



---

# Органическая химия

## Часть 2. Задачи

---

# Содержание

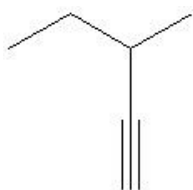
<b>1. Задачи .....</b>	
1.1. Алканы .....	
1.2. Алкены .....	
1.3. Алкины и диены .....	
1.4. Ароматические углеводороды (арены) .....	
1.5. Спирты, простые эфиры, тиолы и тиоэфиры .....	
1.6. Карбонильные соединения .....	
1.7. Кислоты, производные кислот .....	
1.8. Амины, нитро и диазо соединения .....	
<b>2. Решения .....</b>	
2.1. Алканы .....	
2.2. Алкены .....	
2.3. Алкины и диены .....	
2.4. Ароматические углеводороды (арены) .....	
2.5. Спирты, простые эфиры, тиолы и тиоэфиры .....	
2.6. Карбонильные соединения .....	
2.7. Кислоты, производные кислот .....	
2.8. Амины, нитро и диазо соединения .....	

# Раздел 1. Задачи

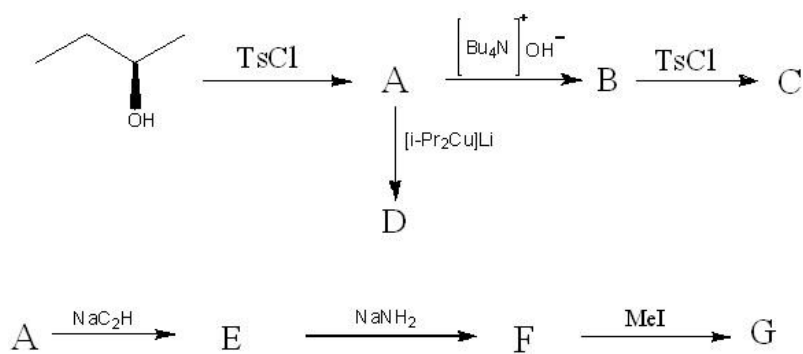
## 1.1 Алканы

1. Дополните схемы реакций


2. Исходя из бутанола-2, ацетилена и любых других веществ получите 3-метилпентин-1, структура которого приведена ниже.



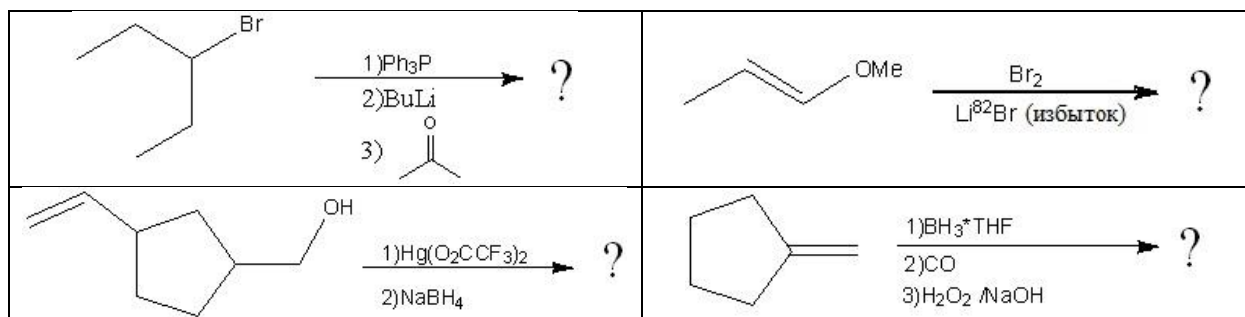
3. Изобразите структуры всех неизвестных соединений.



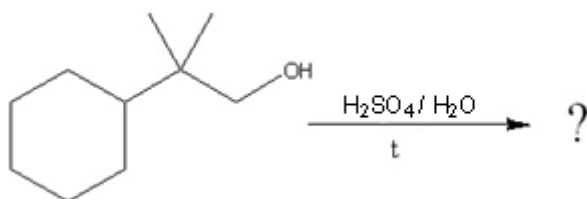
## 1.2 Алкены

1. Дополните схемы.

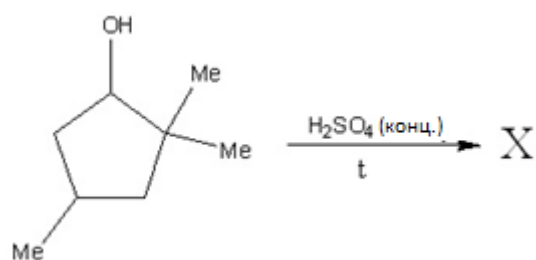
--	--



2. Какой продукт образуется в результате приведенной ниже реакции? Приведите механизм его образования.



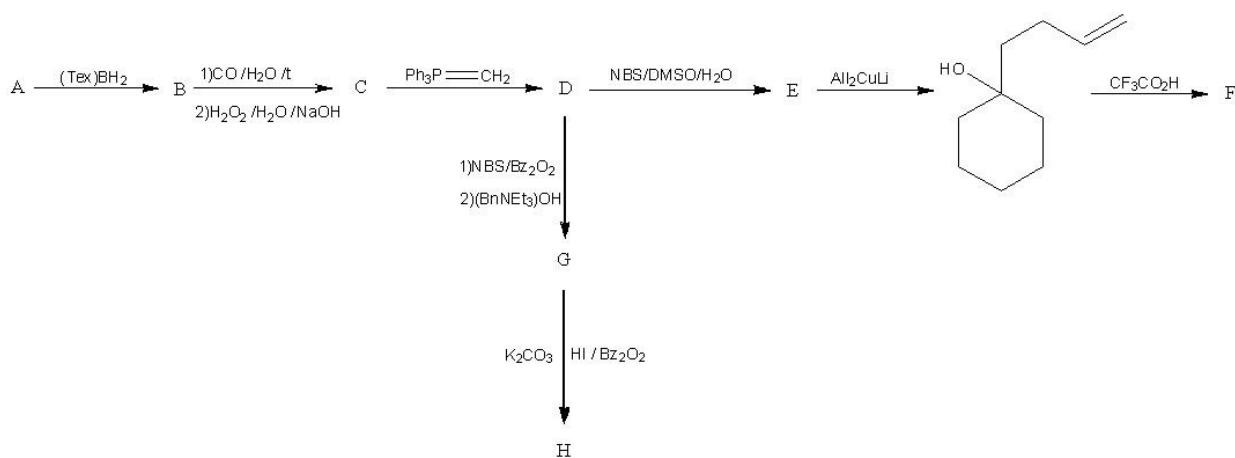
3. Изобразите структурную формулу продукта X.



4. Какой продукт образуется в результате реакции.



5. Укажите структуру веществ

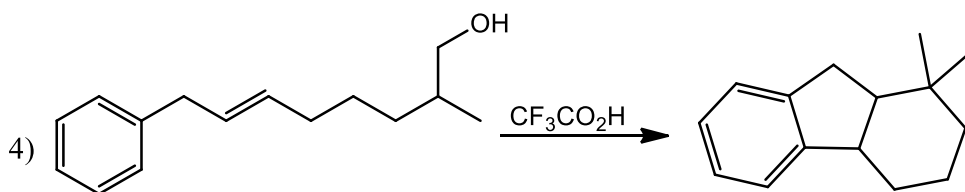
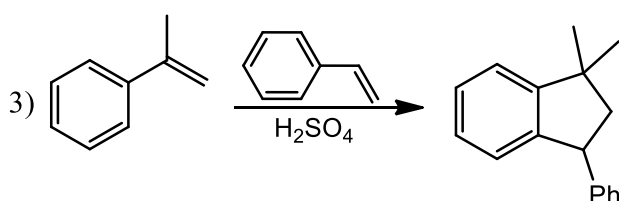
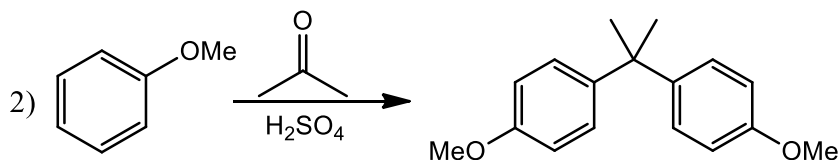
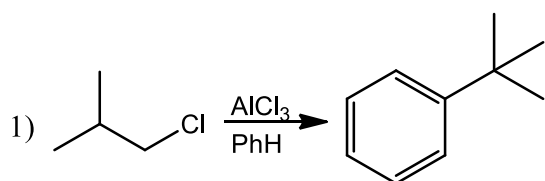


