

МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра органической химии

## **МЕТОДЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

*Методические разработки к спецкурсу*

Издательство "Самарский университет"  
1996

Методические разработки к спецкурсу "Методы органического синтеза" предназначены для студентов, специализирующихся по органической химии.

Задачи и упражнения, как и приведенная в дополнение к ним программа спецкурса, охватывают методы синтеза углеводов различных классов, исключая арены, и их превращения.

Для наиболее трудных задач приведены ответы, так как обстоятельное обдумывание приведенного ответа также приносит большую пользу.

Второе издание пособия дополнено несколькими задачами и введением, в котором кратко описаны некоторые методы построения и разрушения углеродного остова и даны фрагментарные понятия терминам современного органического синтеза.

Составитель канд. хим. наук, Названова Г.Ф.

Отв. редактор канд. хим. наук, Дерябина Г.И.

© Г.Ф. Названова, составление, 1996

## Введение

С каждым годом возрастает потребность в разработке более дешевых и простых путей получения различных сложных веществ. Эта потребность не может быть удовлетворена без умения научного планирования органического синтеза, его стратегии и тактики.

Одним из эффективных методов усвоения этих вопросов является решение задач по составлению плана синтеза конкретных соединений. Это развивает самостоятельную, творческую работу студентов и, кроме того, позволяет осознанно и более быстро усвоить значительный объем информации синтетической органической химии.

Искусство составления принципиальной схемы многостадийного синтеза представляет **стратегию синтеза**.

Для превращения исходного вещества в целевое соединение (ЦС) надо осуществить по крайней мере одну химическую реакцию. Выбор наиболее подходящего химического превращения, условий его проведения, обеспечивающих максимальный выход ЦС и сводящих к минимуму побочные реакции, составляет **тактику органического синтеза**.

Возможны два направления в разработке плана синтеза: синтетическое и ретросинтетическое. Синтетическое направление совпадает с направлением самого синтеза - от исходных веществ к ЦС. Этот путь приемлем в случае, если исходные вещества заранее заданы. В основе такого синтетического направления лежит в основном логика угадывания структуры исходного соединения по структуре ЦС.

Ретросинтетический путь синтеза подразумевает планирование синтеза от ЦС к исходным соединениям, т.е. подразумевает составление плана синтеза в направлении, обратном тому, в котором осуществляется синтез.

Решение соответствующих задач в данной методической разработке предполагает применение обоих этих направлений. А кроме того, требует применения как реакций наращивания углеродного скелета (конструктивные реакции, ибо они позволяют получать из простых соединений более сложные), так и деструктивных реакций (они ведут к укорочению углеродной цепи), а также реакций изменения, введения и удаления функциональной группы.

Поэтому воспользовавшись языком сжатых формул, приведем как отдельные конструктивные, так и деструктивные реакции.

### Конструктивные реакции

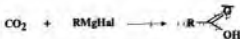
1. Реакции с использованием реактивов Гривьяра с последующим гидролизом продукта присоединения для получения:

а) Спиртов



R = H, R

б) Карбоновых кислот



в) Кетонов и альдегидов



з) Углеводородов

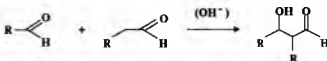


Сюда же можно отнести и реакции с участием ацетиленд-аниона:

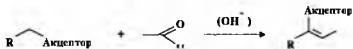
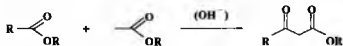


2. Реакции с использованием стабилизированных карбанионов:

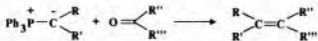
а) Альдольная конденсация



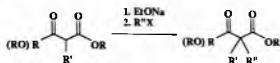
б) Конденсации, родственные альдольной



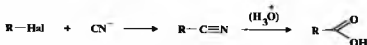
в) Реакция Виттига



2) Реакции алкилирования эфиров  $\beta$ -кетокислот (малоновой и алкил-малоновой) кислот



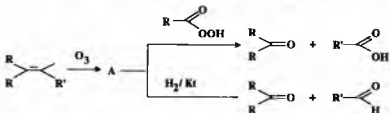
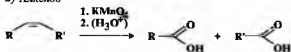
3. Синтез нитрилов, как исходных для получения кислот, а на их основе - их функциональных производных



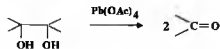
Деструктивные реакции

1. Реакции окисления:

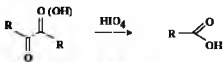
а) Алкенов



б)  $\alpha$ -Гликолей

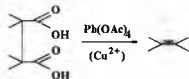


в)  $\alpha$ -Дикарбонильных соединений и  $\alpha$ -оксостиртов

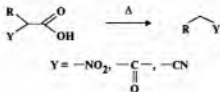


## 2. Декарбокислирование:

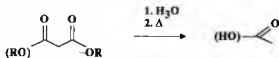
а) Дикарбоновых кислот с *вицинальным* положением карбоксильных групп



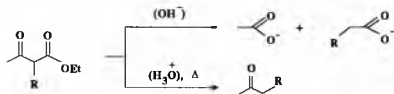
б)  $\alpha$ -Замещенных карбоновых кислот с электроакцепторными заместителями



Здесь же можно отнести и декарбокислирование ацетоуксусной и малоновой кислот, полученных гидролизом соответствующих эфиров

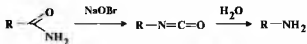


## 3. Реакция кислотного и щелочного расщепления замещенных $\beta$ -кетэфиров

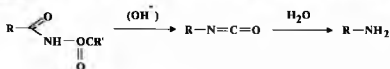


## 4. Нуклеофильные перегруппировки

а) Перегруппировка Гофмана (перегруппировка незамещенных по атому азота амидов через стадию образования изоцианатов)



б) *Перегруппировка Лоссена (перегруппировка O-ацильных производных гидроксамовых кислот)*



в) *Перегруппировка Курциуса (перегруппировка азидов карбоновых кислот)*



### 5. Реакция Хундликера-Бородина



Итак, надеемся, что приведенные реакции могут быть использованы для успешного решения задач.

Задачи, к которым даны ответы, отмечены звездочкой.

# ПРОГРАММА СПЕЦКУРСА

## "МЕТОДЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА"

### Введение

Органический синтез - основной метод органической химии. Роль и значение органического синтеза.

Ретросинтетический подход к планированию синтеза. Стратегия и тактика органического синтеза. Понятия о синтонах, электрофильные и нуклеофильные синтоны.

### Раздел 1

## ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКЕНЫ)

### 1. Способы введения двойной связи

#### *А. Реакции $\beta$ -элиминирования*

Прямая дегидратация спиртов: дегидратация в жидкой фазе, дегидратирующие агенты, недостатки метода жидкофазной дегидратации; парофазная каталитическая дегидратация спиртов, её преимущество перед дегидратацией спиртов в жидкой фазе. Косвенная дегидратация спиртов: пиролиз ацетатов, механизм реакции; пиролиз хсантогенатов (метод Чугасва), механизм реакции преимущества и недостатки метода; прямое дегидрогалогенирование галоидных алкилов, E1 и E2 механизмы реакции, возможные конкурирующие реакции, дегидрогалогенирующие агенты, определение "региоселективная и региоспецифическая реакция"; косвенное дегидрогалогенирование галоидных алкилов: метод исчерпывающего метилирования реакция Гофмана или гофмановский распад, E2 - механизм. Пиролиз оксидов третичных аминов по Коупу. Дегалогенирование (восстановительное элиминирование) вицинальных диалогенидов, механизм реакции, дегалогенирующие агенты. Элиминирование галогенгидринов, галогенэфиров, одновременного декарбоксилирования и дегидратации  $\beta$ -гидроксикарбоновых кислот, декарбоксилирование производных  $\beta$ -галогенкарбоновых кислот, декарбоксилирование 1,2-дикарбоновых кислот. Элиминирование  $\beta$ -оксифосфин-оксидов,  $\beta$ -оксисиланов.

