода).

*Решение*. Согласно стандарту 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.



Перспективные формулы (формулы У. Хеуорса) 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. Хеуорса. Отсчет углеродных атомов ведется справа налево по их цепи:



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).



Задача 3. Напишите схемы получения всех изомерных нитрохлорбензолов из бензола.

*Решение*. При наличии в бензольном ядре двух заместителей возможно получение трех изомеров: *о*-, *м*- и *п*-нитрохлорбензолов. Синтез из бензола того или иного изомера зависит от последовательности введения заместителей NO2- и Cl-. Хлор – заместитель первого рода, нитрогруппа – заместитель второго рода. Если сначала бензол прохлорировать, затем промежуточный продукт (хлорбензол) пронитровать, то получится смесь *о*- и *п*-нитрохлорбензолов:



Если же бензол сначала пронитровать, а полученный нитробензол подвергнуть хлорированию, то образуется *м*-нитрохлорбензол.



Названия соединений под формулами в реакциях отсутствуют, так как все они употреблены в ходе решения задачи.

Задача 4. 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», т. е. можно употребить названия кислоты и спирта, из которых он построен. Единственная трудность – надо знать тривиальные названия кислот. Систематические названиях 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, этилэтаноат (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 5. Получите диазосоединение из *п*-хлоранилина и проведите его сочетание с *о*-нитро-*N*,*N*-диметиланилином. Укажите, к какому классу принадлежит конечный продукт?

*Решение*. Диазосоединение 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 идет как замещение водорода в *пара*-положении к амино- или гидроксильным группам с образованием азогруппы. Если это положение занято (например, алкильными или ацильными группами), то азосочетание осуществляется в *орто*-положении к амино- или гидроксильной группам. Схема данной реакции следующая:



Принадлежность соединения к конкретному классу определяется по наличию в нем самой старшей функциональной группы. Обычно эта группы записывается в конце названия (здесь: азогруппа). Ответить на вопрос о классе предлагается студентам самостоятельно.

### СОВРЕМЕННЫЕ ФОРМУЛИРОВКИ ОСНОВНЫХ ПРАВИЛ

1. Правило замещения атомов водорода в алканах: прочность связей С–Н уменьшается в ряду Сперв–Н > Cвтор–H > Cтрет–Н.

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 НХ присоединяется к более гидрированному атому углерода у кратной связи, т. е. к тому атому углерода, у которого меньше алкильных электронодонорных заместителей.

Наблюдаются исключения из правила, если имеется электроноакцепторный заместитель у кратной связи 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: галогеноуглеводороды и спирты.

Наблюдается исключение из правила (вариант А. Гофмана), 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 *о*- и *п*-положения, а заместители второго рода затрудняют электрофильное замещение и направляют реагент в *м*-положения.

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

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

9. Правило Ф. Ф. Бейльштейна о несогласованной ориентации: в присутствии двух заместителей первого рода реагент в основном направляет в *о*- и *п*-положения сильнейший из них, при наличии двух заместителей второго рода – слабейший из них; если в ядре два заместителя разных родов, то ориентацию ведет 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 кетонов: 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 NR2 > NHR > NH2 > OH > OR > CH3 > C2H5 > CH2R > (CH3)2CH > F > Cl > Br > I > NHCOR > CH2X. В этом ряду убывает сила насыщать электронной плотностью ароматическое ядро (бензол, нафталин).

14. Электроноакцепторность заместителей II рода уменьшается в ряду NO2 > C≡N > SO3H > COOH > COOR > CHO > CF3 > CCl3 > 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 (их нет для 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 определяют кратные связи (= или ≡). При отсутствии функций-суффиксов и кратных связей нумерация основана на позициях в цепи суффиксов-префиксов и углеводородных заместителей. Сумма их положений в цепи должна быть минимальной. Все буквенные обозначения пишут слитно, между цифрами ставят запятые, между буквами и цифрами – дефисы. Старшинство функций-суффиксов (основных характеристических групп) убывает в следующем ряду: -COOH > -SO3H > -COOR > -CONH2 > -C≡N > -CHO > -COR > -OH. Старшинство функций-префиксов (младших функций) и углеводородных заместителей устанавливается по алфавитному порядку.

**Задачи**

16а. Получите пропан сплавлением натриевой соли карбоновой кислоты соответствующего строения со щелочью. Напишите для этого алкана реакции бромирования, нитрования и сульфохлорирования.

16б. Любым способом получите 2-метил-1-бутен и напишите для него реакции с бромистым водородом (в присутствии и отсутствии пероксида водорода), водородом (в присутствии никелевого катализатора) и озоном.

34а. Получите изопрен из изопентана, приведя условия данного превращения. Напишите реакции 1,2- и 1,4-полимеризаций изопрена. Какой натуральный продукт имеет *цис*-форму одного из этих полимеров? Где применяется данный полимер?

34б. Какие реакции протекают при взаимодействии 3-метил-1-бутина со следующими реагентами: бромом (1 моль), бромистым водородом (1 моль), металлическим натрием в жидком аммиаке, синильной кислотой в присутствии цианистой меди (I)?

37а. Как получить этилбензол, исходя из бензола? Какое соединение образуется при гидрировании этилбензола? Подействуйте на этилбензол концентрированной азотной кислотой (1 моль) в присутствии серной кислоты, перманганатом калия (окисление).

37б. Получите любым способом хлористый изобутил и напишите для него реакции с цианистым калием, аммиаком (в избытке), этилатом натрия, спиртовым и водным растворами гидроксида натрия.

55а. При помощи каких реагентов можно осуществить нижеуказанные превращения: ацетилен → уксусный альдегид → этанол → бромистый этил → диэтиловый эфир? Напишите уравнения реакций.

55б. Из каких спиртов и каким образом можно получить бутаналь и 2-пентанон? Как взаимодействуют эти соединения с гидроксиламином, цианистым водородом и гидросульфитом натрия?

79а. С помощью магнийорганических соединений получите изомасляную кислоту. Напишите для нее реакции с этиловым спиртом, аммиаком. Подвергните продукт последней реакции нагреванию в присутствии водоотнимающего реагента (например, фосфорного ангидрида).

79б. 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?

97а. Напишите проекционные формулы следующих продуктов: *β*-*D*−глюкопиранозы, *α*-*D*−маннопиранозы, *β*-*D*−фруктофуранозы. Из этих веществ получите метил−*β*-*D*−глюкопиранозид, пентаацетил−*α*-*D*−маннопинанозу, пентаметил−*β*-*D*-фруктофуранозу.

97б. Напишите уравнения реакций *α*-аминомасляной кислоты с этиловым спиртом, соляной кислотой, иодистым этилом и азотистой кислотой. Какое строение имеет *ε*-капролактам? Как его получают в промышленности, где применяют?