### 1.3 Алкины и диены

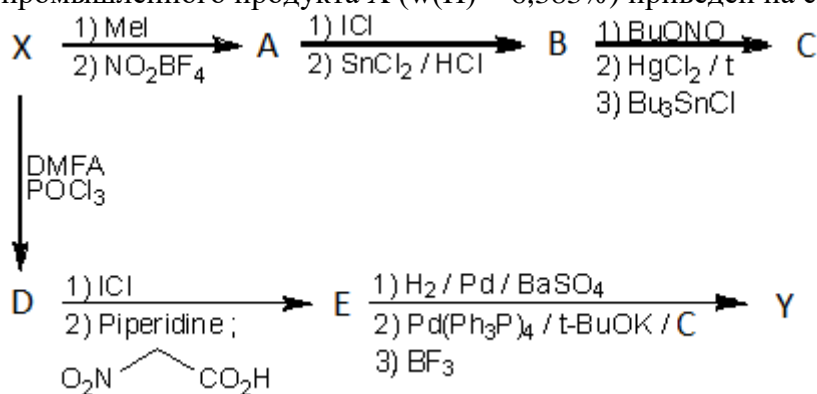
- 1.

## 1.4 Ароматические углеводороды (арены)

1. Предложите механизмы следующих реакций:



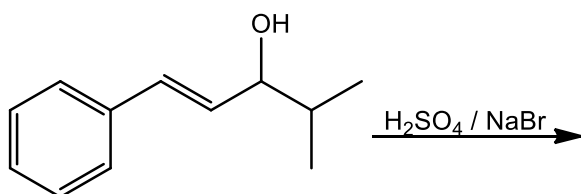
2. Тироксин – главная форма гормонов щитовидной железы. Тироксин выполняет множество функций, главная из которых – активация процесса метаболизма. Один из возможных методов синтеза рацемического тироксина (Y), исходя из ценного промышленного продукта X ( $w(H) = 6,383\%$ ) приведен на схеме ниже.



Укажите структурные формулы веществ А-Е, ценного промышленного продукта Х и тироксина Y. Какую роль играет фторид бора?

## 1.5 Спирты, простые эфиры, тиолы и тиоэфиры

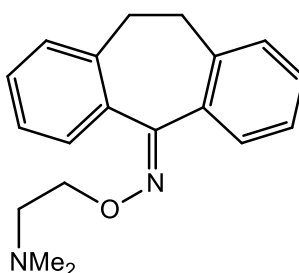
1. Какой продукт по какой причине образуется в результате реакции?



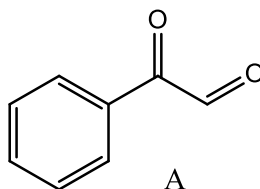
2. 1  
3. 1

## 1.6 Карбонильные соединения

1. Исходя из фталевого ангидрида, N, N-диметилэтаноламинового эфира гидроксиламина (смотри задачу 7 раздела «амины, нитро и диазо соединения») и любых других веществ предложите метод синтеза ноксиптилина (noxiptiline) – одного из самых эффективных антидепрессантов. Его структура приведена ниже



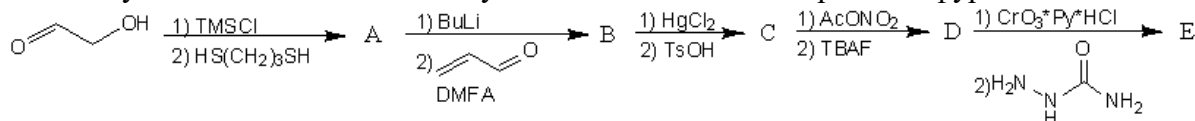
2. Предложите такой метод синтеза фенилглиоксаля (A) из бензойной кислоты и любых других реагентов, при котором в качестве дополнительных реагентов использовались бы третбутанол и 1,3-дитиан.



3. Предложите метод синтеза 1,1,2-тридейтероциклопентана из адипиновой кислоты.  
4. Карбонильные соединения – класс веществ, в состав которых входит карбонильная группа –  $\text{RCOX}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{R}, \text{OR}, \text{NR}_2, \text{Hal}$ ). Карбонильные соединения используются в синтезе многих природных и лекарственных веществ.  
Одно из применений карбонильных соединений – синтез фуранов по Паалю-Кнорруаа циклизация 1,4 дикарбонильных соединений в кислой среде.

1) Предложите механизм реакции Пааля-Кнорра.

Используя этот подход можно получить антисептическое средство фурацилин:

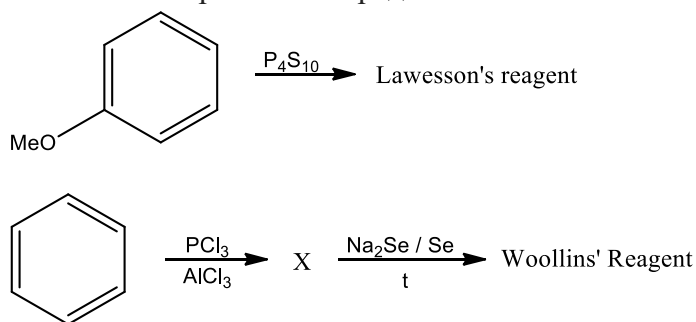


2) Определите структуру фурацилина (E) и промежуточных продуктов A-D.

Фуран имеет серный и селеновый аналоги – тиофен и селенофен соответственно.

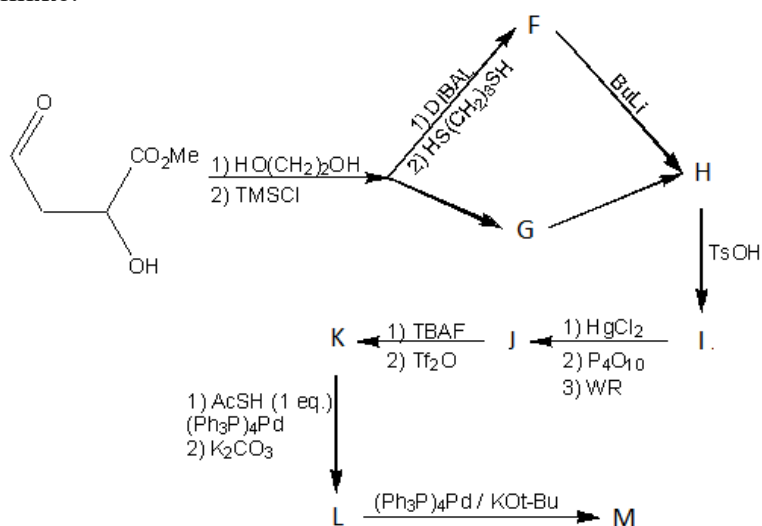
Первым лабораторным методом синтеза тиофенов является обработка фуранов или исходных 1,4 дикарбонильных соединений  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ , однако этот метод давал невысокие выходы. Эту проблему решил синтезированный в 1956 году реактив, получивший название реагент Лауссона (Lawesson's reagent or LR), использование которого

значительно повысило выходы тиофенов. Селенофены получают из те же исходных веществ, обработкой реагентом Вулинса (Woollins' Reagent or WR). Синтез обоих реагентов представлен на схеме:



3) Изобразите структурные формулы реагента Лауссона ( $w(C) = 41,58\%$ ), реагента Вулинса ( $w(C) = 27,07\%$ ) (оба вещества содержат 3 цикла) и промежуточного соединения X.