*Б. Синтез алкенов, исходя из веществ, являющихся непредельными соединениями, содержащими  $C=C$  и  $C=O$  или тройные  $C\equiv C$  связи.*

Синтез олефинов из карбонильных соединений и фосфорилидов по Виттигу: механизм реакции, преимущества и недостатки метода, синтетическое использование реакции Виттига с применением некоторых Р-илидов, содержащих функциональные группы. РО активированное олефинирование по Хорнеру фосфиноксидов и фосфонатов. Синтез алкенов методом Бутлерова, димеризация и содимеризация алкенов по способу Циглера. Синтез алкенов действием магнийорганических соединений на непредельные моно- и диалоген-производные (Левина и Скварченко). Каталитические и некаталитические методы стереоспецифического восстановления ацетиленовых углеводородов в цис- и транс-алкены. Стереоспецифическое восстановление винилгалогенидов.



## 2. Химические свойства алкенов

Донорно - акцепторные  $\pi$  - комплексы переходных металлов, зависимость комплексообразования от конфигурации алкенов, сравнительной напряженности циклов в случае циклических углеводородов. Структура  $\pi$  - комплексов, область их применения, подтверждение олефиновых комплексов данными ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Гидроборирование олефинов, применение данной реакции в качестве метода гидратации алкенов, протекающего против правила Марковникова. Присоединение азотной кислоты, нитрозилхлорида, сульфенилхлорида, пятихлористого фосфора, солей ртути, азотного ангидрида, четырехоксида азота, хлорангидридов и ангидридов кислот. Реакция карбонилирования алкенов (оксосинтез по Реппе). Реакция Приуса. Реакции циклоприсоединения: отличительные особенности, классификация реакций циклоприсоединения ( $1+2 \rightarrow 3$ ,  $2+2 \rightarrow 4$ ,  $2+3 \rightarrow 5$ ,  $2+4 \rightarrow 6$ ). Присоединение карбенов и галогидкарбенов: различие в механизме присоединения синглетных и триплетных карбенов с образованием циклопропановых структур. Методы генерирования карбеновых интермедиатов: фотолит кетена, диазометана, эпоксидов, диазиринов. Термолиз  $\alpha$  - галогенртутных соединений. Получение галогидкарбенов действием сильных оснований или металлоорганических соединений на алкил-галогениды. Получение карбенов с применением межфазного катализа.

Радикальные реакции присоединения: методы иницирования, типы инициаторов. Присоединение полигалогидметанов (хлороформ, четыреххлористый углерод, бромтрихлорметан).

Присоединение соединений с подвижным атомом водорода: первичные и вторичные спирты, сероводород, тиоспирты, малоновый и ацетоуксусный эфиры. Теломеризация. Гидрирование алкенов: каталитическое (гомогенное и гетерогенное), ионное.

Важнейшие реакции окисления алкенов с разрывом  $\pi$  - связи: реакция Прилежаева, её механизм; реакция Вэгнера, реакция Вудворда, окисление тетраацетатом свинца, тетраоксидом осмия.

Реакции алкенов с сохранением двойной связи - реакции замещения атомов водорода в аллильном положении: аллильное хлорирование, бромирование, аллильное окисление (аутоокисление, окисление эфирами надкислот, окисление диоксидом селена, окисление комплексом хромового ангидрида с пиридином).

Некоторые промышленные реакции: алкилирование (механизм реакции), полимеризация в присутствии катализаторов Циглера-Натта).

### Раздел 2

## ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАДИЕНЫ)

### 1. Диены с изолированной системой двойных связей

Способы получения 1,4- и 1,5-диенов из аллильных галогенидов и другие методы.

Свойства: окисление, изомеризация в сопряженные диеновые углеводороды под действием сильных кислот и оснований, димеризация.

## 2. Алленовые углеводороды

Методы получения алленовых углеводородов (методы Густавсона, Гинзбурга, Деринга, присоединение литийалкилов к винилалкилацетиленам) и замещенных алленов (бромалленов, алленовых кислот и спиртов).

Химические свойства: гидрирование, галогенирование, присоединение галогенводородов, воды, спиртов, карбенов. Димеризация алленов (Лебедев). Ацетилен - аллен - диеновая прототропная перегруппировка (Фаворский).

Синтез кумуленов: триенов восстановлением бутин-2-диолов-1,4 (Жун и Больман) и пентадиенов (восстановлением гексадиин-2,4-диолов-1,6).

Свойства кумуленов: восстановление, глубокое окисление, действие кислот и щелочей.

## 3. Диеновые углеводороды с сопряженной системой двойных связей

Методы получения: контактная изомеризация несопряженных диенов, каталитическое гидрирование винилацетиленов, каталитическое дегидрирование алкенов и алканов, окислительное дегидрирование алкенов и алканов. Пиролиз алкил-1,3-диоксанов и дизифиров дикарбоновых кислот. Элиминирование галогенводорода из галогенолефинов. Реакция Виттига применительно к синтезу диеновых структур. Получение сопряженных диеновых углеводородов из ацетилена.

Химические свойства: реакции присоединения, протекающие только в 1,2- и 1,4-положениях, димеризация (Лебедев, Рид, Фостер, Циглер) и тримеризация (Вильке) дивинила. Полимеризация.

## 4. Диеновый синтез

Возможные компоненты диенового синтеза: диены, гетеродиены, диенофилы, гетеродиенофилы. Условия реакции: температура, давление, катализаторы, растворители. Основные закономерности диенового синтеза: влияние объема заместителей при C2- и C3-диена, пространственное расположение кратных связей, "дис"-принцип, "эндо"-правило, ограничение правила о преимущественном эндо-присоединении, структурная направленность. Механизм реакции, правило Вудворда-Гофмана.

Ароматические углеводороды из аддуктов (Левина, Схварченко).

Ароматические углеводороды, бензол, диклоны и  $\alpha$ -пироны в диеновом синтезе.

Ретродиеновый распад, его синтетическое применение (синтез винилцикло-гексана и аллиламина).

## Раздел 3

# АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКИНЫ)

## 1. Синтез алкинов

Дегидрогалогенирование предельных и непредельных галогенидов под действием кислородсодержащих оснований, амидов натрия, литийорганических соединений.

Алкилирование ацетиленидов щелочных металлов, возможные побочные реакции при данном способе синтеза алкинов. Окислительная конденсация ацетиленидов (реакция Глазера). Реакция между магнийорганическими соединениями и пропаргилгалогенидами. Окисление бис-гидразонов  $\alpha$ -диктонов.

## 2. Химические свойства алкинов

Ацетилениды, координационные полимеры. Реакции этилирования карбонильных соединений, ортоугольных и ортомуравьиных эфиров, солей диазония. Реакции винилирования: присоединение к ацетилену спиртов, меркаптанов, карбонилирования кислот и их хлорангидридов, углеводородов. Гидроборирование алкинов. Свободно-радикальные реакции присоединения. Реакции 1,3-диполярного присоединения (диазолоканы, азиды, оксиды нитрилов, карбалдоксикарбены). Присоединение карбенов (Дьяконов, Вольпин). Карбонилирование алкинов. Ди-, три-, тетрамеризация и полимеризация (Зелинский, Казанский, Шеффер, Ньюланд, Реппе).

### Раздел 4

## АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (ЦИКЛАНЫ)

### 1. Синтез углеводородов с малыми циклами, их свойства

Интрамолекулярная конденсация 1,3-дибромидов и других 1,3-дизамещенных. Синтез Перкина. Метод Кижнера. Взаимодействие непредельных соединений с карбенами, ограничения данного метода. Реакция Симмонса-Смита. Синтез трехчленных циклов с участием S-лигандов.