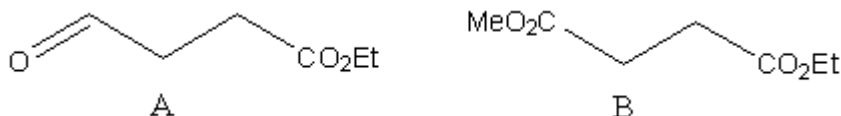
Использование описанных методов открывает лёгкий путь к синтезу сопряжённых тиофеновых и селенофеновых циклов. Возможный синтез одного из них приведён ниже.



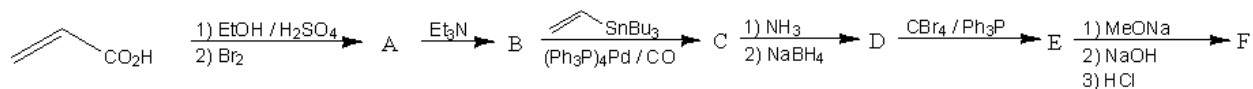
4) Изобразите структурные формулы веществ F-M.

## 1.7 Кислоты, производные кислот

- Предложите специфичный (наличие лишь одного продукта) метод синтеза этилового эфира 4-оксобутановой кислоты (A) и метилэтилсукцината (B), исходя из янтарной кислоты.



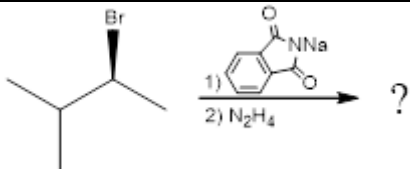
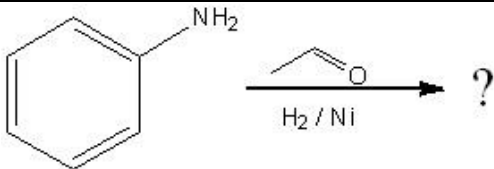
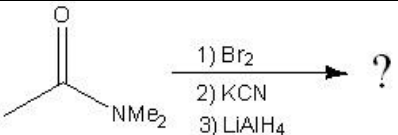
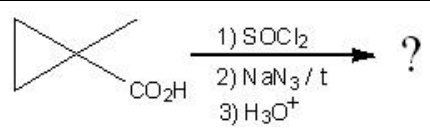
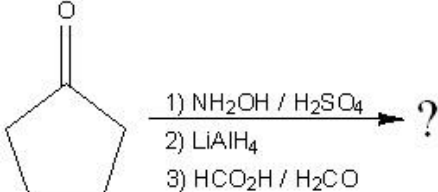
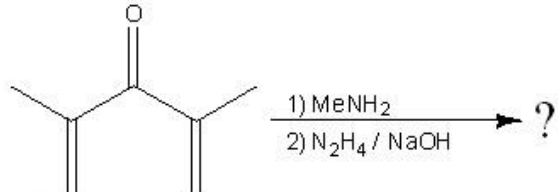
- Расшифруйте цепочку синтеза гувацина – алкалоида ореха вида Агеса.



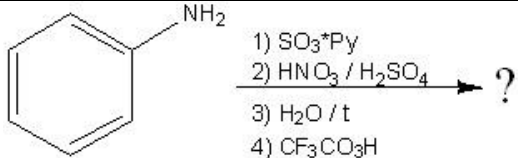
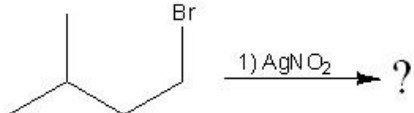
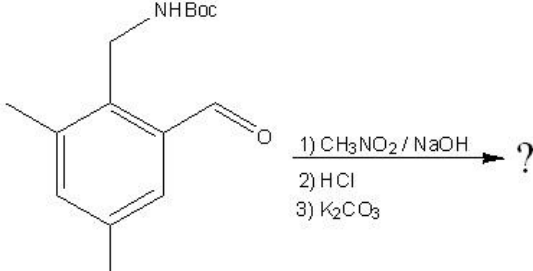
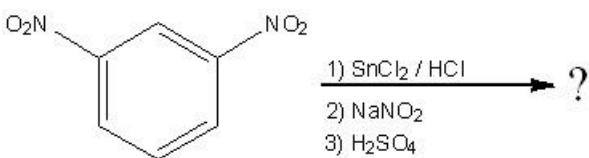
- 1
- 1

## 1.8 Амины, нитро и диазо соединения

1. Изобразите продукт реакции.

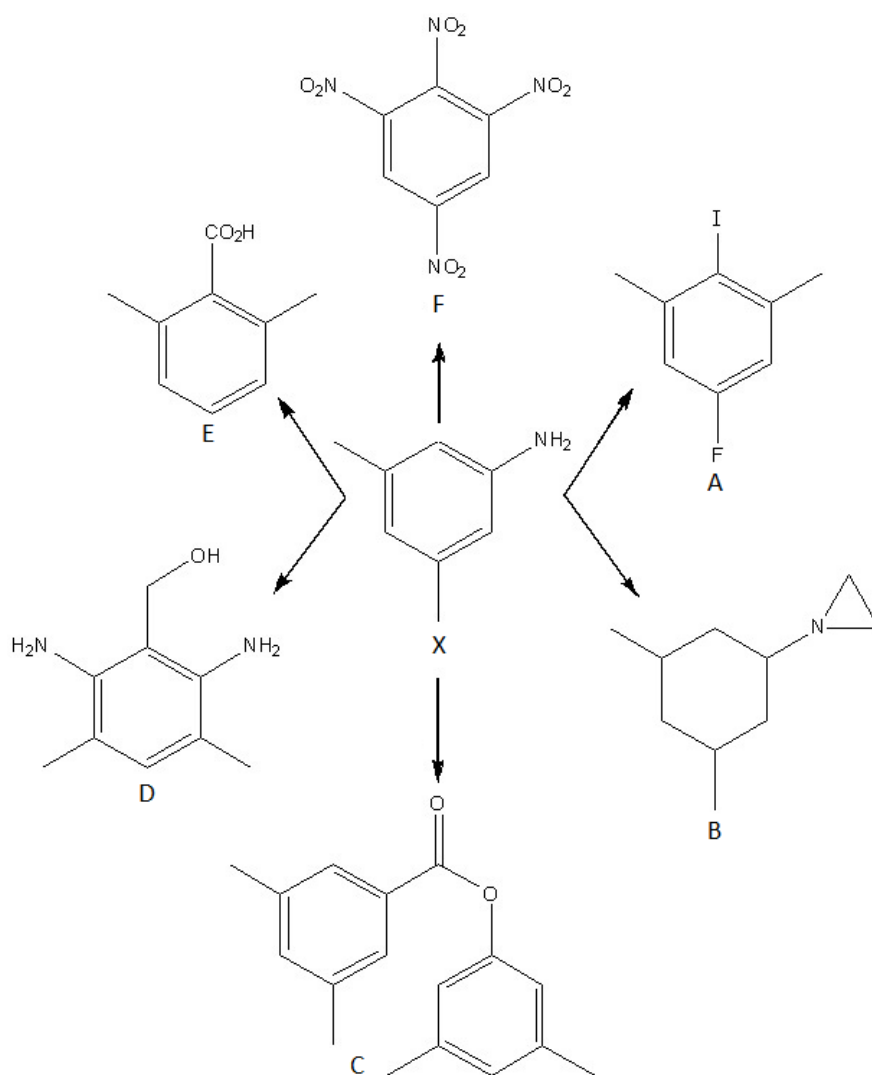
 <p>1) <chem>c1ccc(cc1)C(=O)NNa</chem> 2) <chem>N2H4</chem> → ?</p>	 <p><chem>CH3CH2CHO</chem> <math>\xrightarrow{\text{H}_2 / \text{Ni}}</math> ?</p>
 <p>1) <chem>Br2</chem> 2) <chem>KCN</chem> 3) <chem>LiAlH4</chem> → ?</p>	 <p>1) <chem>SOCl2</chem> 2) <chem>NaN3</chem> / t 3) <chem>H3O^+</chem> → ?</p>
 <p>1) <chem>NH2OH</chem> / <chem>H2SO4</chem> 2) <chem>LiAlH4</chem> 3) <chem>HCO2H</chem> / <chem>H2CO</chem> → ?</p>	 <p>1) <chem>MeNH2</chem> 2) <chem>N2H4</chem> / <chem>NaOH</chem> → ?</p>

2. Какое вещество образуется в результате производимых реакций.