Тетрагидропиридазины в синтезе циклобутанов (Левина, Шабаров). Реакции 2+2→4-циклоприсоединения кетенов к сопряженным диенам (Штаудингер), алкенов к алкенам. Димеризация алленов.

Ненасыщенность трехчленного цикла. Реакции, протекающие с размыканием цикла. Сопряжение трехчленного цикла с карбонильной группой и C=C-связью. Химия фенилциклопропана (Левина, Шабаров). Циклопропен, катион циклопропенилия.

Конформации циклобутана, его свойства: термическое разложение, каталитическое присоединение водорода, реакции с расширением цикла. Циклобутадиеи, циклобутадиеи-трикарбонилжелеза. Получение циклобутадиена с помощью матричной техники эксперимента.

### 2. Обычные циклы и их свойства

Методы получения: пиролиз солей дикарбоновых кислот (Ружичка), межмолекулярная и внутримолекулярная сложнотренильная конденсация эфиров дикарбоновых кислот (Дикман), внутримолекулярная циклизация динитрилов (Торп), превращение ациклических кетенов в углеводороды (Кижнер).

Переупорядочивание Демьянова. Взаимопревращение циклов (Зелинский-Неницеску, Турова-Поляк). Циклопентадиен.

### 3. Средние и макроциклы

Способы получения: циклизация динитрилов (Торп, Циглер), ацилоновая конденсация. Метод высокого разбавления и различные структурные факторы, влияющие на выход макроциклов. Трансаннулярные реакции.

## Раздел 5

### НЕБЕНЗОИДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

[Соли тропиля. Трополоны. Тропон.]

Ферроцен - представитель металлоценов, реакции электрофильного замещения. Реакции, идущие с расщеплением связи железа с циклопентадиенильными кольцами, реакции окисления. Основные направления практического использования ферроцена и его производных.

## Раздел 6

### О НЕКОТОРЫХ НОВЕЙШИХ ДОСТИЖЕНИЯХ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Проведение реакции в матрицах при низких температурах. Синтез-реакции с металлоатомами. Межфазный катализ. Сущность метода, области применения. Краун-эфиры, криптанды.

# ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ ПО СПЕЦКУРСУ "МЕТОДЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА"

## 1. СОЕДИНЕНИЯ С ОТКРЫТОЙ ЦЕПЬЮ (АЛКЕНЫ, АЛКАДИЕНЫ, АЛКИНЫ)

### 1. Алкены

1. Укажите путь синтеза 2-метилбутена-1 из этилового спирта.  
2. Из этилового спирта и любых необходимых неорганических и органических реагентов получите 2-метилбутен-2.

3. Какой катализатор - кислотный или основной - целесообразнее использовать для дегидратации спиртов:  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$  (1) и  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (2) с целью получения соответствующих стиролов (полимеризацией пренебречь).

4. С помощью каких реактивов и реакций можно превратить 3-метилпентен-1 в 3-метилпентен-2?

5\*. Какой из эфиров:  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OSOCH}_3$  (1) или  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OSOCH}_3$  (2) должен легче подвергаться термическому расщеплению с образованием  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ?

6. Дегидратация с помощью сильных протонных кислот метилтрет-бутил-карбинола приводит к смеси непредельных углеводородов, в которой основным компонентом является тетраметилэтилен. Объясните такое течение реакции.

7. При нагревании с серной кислотой неопентилового спирта образуется углеводород, который в результате озонирования с последующим восстановительным расщеплением образующегося озонида превращается в ацетон и ацетальдегид. Предложите структуру этого углеводорода и приведите схему его образования.

8. Определите, какая из кислот: (пиридил-2)уксусная (1) или фенилуксусная (2) - легче подвергается термическому декарбоксилированию, учитывая, что механизм этого процесса аналогичен механизму реакции Чугаева.

9\*. Дегидробромирование галогенидов  $\text{RCH}_2\text{CBr}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$  в растворе сильного основания в малополярном растворителе приводит по реакции элиминирования E2 к образованию изомерных олефинов  $\text{RCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  (1) и  $\text{RCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$  (2).

1) Если в качестве нуклеофильного агента использовать этилат калия, то соотношение олефинов  $1/2=Z$  изменяется следующим образом:

R	$\text{CH}_3$	$\text{C}_3\text{H}_7$	трет- $\text{C}_4\text{H}_9$	нео- $\text{C}_5\text{H}_{11}$
Z	0.43	1.0	1.17	6.10

Объясните этот результат и определите, исходя из него, пространственное влияние заместителей на ориентацию дегидробромирования;

2) Как изменится Z, если использовать трет-бутилат калия. Определите, исходя из этого, пространственное влияние основания.

10\*. 4-гидроксигексанон-2 в присутствии этилата натрия подвергается реакции элиминирования. Предложите механизм реакции, согласующийся со следующими экспериментальными наблюдениями:

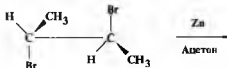
а) реакция имеет второй порядок, и её скорость зависит от концентрации ионов  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ;

б) если этилат натрия растворяют в спирте, обогащенном дейтерием, получают некоторое количество 4-гидроксигексана-2-[3- $^2\text{H}$ ].

11\*. Реакция пропилхлорида со щелочью в 50%-ном водном диоксане привела в результате E2-отщепления к пропилену с выходом 45%. Как изменится выход олефина при добавлении в реакционную смесь диоксана?

12. Анализ продукта взаимодействия трет-пентилбромида со смесью  $C_2H_5OH - H_2O$  (80%  $C_2H_5OH$ ) методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) указывает на образование трех новых соединений, которым соответствуют 3 пика, отличающихся от пиков исходных реагентов и растворителей (различные времена удерживания). Относительные количества соединений были определены в таком соотношении: 60% соединения 1, 32% - 2, 8% - 3. Какие это продукты? Зная, что в кинетическое уравнение этих реакций входит только концентрация бромида, напишите механизм образования указанных соединений и дайте обоснование их соотношению.

13\*. Предскажите структуру алкена, получающегося в результате реакции элиминирования:



14. Бутин-2 в одном опыте восстанавливают  $LiAlH_4$ , а в другом водородом в присутствии  $Pd / CaCO_3$ . Получают два стереомерных непредельных соединения А и Б.

1). Соединение А и Б, обработанные по отдельности сильной кислотой, претерпевают следующие химические превращения: изомеризацию положения, пространственную изомеризацию и полимеризацию. Укажите структуры соединений А и Б и опишите механизмы этих химических превращений.

2). Изомеризация бутена-2 в бутен-1 обратима и протекает частично. Как можно перейти от бутена-1 к бутену-2 путем более полной и необратимой изомеризации? Какова будет при этом стереохимия бутена-2?

15\*. Какое соединение имеет более высокую температуру кипения: 1-бромбутен-1 или 1-бромбутен-2. Почему?

16. Подучите реакцией Чугаева 3-метилбутен-1 (исходный ксантогенат назвать). Для полученного олефина напишите реакции:

- Вагнера;
- присоединение этанола по Карашу;
- присоединение 2,4-динитрофенилсульфенилхлорида.

17. Осуществите синтез 2-метилбутена-1 реакцией Виттига. Проведите его бромирование N-бромсукцинимидом в присутствии пероксида трет-бутила. Приведите механизм реакции бромирования.

18. Какое соединение будет получаться преимущественно при монобромировании 2-метилпентена-2 N-бромсукцинимидом? Напишите схему реакции, дайте объяснение.