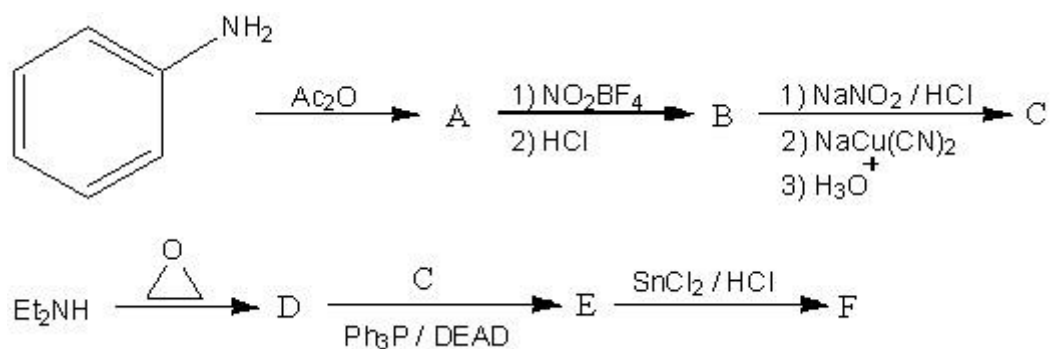
 <p>1) <chem>SO3*Py</chem> 2) <chem>HNO3</chem> / <chem>H2SO4</chem> 3) <chem>H2O</chem> / t 4) <chem>CF3CO3H</chem> → ?</p>	 <p>1) <chem>AgNO2</chem> → ?</p>
 <p>1) <chem>CH3NO2</chem> / <chem>NaOH</chem> 2) <chem>HCl</chem> 3) <chem>K2CO3</chem> → ?</p>	 <p>1) <chem>SnCl2</chem> / <chem>HCl</chem> 2) <chem>NaNO2</chem> 3) <chem>H2SO4</chem> → ?</p>

3. Предложите метод синтеза соединений А-Е из соединения Х.

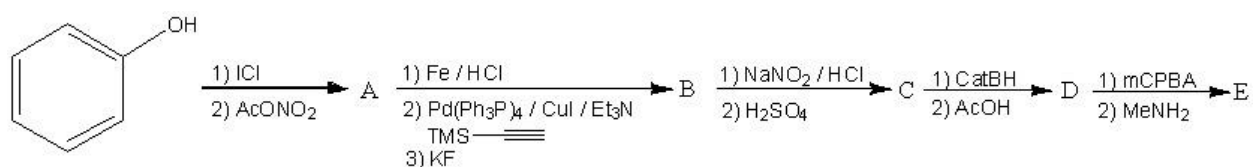




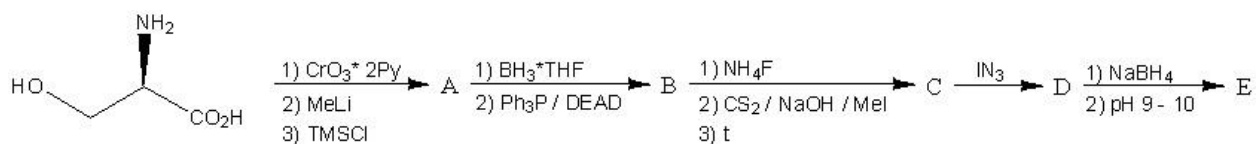
4. Укажите структурную формулу обезболивающего препарата новокаина (F), а также промежуточных соединений A-E.



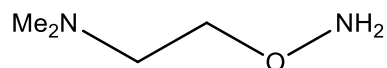
5. Расшифруйте цепочку синтеза гормона адреналина (в виде смеси двух энантиомеров).



6. Изобразите все неизвестные соединения, с учётом стереохимии.



7. Предложите 2 метода получения (один по линейной, другой конвергентной (разветвленной) схеме) N, N-диметилэтаноламинового эфира гидросиламина (A) исходя из гидросиламина, диметиламина и любых других реагентов. В каком из предложенных методов достигается больший выход?

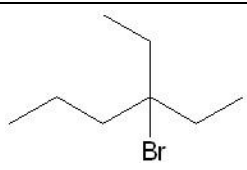
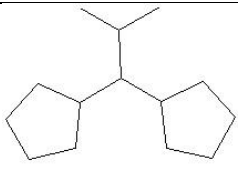
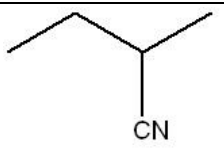
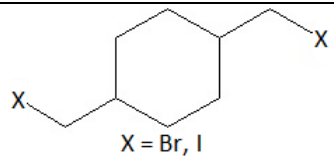
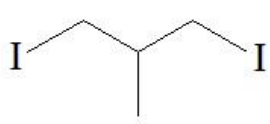
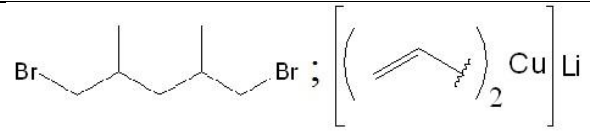


A

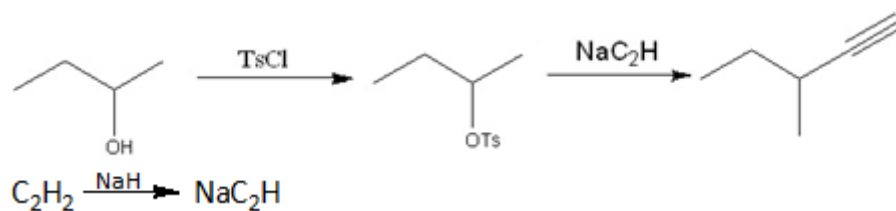
## Раздел 2. Решения

### 1.1 Алканы

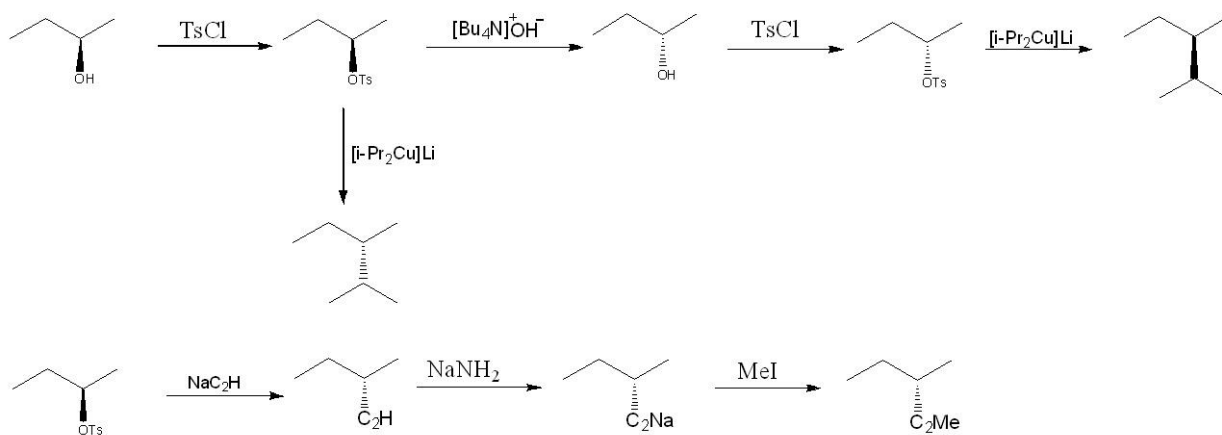
1.

	
	 <p style="text-align: center;">X = Br, I</p>
	

2.

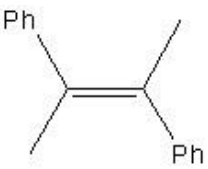
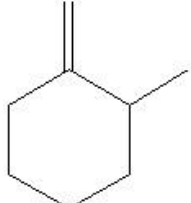
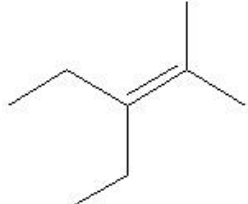
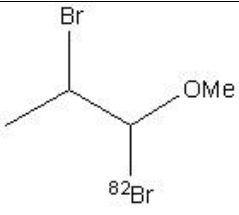
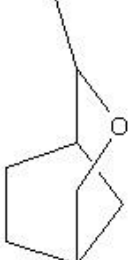
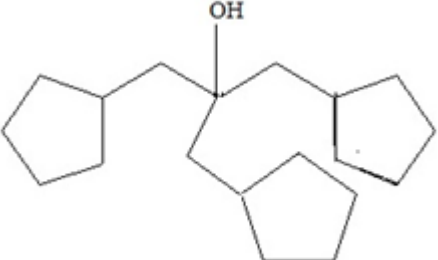


3.

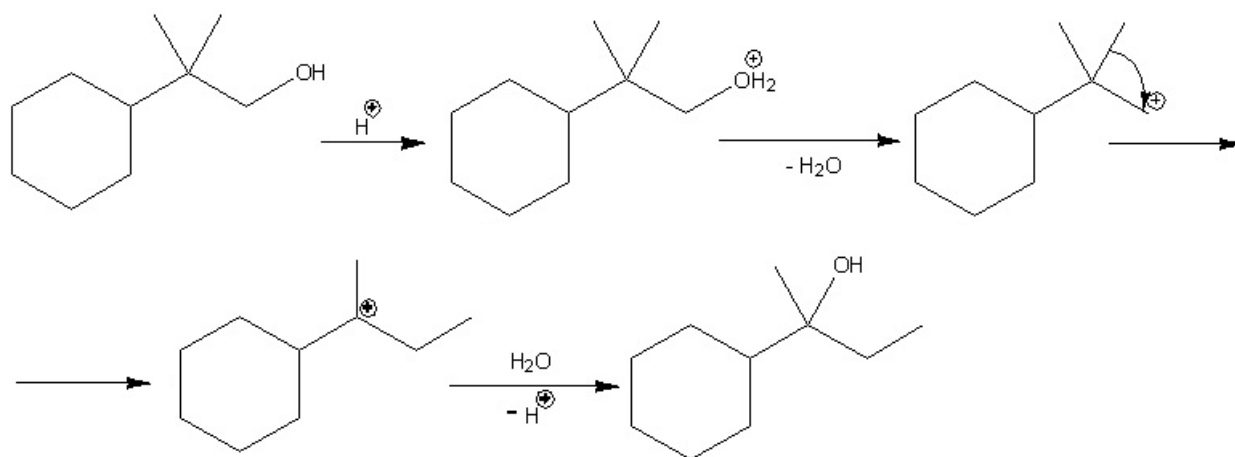


## 1.2 Алкены

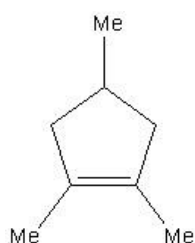
1.

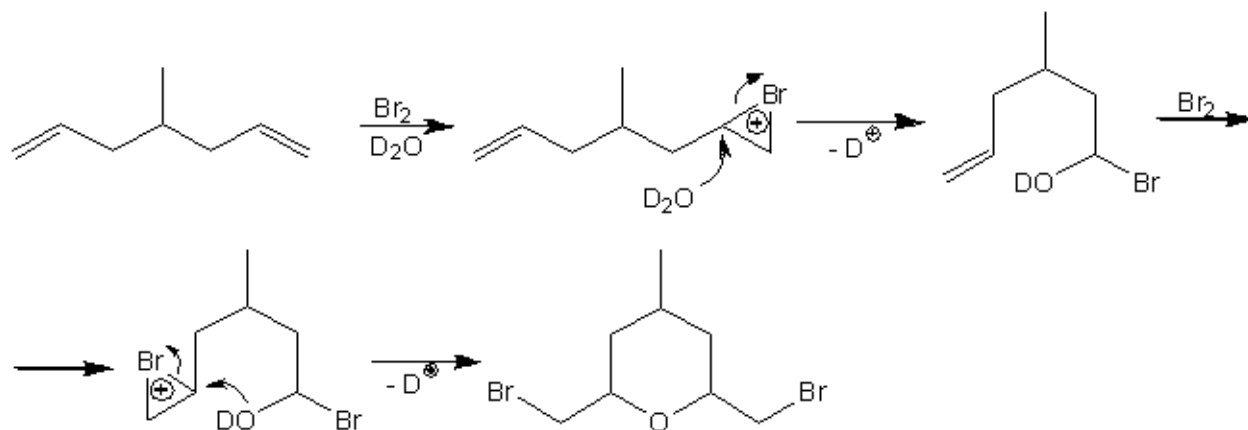
2.



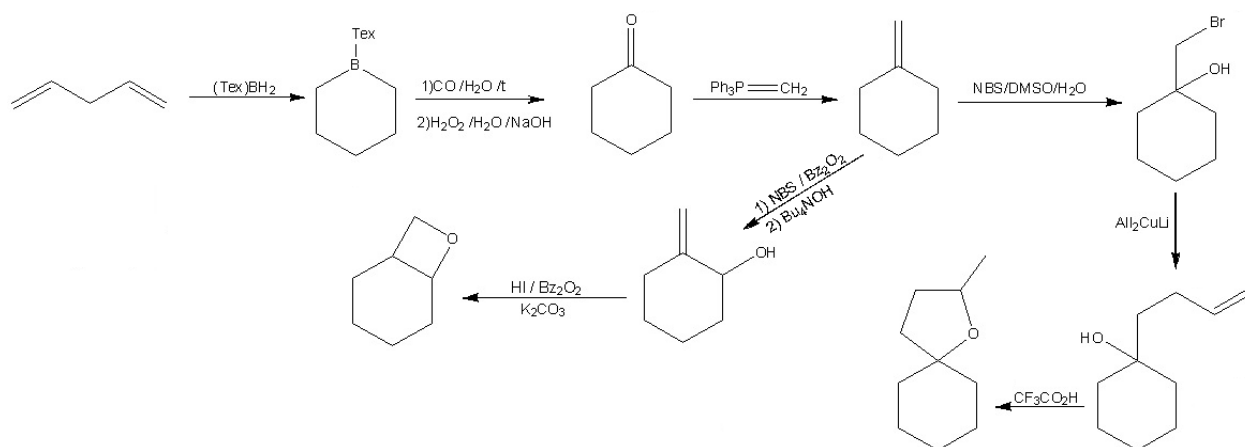
3. На первой стадии происходит протонирование гидроксильной группы. Образующийся затем карбокатион перегруппировывается, в результате миграции метильной группы, из вторичного в более стабильный третичный. Элиминирование протона приводит к продукту, показанному ниже.



4.



5.