19. Получите реакцией Виттига изобутилен и осуществите его бромирование N-бромсукцинимидом в присутствии пероксида бензоила. Приведите механизм реакции бромирования.

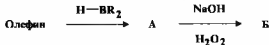
20. Почему получение дигалогенидов (бромидов, хлоридов) из алкенов лучше проводить в темноте?

21. 1-Хлор-3-метилпентен-2, полученный путем нестереоспецифического синтеза, обрабатывают бромистым водородом. Какие продукты получаются и по какому механизму?

- При полном отсутствии следов пероксида?

2). В присутствии пероксида бензоила в газовой фазе ?

22. Через соответствующий ксантогенат (назвать) получите 3,3-диметил-пентен-1 и, используя его в качестве исходного вещества, осуществите ряд последовательных превращений:



23. Из пропилена, применяя доступные органические и неорганические реактивы, получите:

- 1) 1,1-диметокси-2-метилпропан;
- 2) аллиловый спирт;
- 3) n-масляную кислоту;
- 4) иодистый изопропил;
- 5) 2-метилпентанол-2
- 6) аллиловый эфир;
- 7) 2,4-диметилпентанон-3.

24. Используя в качестве исходного вещества этилен, получите:

- а) этилпропионат;
- б) этилизопропиловый эфир;
- в) 3-метилпентанол-3.

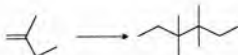
25. С помощью каких реакций можно осуществить превращения этилена в смешанный ангидрид уксусной и пропионовой кислот ?

26. Покажите, каким образом могут быть осуществлены приведенные ниже превращения (укажите реагенты и условия реакций; учтите, что может потребоваться несколько стадий). Напишите механизм для каждой из использованных вами реакций:

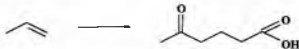
а)



б)



в)



г)



27. Синтезируйте из изобутилена:

- а) хлористый трет-бутил;
- б) 3-нитро-2-метилпропан;

- в) диизопропенилсульфид;
- г) трет-бутиламин;
- д) изопропиламин.

28. Предложите схему превращения пропилена в хлоранид гидридпропионовой кислоты.

29. Два углеводорода, каждый из которых имеет брутто-формулу  $C_4H_8$ , легко поглощают один моль водорода при гидрировании над платиной; при действии надбензойной кислоты превращаются в соединения  $C_4H_8O$  и при озонлизе образуют только уксусный альдегид. Предложите структуры этих углеводородов.

30\*. Из этанола получите дивиниловый эфир.

31. Какое из двух соединений - этилен или тетраметилэтилен будет легче присоединять бром? Дайте объяснение.

32. Из пропилена и неорганических реагентов получите изопропиловый эфир пропионовой кислоты. Приведите уравнения соответствующих реакций.

33. 3-Циклопентилбутен-1 обрабатывают N-бромсукцинимидом. Известно, что исходят из правовращающего продукта.

1) Каковы продукты и механизм реакции?

2) Какова стереохимия этих продуктов?

34. Двум изомерным углеводородам, А и Б, выделенным из бензина, соответствуют следующие физические свойства и аналитические данные:

	Т. кип. °С	Т. пл. °С	С, %	Н, %
А	68.6	-141	85.63	14.34
Б	67.9	-133	85.63	14.34

Как А, так и Б быстро обесцвечивают бромную воду и раствор перманганата калия и при озонировании дают одинаковые продукты. Укажите возможные структуры А и Б. Какое исследование Вы считаете необходимым предпринять для установления структуры и конфигурации А и Б?

35. Покажите, каким образом кротиловый спирт ( $H_3CCH=CHCH_2OH$ ) может быть синтезирован из ацетальдегида с использованием в ходе синтеза продуктов альдольной конденсации?

36. Какие продукты должны образоваться при реакции бромформа  $CHBr_3$  с трет-бутилатом калия в трет-бутиловом спирте в присутствии (а) транс-бутена-2 и (б) цис-бутена-2?

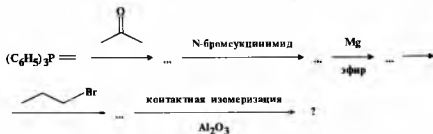
37. Озонирование смеси олефинов, которая в действительности получается в таких условиях, дает (наряду со смесью других альдегидов и кетонов) значительное количество бутанона. Написать структуру и механизм образования олефина  $C_{10}H_{20}$ , получение которого возможно при реакции димеризации под действием серной кислоты; при озонлизе этот олефин дает бутанон и карбонильное соединение с шестью углеродными атомами.

38. Назовите продукты, преимущественно образующиеся в результате присоединения хлористого водорода к каждому из приведенных ниже алкенов. Обсудите Ваши предложения:

- а)  $H_2C=CCl_2$ ;
- б)  $(CH_3)_2C=CCl_2$ ;
- в)  $CF_3CH=CHCl$ ;
- г)  $CH_3OCH=CHF$ .



39. Осуществите следующие превращения:



40. Присоединение брома к 3,3,3-трихлорпропену в уксусной кислоте дает только один дибромид. Если же реакция ведется в неполярном растворителе в присутствии пероксидов или при облучении, образуется смесь двух изомерных дибромидов. Чем это объясняется? Каково строение образующихся дибромидов?

41. Используя в качестве исходного вещества этилен, напишите схему получения:

- 1,1-диэтоксипропана (диэтилацеталь пропионового альдегида);
- n-пропиламина.

42. Получите, применяя только неорганические реагенты:

- из бутена - 1 - 3-метилгептанол-3;
- из изобутилена - триметилуксусную (пивалиновую) кислоту.

43. Предложите наиболее рациональный путь синтеза 2,3,4-триметилпентен-6-ола-3 из трех возможных исходных веществ:

- 1,2-дибром-4,5-диметилгептанол-6;
- 6,7-дибром-2,3-диметилгептен-2;
- 6,7-дибром-2,3-диметилгептанол-2.

Обоснуйте выбор пути синтеза.

44. Напишите реакции радикального присоединения этилмеркаптана в присутствии какого-либо конкретного химического инициатора к изомерным бутиленам. Объясните, какой из сульфидов образуется легче. Почему?

45. Покажите, каким образом  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  может быть получен по реакции, протекающей с участием реактива Гриньяра.

46. Напишите схемы превращения окиси этилена в

- валериановую кислоту;
- 2-меркаптоэтанол;
- 3-метилбутанол-1;
- 2-бромбутан.

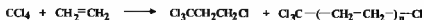
47. Напишите механизм и укажите характер продуктов при реакции брома с триметилэтиленом, растворенным в метиловом спирте, содержащем хлористый литий.

48. Предложите два метода получения изопропилового спирта из этилена.

49. Укажите, каким путем можно синтезировать приведенные ниже соединения из указанных исходных веществ и любых других необходимых органических и неорганических реагентов. Укажите реагенты и условия реакций:

- 3-хлорпропилэтанат из 3-хлорпропена-1;
- метил-трет-бутиловый эфир из изобутилена;
- 2-нитропропан из пропилена;
- изопропилнитрит из пропилена.

50\*. Реакции присоединения полигалогеналканов к олефинам часто осложняются процессами теломеризации, например:



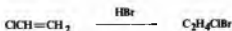
В каком случае более вероятно образуются теломеры: при присоединении к винилацетату ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$ ) четыреххлористого углерода или трихлор-бромметана? При решении задачи следует пользоваться значениями энергии диссоциации связей.

51. На основе относительных энергий переходных состояний установите структуры соединений, образующихся в результате приведенных ниже реакций:

а)

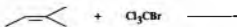


б)

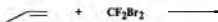


52. Какие соединения образуются в следующих реакциях в условиях инициирования радикальных процессов:

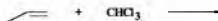
а)



б)



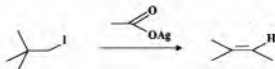
в)



При решении задачи следует пользоваться значениями энергий диссоциаций связей.

53. Бутен-2 подвергнут эпоксицированию. Каждый из двух полученных при этом  $\alpha$ -оксидов обработан аммиаком в растворе бензола. Изобразите пространственную структуру  $\alpha$ -оксидов и конечных продуктов реакции.

54. Приведите механизм реакции:



## 2. Алкадиены

1. Напишите предельные резонансные структуры для соединения:



2. Осуществите контактную изомеризацию диизобутена в присутствии какого-либо основного контактного вещества.

3\*. Какие соединения могут образоваться при взаимодействии магния в эфире с хлористым кротилом?

4. Предложите наиболее рациональный путь синтеза октадиен-1,7-ола-4. Обсудите и сравните с другими возможными путями.

5. Получите 2,3-диметилбутадиен-1,3 и подвергните его полимеризации.

6. Установите строение диенового углеводорода состава  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ , если известно, что присоединяя одну молекулу брома, он образует продукт состава  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$ , в результате озонолиза которого получается бромацетон  $\text{BrCH}_2\text{COCH}_3$ .

7. Предложите путь синтеза 2,5-диметилгексадиена-1,5 из изобутилена.

8. Получите аллен из пропилена. Укажите, каким образом можно отделить продукт от образовавшегося одновременно метилацетилена.

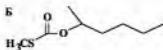
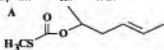
9. Пользуясь методом Дёринга, получите 2-метилпентадиен-2,3.

10. Получите из соответствующего ацетиленового спирта 1-бром-3-метил-бутадиен-1,2.

11. Осуществите димеризацию диаллила.

12. Один моль углеводорода поглотил один моль водорода в присутствии платинового катализатора. После озонолиза образующегося вещества получена смесь ацетона и ацетальдегида. Каким строением мог обладать исходный углеводород?

13. Объясните, почему двойная связь при пиролизе соединения А образуется быстрее, чем при пиролизе соединения Б.



14. Напишите реакции диенового синтеза для дивинила и изопрена, применяя в качестве диенофилов кротоновый альдегид  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$  и цитраконовый ангидрид



15. Одно из отличий в химическом поведении пентадиена-1,4 и пропилена состоит в том, что отрыв водорода из положения 3 пентадиена-1,4 при атаке свободными радикалами или сильными основаниями происходит гораздо легче, чем отрыв водорода от метильной группы пропилена. Объясните почему?

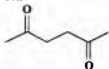
16. Реакцией Дильса-Альдера получите 4-метил-3-циклогексенкарбальдегид.

17. Напишите структурные формулы продуктов, ожидаемых для каждой из приведенных ниже реакций:

а) бутадиен и акриловая кислота с последующим действием брома;

б) пентадиен-1,3 и хлористый водород (1 моль).

18. Изобразите строение участка цепи полимера, при озонлизе которого образуется дикетон



Каково строение исходного мономера ?

19. Пользуясь методом Гинзбурга, получите 1,1-диметилаллен.

20. Какие соединения образуются при полимеризации аллена ?

21. Осуществите реакцию 2-метилпентадиена-2,3 с

а) дибромкарбеном;

б) дихлоркарбеном.

22. При окислении углеводорода  $C_8H_{14}$  образуется ацетон и щавелевая кислота. Какова структура этого углеводорода ?

23. Образование каких продуктов можно ожидать при обработке 3,7-диметилпентадиена-1,3,6 натрием в спирте и последующем окислении полученного соединения в жестких условиях ?

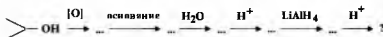
24. При добавлении бутадиена-1,3 к раствору тетрацианэтилена в тетрагидро-фуране выделяется бесцветный кристаллический продукт. Какое предположение можно сделать о строении этого соединения ? Напишите схему его образования.

25. Осуществите реакции циклоприсоединения между

а) алленом и акрилонитрилом;

б) алленом и акролеином.

26\*. Осуществите превращения:



### 3. Алкины

1. Укажите, каким путем можно синтезировать приведенные ниже соединения из указанных исходных органических веществ и любых других необходимых неорганических реагентов:

а) бутин-2 из н-бутилбромида;

б) 3-метилбутин-1-ол-3 из ацетона и иодистого метила.

Укажите условия.

2. Как можно разделить смесь углеводородов: пентана, пентена-1 и пентина-1?

Приведите последовательные реакции.

3\*.

1). Приведите два способа получения диизопропилацетилена из ацетилена.

2). Наряду с алкином в этой реакции образуется газообразное соединение, которое обесцвечивает разбавленный раствор перманганата калия.

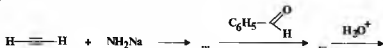
Объясните, каким путем мог бы образоваться побочный продукт ?

3). При синтезе трет-бутилацетилена из ацетиленида натрия образуется подобный побочный продукт. В каком случае он образуется в большем количестве - при синтезе диизопропилацетилена или трет-бутилацетилена ?

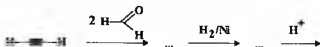
4) Предложите однозначный метод синтеза, приводящий к чистому трет-бутилацетилену.

4. Осуществите превращения:

а)



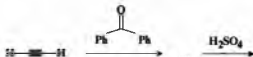
б)



в)



г)

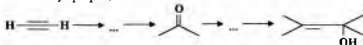


5. Назовите ацетиленовый углеводород, из которого легче всего получить бутин-2-овую кислоту. Схему последовательности реакций, если они есть, приведите.

6. Предложите схему получения малонового эфира из ацетилена.

7. Используя в качестве исходного вещества ацетилен, приведите схему получения 1,2-дибромбутана двумя методами.

8. Опишите схему превращений:



9. Что получится при действии на диброммагнийацетилен (комплекс Иосича) следующих реагентов:

а) хлористого алила (2 моль);

б) ацетилена (1 моль)?

10. Из оксида углерода и ацетилена получите тетрагидрофуран. Укажите реагенты и условия реакции.

11. Предложите схемы превращения ацетилена в:

а) бутанон;

б) формальдегид.

12. Синтезируйте, используя в качестве исходных реагентов только неорганические вещества:

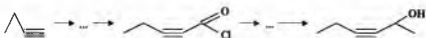
а) ацетилендикарбоновую кислоту;

б) 2,5-диметилгексин-3-диол-2,5.

13. Предложите наиболее рациональный путь синтеза

- а) октин-3-ола-2;  
 б) октин-2-ола-1.

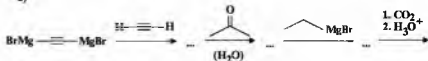
14. Допишите схемы следующих превращений:



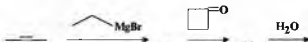
15. Можно ли ожидать, что HCN будет более сильной кислотой, чем ацетилен. Почему?

16. Расшифруйте схемы следующих превращений, напишите формулы промежуточных и конечных продуктов реакции:

а)



б)



17. Покажите, каким образом каждое из приведенных ниже соединений может быть синтезировано из указанных исходных веществ и необходимых неорганических реагентов:

а) из бутина-1:



б) из бутина-1:



в) из бутина-2:



Приведите условия реакций, назовите наиболее важные побочные процессы.

18. Какими превращениями можно доказать строение соединения  $\text{C}_6\text{H}_6$ , имеющего структурную формулу



19. Каким образом вы можете различить соединения в каждой из приведенных пар, используя химические пробы (желательно пробирочные реакции):

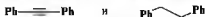
а)



б)



в)



20. Какие стадии необходимы, чтобы осуществить следующие превращения:

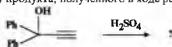
а)



б)



21. Приведите структуру продукта, полученного в ходе реакции:



## 2. ЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

### 1. Алциклические соединения

1\*. Укажите путь синтеза циклопропана из неорганических веществ.