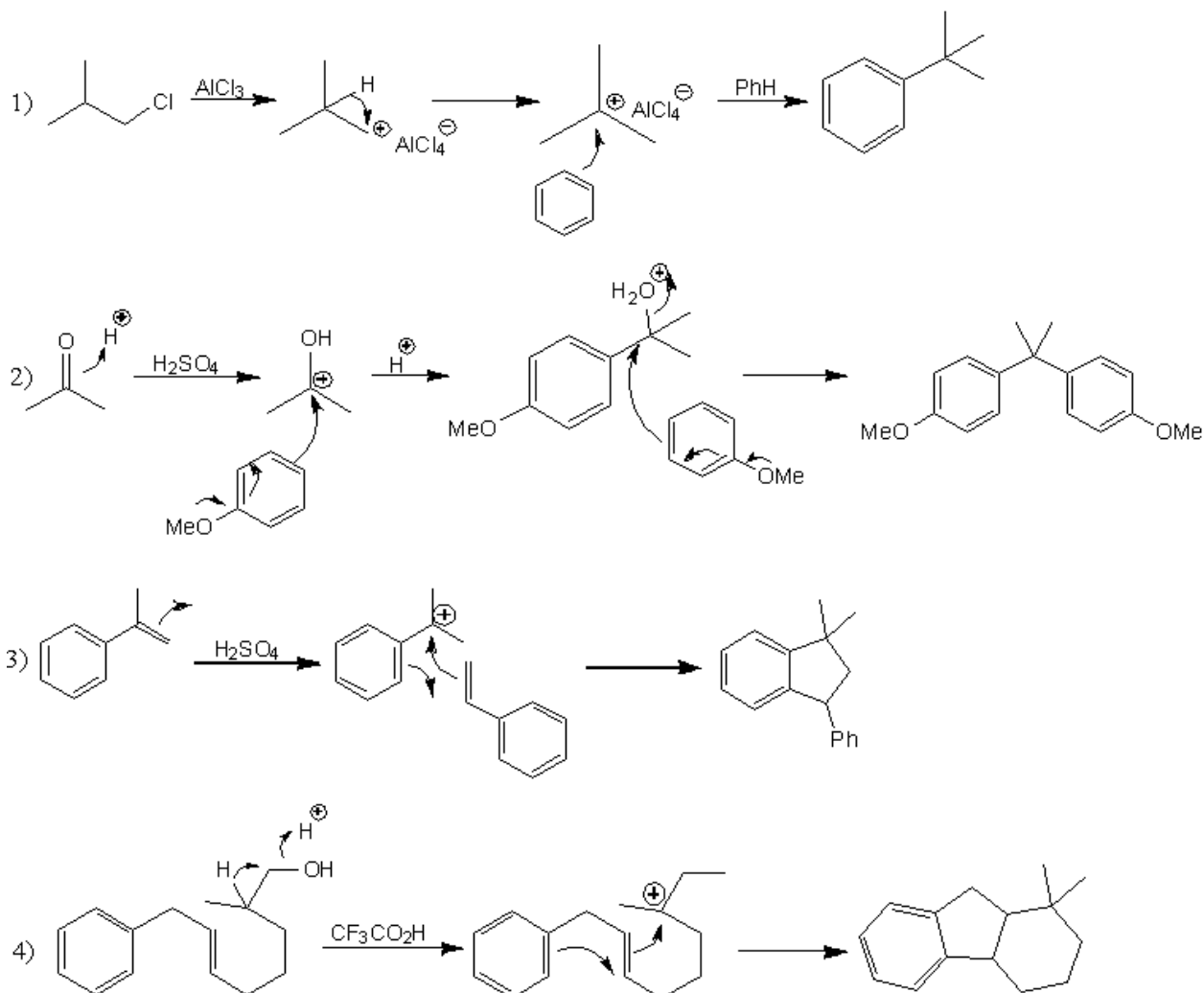


### 1.3 Алкины и диены

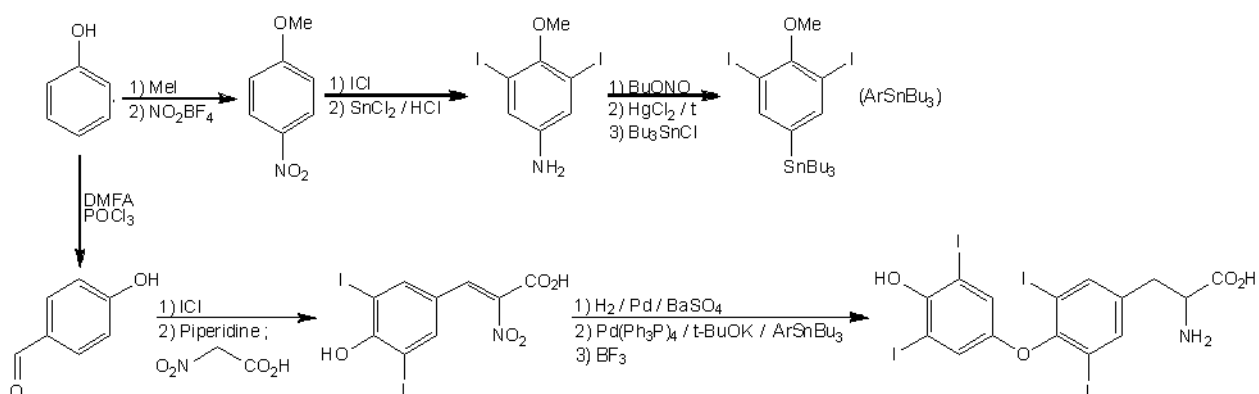
1.

### 1.4 Ароматические углеводороды (арены)

1. Каждая из реакций протекает по  $S_EAr$ .

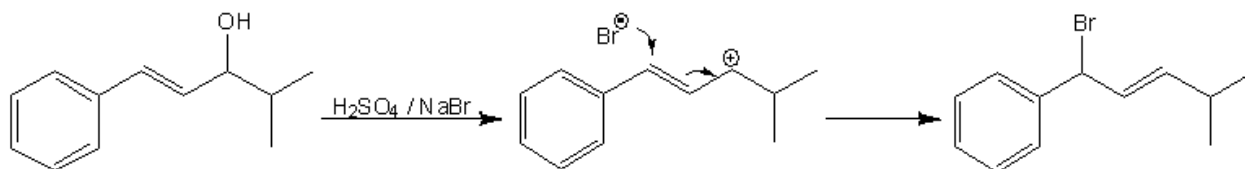


2. Все неизвестные вещества приведены на схеме. Фторид бора используется как реагент для снятия защиты с фенольной группы.



## 1.5 Спирты, простые эфиры, тиолы и тиоэфиры

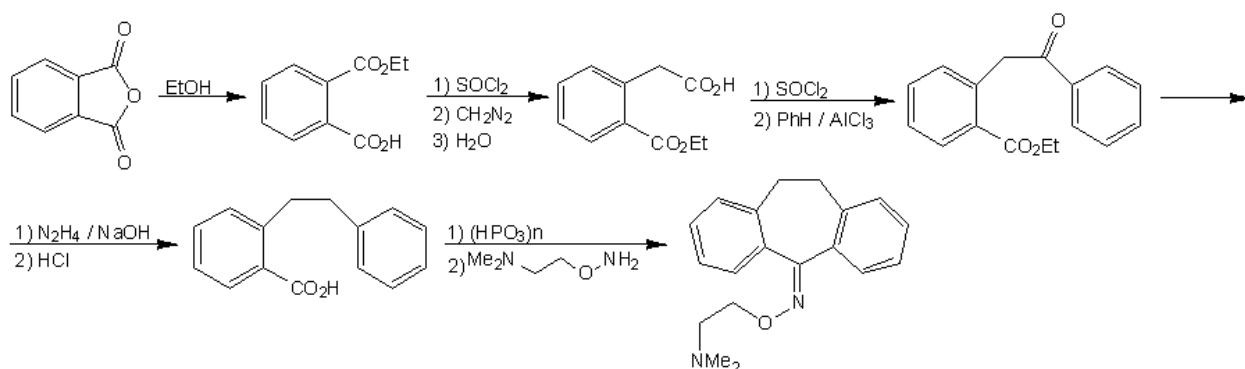
1. Указанный ниже продукт образуется в результате перегруппировке вторичного карбокатиона в бензильный, который вследствие эффекта сопряжения стабильнее третичного карбокатиона.