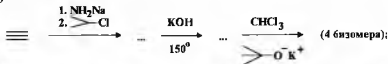
2. Из каких дигалогенпроизводных можно получить 1,2-диметилциклопропан? Дайте схемы реакции.

3. Используя в качестве исходного продукта карбид кальция, предложите схему синтеза циклобутана.

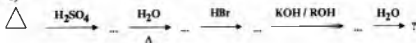
4. Какое производное циклопропана можно получить из тетраметилэтилена при действии на него хлороформа и трет-бутилата калия? Напишите схему реакции.

5\*. Приведите уравнения последовательных реакций:

а)



б)



6. Получите циклопропанкарбоновую кислоту из 1-хлор-3-бромпропана.

7. Напишите формулы изомеров, которые могли бы быть получены при расщеплении кольца метилциклопропана иодистоводородной кислотой. Образование какого из этих

изомеров является более вероятным, если принять во внимание закономерности, установленные Марковниковым и Зайцевым.

8. Используя реакции изомеризации, получите из циклопропилкарбинола циклопентан.

9. Покажите, каким образом каждое из приведенных ниже соединений может быть получено по реакции, протекающей с участием реактива Гриньяра:

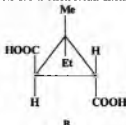
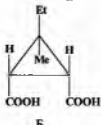
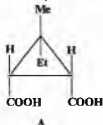
а)



б)



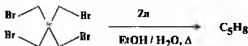
10. Укажите, какие из приведенных ниже соединений являются оптически активными:



11\*. Изобразите структурную формулу четырехчленного циклического углеводорода состава  $C_7H_{14}$ , которому соответствует:

- а) два пространственных изомера;
- б) четыре пространственных изомера.

12. Какова структура углеводорода состава  $C_5H_8$ , образующегося в результате следующей реакции:



13. При пропускании циклопропана через нагретый оксид алюминия происходит разрушение цикла и образование пропилена. Назовите этиленовые углеводороды, которые могут образоваться в этих условиях из метилциклопропана.

14. Какое соединение образуется при окислении водным раствором перманганата калия при комнатной температуре вещества



15. Покажите, каким образом с помощью метода получения алкенов из оксидов аминов в сочетании с другими реакциями можно синтезировать циклобутен из:

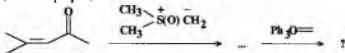
- а) циклобутанкарбонической кислоты;
- б) циклобутанола.



16. Напишите структурную формулу углеводорода состава  $C_6H_{12}$ , который:

- 1) не обесцвечивает при комнатной температуре водный раствор  $KMnO_4$ ;
- 2) реагирует с  $HI$  с образованием  $C_6H_{13}I$ ;
- 3) при гидрировании к качестве единственного продукта даёт метилдиэтил-метан.

17. Осуществите превращения:



18\*. Используя в качестве исходного вещества соответствующую карбоновую кислоту, получите в три стадии



19\*. Этилформиат, конденсируясь в присутствии  $C_2H_5ONa$  с 1-метил-1-ацетилциклопропаном, образует продукт. Приведите механизм реакции и структуру целевого соединения.

20. Приведите примеры циклических соединений с тройной связью в цикле. Чем обусловлена невозможность существования низших циклов с тройной связью?

21\*. Сколько молекул бромистоводородной кислоты можно отщепить от 1,2-дибромциклогексана при действии амида натрия?

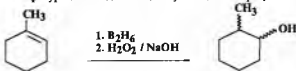
22. Используя ацетилен и бутадиен-1,3, получите циклогексан.

23. Покажите, каким образом каждое из приведенных ниже соединений может быть синтезировано из указанных исходных веществ и необходимых неорганических реагентов. Приведите условия реакций:

- а) 1,2-дибромциклогексан из ацетилена;
- б) гидроксиметилциклогексан из циклогексана;
- в) метилциклопентан из циклогексанола;
- г) циклопентанкарбоновую кислоту из циклогексанола;
- д) 1-метилциклогексен из циклогексанола.

24. Предложите способы получения цис- и транс-циклопентандиола-1,2 из циклопентанола и соответствующих необходимых реагентов.

25. Приведите конфигурацию соединения, получающегося в результате реакции:



26. Используя в качестве основного исходного вещества бензол, получите:

- а) циклопентанкарбоновую кислоту;
- б) циклогексанол.

27. Напишите структурную формулу соединения состава  $C_6H_{10}O$ , которое дает реакции на карбонильную группу и превращается при окислении в смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -метилглутаровых кислот.

28. Имеется два изомерных соединения состава  $C_5H_{10}$  (1) и (2). При действии брома соединение (1) дает продукт состава  $C_5H_9Br$ , соединение (2) -  $C_4H_{10}Br_2$ . При окислении (1) получается одна кислота состава  $C_5H_8O_4$ . При окислении (2) - смесь уксусной и пропионовой кислот. Напишите структурные формулы соединений (1) и (2).

29. Синтезируйте из циклогексанола:

- а) циклогексанкарбовую кислоту;
- б) циклогексен-1-ол-3;
- в) нитрил циклогексен-3-карбоновой кислоты.

Напишите уравнения соответствующих реакций.

30. Сравните свойства гексана, циклогексана и циклогексена. Объясните различие.

31. Цис-циклопентандиол-1,2 значительно более летуч ( $T_{\text{кип.}} 124^\circ\text{C}$  при 29 мм. рт. ст.), чем транс-изомер ( $T_{\text{кип.}} 136^\circ\text{C}$  при 22 мм. рт. ст.). Объясните это различие.

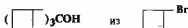
32. Какое соединение получится в результате реакции циклогексанона с диазо-метаном?

33. В какие соединения превратится циклобутилкарбинол под воздействием:

- а) бромистого водорода;
- б) дегидратирующих агентов?

34. Напишите схему реакции циклобутиламина с азотистой кислотой. Разберите её механизм.

35. Укажите путь синтеза



протекающей с участием реактива Гриньяра.

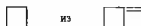
36. Объясните, каким образом циклогексанон ( $T_{\text{кип.}} 156^\circ\text{C}$ ) может быть отделен от циклогексанола ( $T_{\text{кип.}} 161^\circ\text{C}$ )?

37. Напишите уравнения синтезов приведенных ниже соединений из указанных исходных веществ. По возможности точно укажите условия реакции:

а)



б)



в) циклопентен-1-карбоновая кислота из циклопентанона.

38. Предскажите структуру основного ненасыщенного соединения, получающегося в результате элиминирования соединения:



39. Предложите схему превращения циклопентанона в циклогексанон.

40. Напишите диеновую конденсацию между:

- циклопентадиеном и бензохиноном;
- пропаргиловым альдегидом и циклопентадиеном;
- циклопентадиеном и ацетиленом.

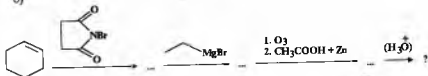
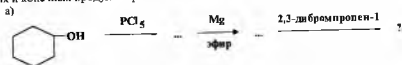
41. Предложите схемы, с помощью которых можно осуществить превращение:

- циклогексанола в циклопентан;
  - циклопропана в 2,3-диметилбутан;
  - циклопентанкарбоневой кислоты в циклопентиламин.
42. Осуществите синтез циклогексана из соответствующей двухосновной кислоты.

43. Напишите формулу строения соединения  $C_6H_{13}N$ , которое взаимодействует с водным раствором соляной кислоты, а в результате воздействия азотистой кислоты превращается в два изомерных соединения состава  $C_6H_{12}O$ . При дегидратации одного из изомерных соединений получается метиленикклопентан.

44. Приведите метод синтеза формилциклопентана из циклопентена как исходного органического вещества.

45. Расшифруйте схемы следующих превращений, напишите формулы промежуточных и конечных продуктов реакции:

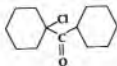


46\*. Обсудите в priori взаимодействие тетрацианэтилена со следующими сопряженными диенами:

- 3-метиленикклогексен;
- 2-винилциклогексен;
- циклогександиен-1,3.

47. Напишите возможный механизм синтеза трициклопентилкарбинола из циклопентена и формилциклопентана.

48\*. Предскажите структуры продуктов реакции Фаворского для нижеприведенных α-галогенкетонов:



49. Напишите уравнения и укажите, какие продукты образуются при реакции 1-метилциклогексина:

а) с водным раствором серной кислоты;

б) с дибораном при последующем действии щелочного раствора пероксида водорода.

50. Приведенная ниже последовательность реакций очень удобна для расширения цикла циклических кетонов:



Укажите реагенты, условия и наиболее важные промежуточные соединения, имея в виду, что может потребоваться несколько стадий.

51. Осуществите бромирование циклогексена N-бромсукцинимидом в присутствии пероксида бензоила. Приведите механизм реакции.

52. Используя в качестве исходного вещества циклогексен, получите 1,4-диаминобутан.

53. Напишите схему превращения фенола в циклопентанон. Для последнего напишите реакции:

а) с синильной кислотой;

б) с гидразином.

## 2. Небензойдные ароматические системы

1. Какие из приведенных ниже соединений можно классифицировать как ароматические системы:

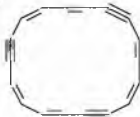
а) катион 1,2,3-трифенилциклопропенилия;

б) циклобутadiен;

в) циклогептатриен-2,4,6-карбоновая-1 кислота;

г) azulен;

д)



2. Циклические сопряженные полиены известны под общим названием аннулены. Чтобы идентифицировать какой-либо определенный аннулен, указывают число атомов углерода в цикле: [n]-аннулен.

[10]-Аннулен не ароматичен, почему?

3. [16]- и [18]- Аннулены реагируют с электрофильными агентами различно. Объясните этот результат и укажите, в чем состоит различие в реакционной способности.

4. Как объяснить, что такие соединения, как фульвен и тропон



обладают значительными дипольными моментами ?

5. Азулен при обработке смесью  $\text{CH}_3\text{COCl} - \text{AlCl}_3$  ацетируется в пятичленное ядро. Объясните ориентацию в этой реакции.

6. Какие соединения образуются при взаимодействии циклопентадиена с калием,  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  ?

Чем обусловлена активность атома водорода метиленовой группы цикло-пентадиена ?

7. Какова природа циклопентадиенильных колец в ферроцене ? Подтвердите это химическими реакциями.

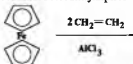
8. Приведите реакции, идущие с расщеплением ферроценового ядра ?

9. Из ферроцена, применяя доступные органические и неорганические реагенты, получите :

а) ферроценкарбовую кислоту;

б) ферроцендикарбовую кислоту с карбоксильными группами в различных циклопентадиенильных кольцах.

10. Объясните причину образования гомоаннулярного диэтилферроцена при реакции:



11. Какие соединения образуются в следующих реакциях ферроцена:

а) с 2 моль  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ ;

б) с 2 моль



12. Осуществите реакции трополона



со следующими соединениями:

а) серной кислотой;

б) бромом;

в) азотной кислотой;

г) хлористым фенолдиазонием.

О чем свидетельствуют эти реакции ?

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

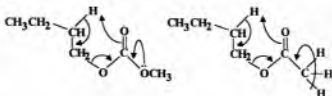
1. Бочков А.Ф., Смит В.А. Органический синтез. М.: Наука, 1987.
2. Пейн Ч., Пейн Л. Как выбрать путь синтеза органического соединения. М.: Мир, 1973.
3. Репинская И.Б. Ретросинтетический подход к планированию синтеза органических соединений. Новосибирск, 1989.
4. Барле Р., Пьер Ж.-Л. Пособие для изучающих органическую химию. М.: Мир, 1971.
5. Гото Т., Хирата И., Стоут Г. Современная органическая химия в вопросах и ответах. М.: Мир, 1971.
6. Крам Д., Хэммонд Дж. Органическая химия. М.: Мир, 1964.
7. Веселовская Т.К., Мачинская И.В., Пржицкая Н.М., Горбунова В.П., Смушкевич Ю.И. Вопросы и задачи по органической химии. М.: Высшая школа, 1988.
8. Альбицкая В.М., Серкова В.И. Задачи и упражнения по органической химии. М.: Высшая школа, 1983.
9. Голодников Г.В. Сборник задач и упражнений по органической химии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971.
10. Днепровский А.С., Караван В.С., Семенова С.Н. Теоретические основы органической химии: Задачи и упражнения. Л.: Химия, 1971.
11. Задачи и упражнения по органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1971.

## ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ

### I. Соединения с открытой цепью

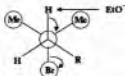
#### 1. Алкены

5. Для эфиров 1 и 2 реакция протекает через циклические переходные состояния, которые можно представить следующим образом:

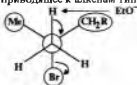


Так как расщепляющаяся связь С-Н практически одинаково прочна для эфиров 1 и 2, то решающее значение должна иметь основность карбонильной группы. А она в эфире 1 выше, чем в эфире 2 в силу +M-эффекта метокси группы. Поэтому пиролиз соединения 1 должен протекать легче.

9. 1). E2-процесс-это транс-элиминирование, идущее как отщепление по Зайцеву, приводящее к алкенам типа 2:



и отщепление по Гофману, приводящее к алкенам типа 1



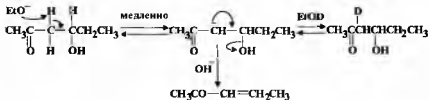
Видно, что в первом случае имеется сильное стерическое взаимодействие между R, Me и Br, тогда как во втором случае это взаимодействие гораздо менее значительно.

Для R=CH<sub>3</sub> такое осложнение не возникает, но оно становится существенным, начиная с R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. В этом случае элиминирование будет происходить из конформации, приводящей к алкену с концевой двойной связью; эта тенденция будет усиливаться с ростом объема R.

2). Трет-Бутилат натрия, содержащий более объемистую группу по сравнению с этилатом, будет вызывать увеличение Z. Трет-Бутилат будет предпочтительно атаковать концевую метильную группу (группа R затрудняет подход основания при отщеплении по Зайцеву). Основания, дающие объемистые анионы, направляют реакцию по пути получения менее замещенных олефинов.

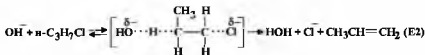
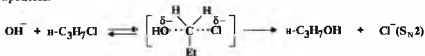
10. Кинетика второго порядка указывает на то, что лимитирующей стадией в этом механизме является бимолекулярная стадия, т.е. атака ионом  $\text{EtO}^-$ .

Тот факт, что протекает в некоторой степени изотопный обмен, свидетельствует, по-видимому, о протекании реакции через образование карбаниона, который будет затем частично реагировать с  $\text{EtOD}$ . Механизм тогда может быть представлен схемой:



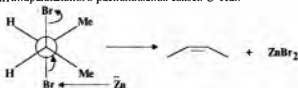
Т.о. в обратном процессе может участвовать как  $\text{EtOH}$ , так и  $\text{EtOD}$ , что и подтверждает образование некоторого количества 4-гидроксигексанола-2 [3- $^2\text{H}$ ].