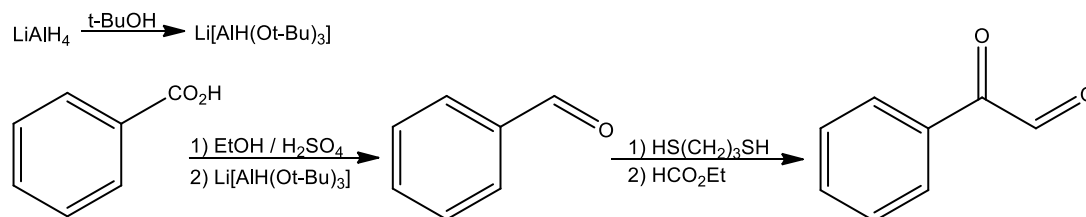
2. 1
3. 1
4. 1

## 1.6 Карбонильные соединения

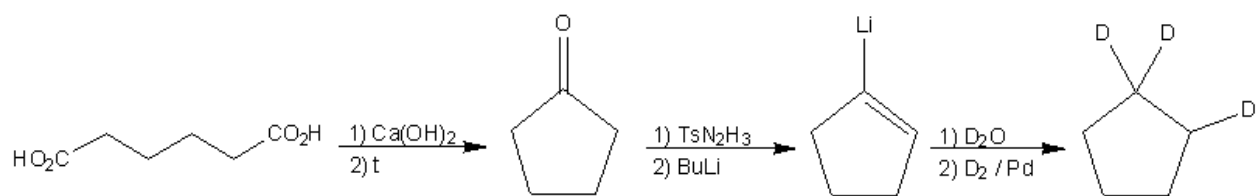
1. На последней стадии используется разновидность ацилирования. Реакция идет под действием полифосфорной кислоты при нагревании.



2. Третбутанол используется для уменьшения восстановительных свойств алюмогидрида лития, дитиол – для получения производного дитиана.

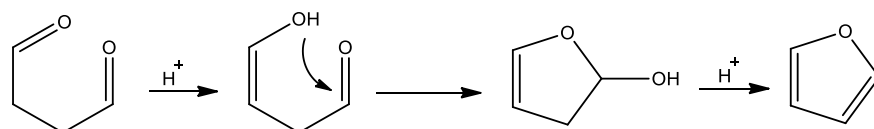


- 3.

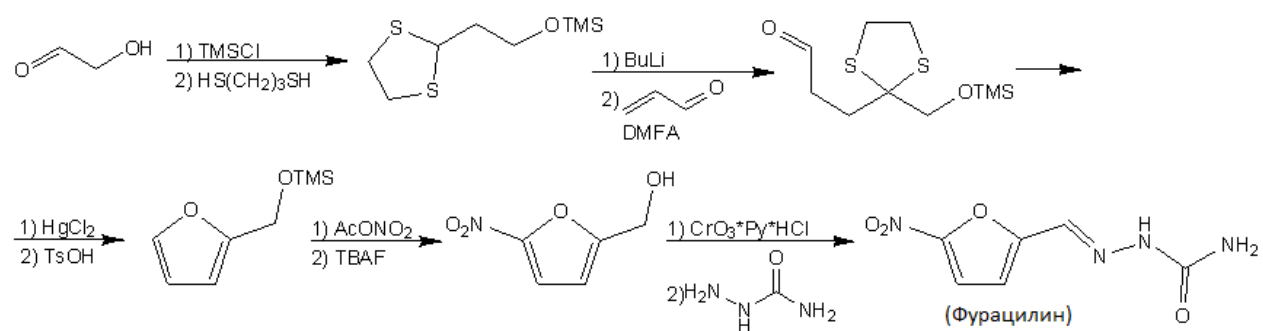


4.

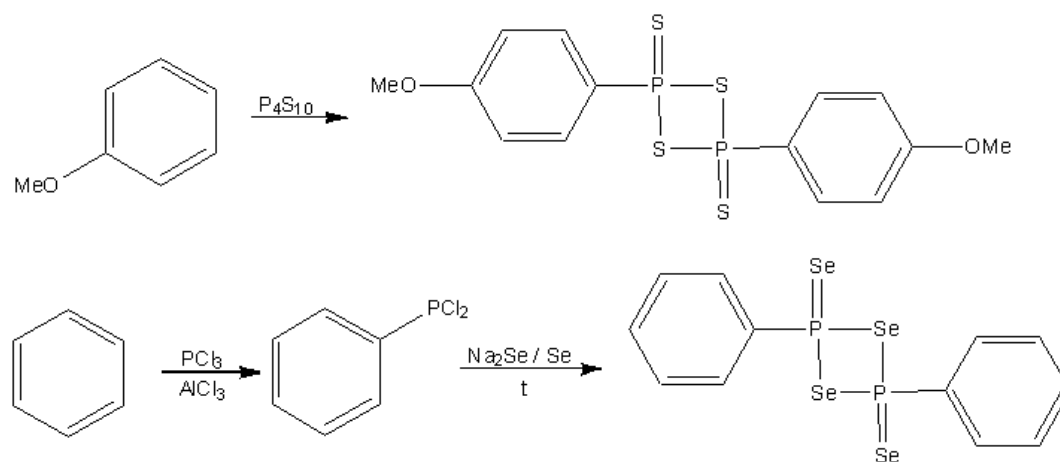
1)



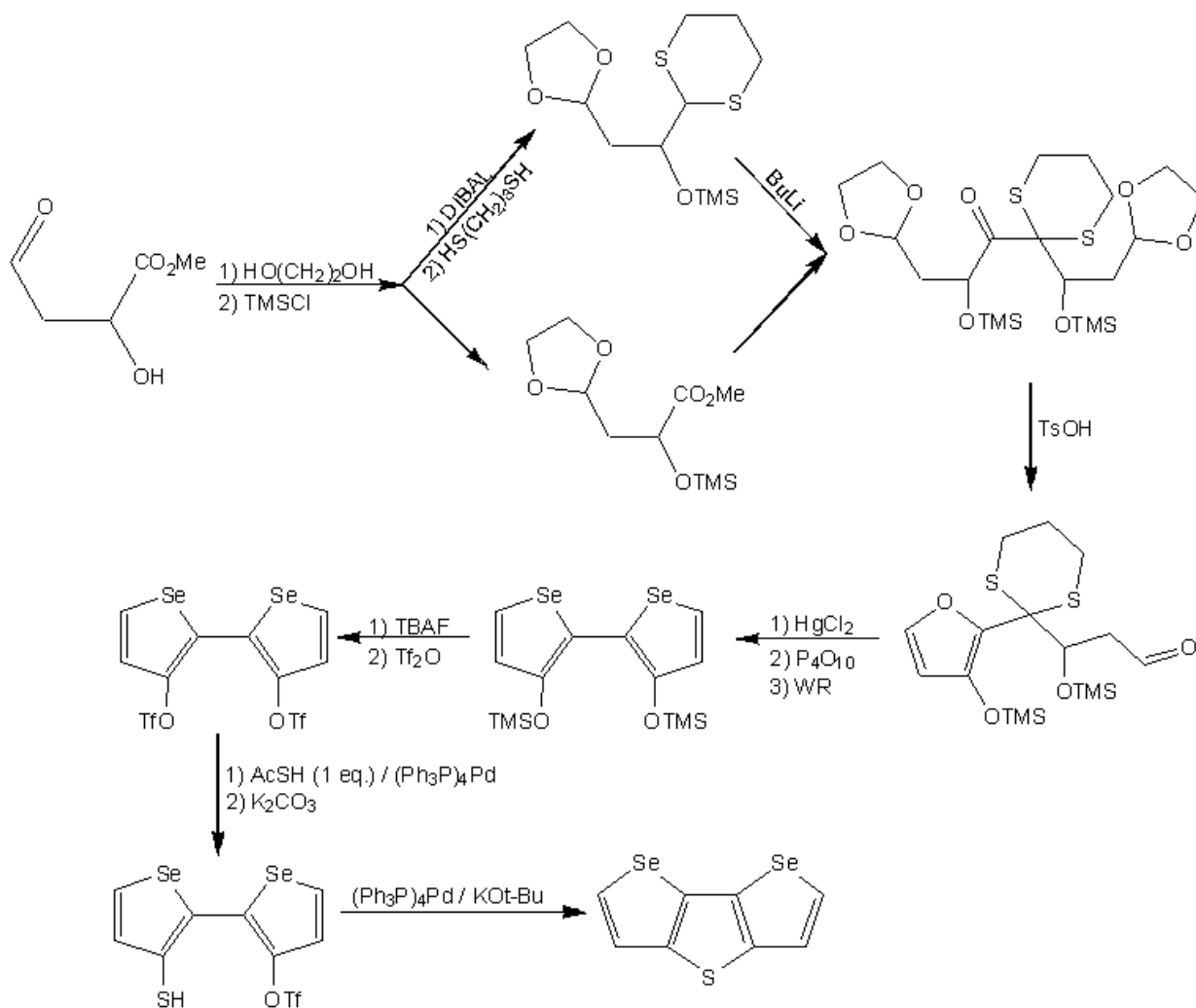
2)