11. Взаимодействие пропилхлорида со щелочью протекает по двум конкурирующим направлениям:  $\text{S}_{\text{N}}2$  и  $\text{E}2$ , в результате чего образуются пропиловый спирт и пропилен. Сравнение переходных состояний для  $\text{S}_{\text{N}}2$  и  $\text{E}2$ -процессов показывает, что в случае  $\text{E}2$ -реакции переходное состояние характеризуется большей делокализацией заряда, чем для  $\text{S}_{\text{N}}2$ -процесса:



Вследствие этого добавление в реакционную смесь диоксана, вызывающее уменьшение сольватирующих свойств среды, дестабилизирует исходное состояние по сравнению с переходным состоянием в большей степени для  $\text{E}2$ -реакции, чем для  $\text{S}_{\text{N}}2$ -процесса. Это приводит, в свою очередь, к относительно большему падению энергии активации в реакции элиминирования по сравнению с замещением, а следовательно, и к относительно большему возрастанию скорости образования олефина. Поскольку реакция в указанных условиях практически необратима, то и выход олефина соответственно увеличивается.

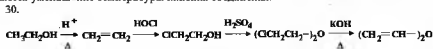
13. Дегалогенирование такого типа требует (или по крайней мере сильно облегчается) копланарного антипараллельного расположения связей  $\text{C}-\text{Hal}$ .



15. В 1-бромбутене-1 в результате сопряжения брома с двойной связью происходит смещение неподеленной электронной пары брома на связь, что приводит к значительному



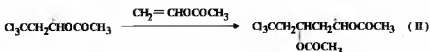
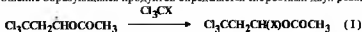
уменьшению полярности связи С-Вг и дипольного момента молекулы. Следствием этого является уменьшение температуры кипения соединения.



50. Реакция идет по цепному радикальному механизму. На 1 стадии происходит присоединение радикала  $\cdot\text{CCl}_3$  по С=C-связи с образованием радикала



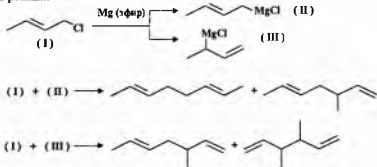
Соотношение образующихся продуктов определяется скоростями двух реакций:



Поскольку связь С-Вг менее прочная, чем связь С-Cl, реакция I в случае  $\text{Cl}_3\text{CВг}$  должна идти со значительно большей скоростью. Это приводит к уменьшению количества теломера и увеличению выхода продукта присоединения.

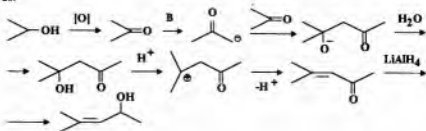
## 2. Алкадиены

3. При получении Mg-органических соединений из алильных галогенидов часто происходят перегруппировки. Следовательно, хлористый кротил сначала образует два Mg-органических соединения и затем как алильный хлорид дает с каждым из них по два продукта реакции:



Всего таким образом при реакции хлористого кротила с магнием в эфире в обычных условиях может образоваться смесь трех диеновых углеводородов.

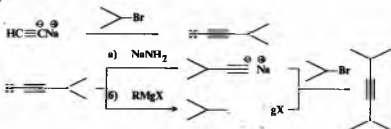
26.



## 3. Алкены

3.

1)

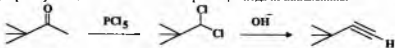


Метод а) более быстрый, чем метод б), так как ацетиленид натрия ионизирован в большей степени, чем Mg-органическое соединение. И карбанион легче реагирует с RX.

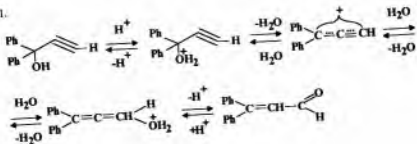
2). Если галогениды типа  $RCH_2CH_2X$  гладко вступают в эту  $S_N2$ -реакцию, то разветвленные галогениды в этих условиях способны претерпевать дегидрогалогенирование. Этот подобный процесс протекает под действием либо амидов щелочных металлов, используемых для образования карбаниона, либо самого ацетиленового карбаниона. Такое элиминирование протекает одновременно по механизмам E1 и E2. Поэтому наблюдаемый кинетический порядок будет промежуточным между первым и вторым, а побочный продукт - пропилен.

3). Увеличение степени замещения более способствует E1-элиминированию, чем  $S_N1$ -реакции. Реакция элиминирования будет протекать в большей степени, чем в предыдущем случае, и ее кинетика будет приближаться к первому порядку.

4). Трет-Бутилацетилен можно синтезировать, исходя из пинаколиина:



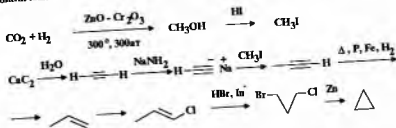
21.



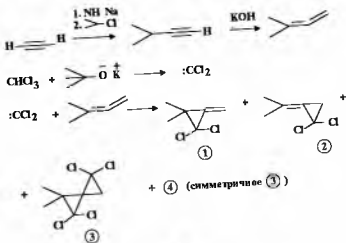
## II. Циклические соединения

## L. Алифатические соединения

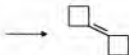
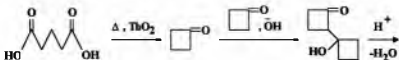
1.



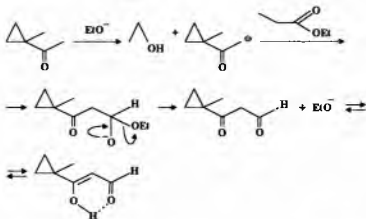
5. a)



11. б) 1-Метил-2-этилциклобутан / *цис*- и *транс*-, каждый в виде пары энантиомеров.



19.



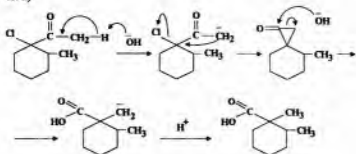
21.



Образование циклического ацетилена с 6 углеродными атомами в цикле геометрически невозможно. Можно получить циклический алкин, содержащий не менее 8 атомов, но его молекула сильно напряжена.

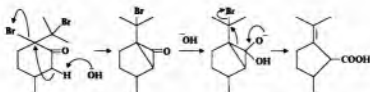
46. Взаимодействие диенофилов с диенами возможно в случае принятия последними *S*-*цис*-конформации. В связи с этим в случае а) диеновый синтез невозможен (3-метилциклогексен не может принять *S*-*цис*-конформацию), а в случае б) и в) - возможен.

48. а)



Общепринятый механизм реакции Фаворского включает образование циклопропана при внутримолекулярном замещении галогена. Раскрытие трехчленного цикла при атаке основанием даст наиболее стабильный аннион (первичный > вторичный > третичный).

в)



В данном случае согласованное отщепление  $\text{Br}^-$  приводит к раскрытию циклопропанового цикла, причем легкость раскрытия цикла изменяется в порядке, обратном приведенному выше ряду изменения стабильности изолированных карбанионов.

## 2. Небензольные ароматические системы

2. Хотя соединение удовлетворяет правилу Хюккеля, оно не ароматично, так как трансаннулярное взаимодействие двух атомов водорода деформирует систему и она становится неплоской:



4. Наличие высоких дипольных моментов соединений обусловлено значительным вкладом структур, содержащих ароматическую систему:



## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Программа спецкурса "Методы органического синтеза".....	8
Задачи и упражнения по спецкурсу "Методы органического синтеза".....	13
I. Соединения с открытой цепью.....	13
1. Алкены.....	13
2. Алкадиены.....	19
3. Алкины.....	20
II. Циклические соединения.....	23
1. Алициклические соединения.....	23
2. Небензольные ароматические системы.....	28
Литература.....	30
Ответы и решения.....	31