3)



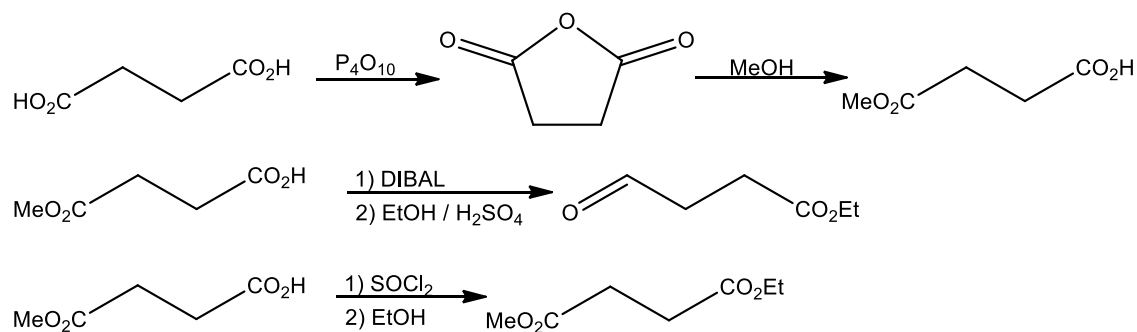
4)



5.

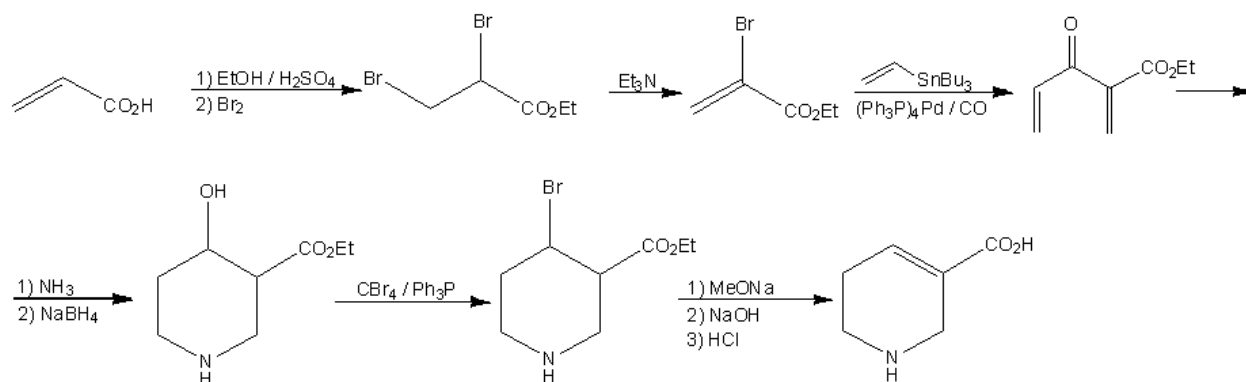
## 1.7 Кислоты, производные кислот

1. Специфичное образование продукта достигается использованием не самой кислоты, а её ангидрида.



2.





3. 11

4. 1

5. 1

6. 1

7. 1

## 1.8 Амины, нитро и диазо соединения

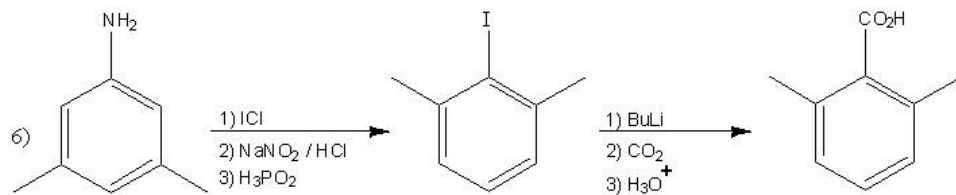
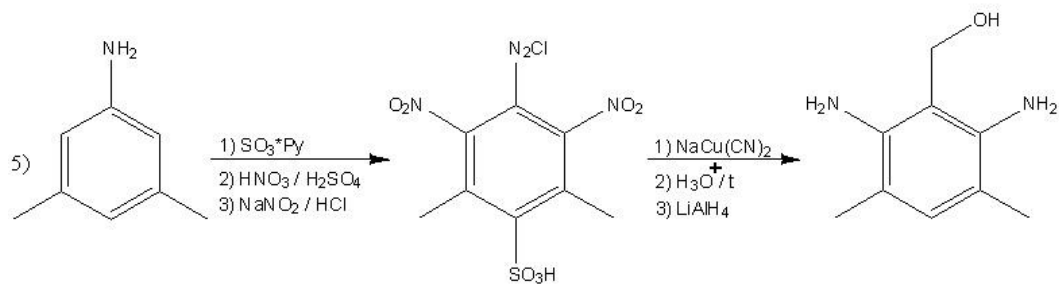
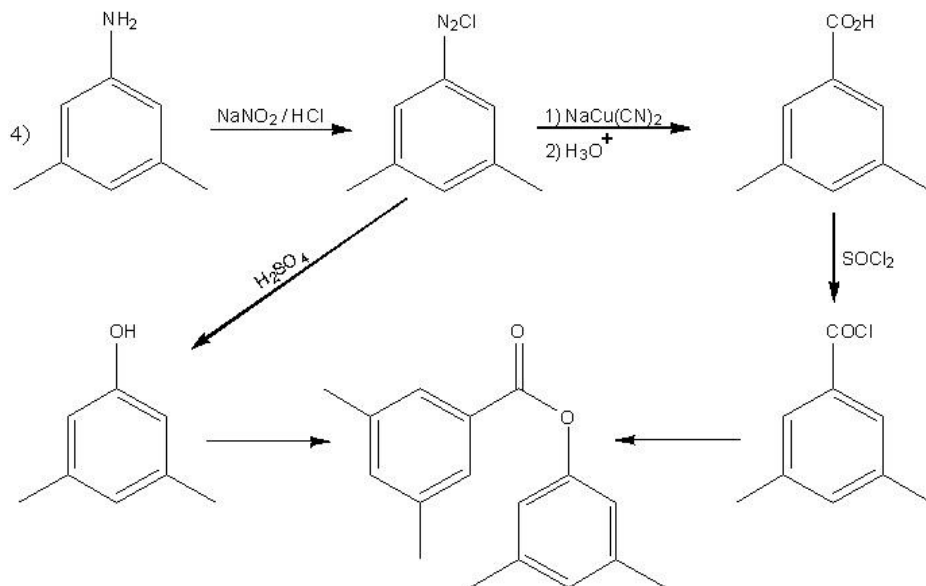
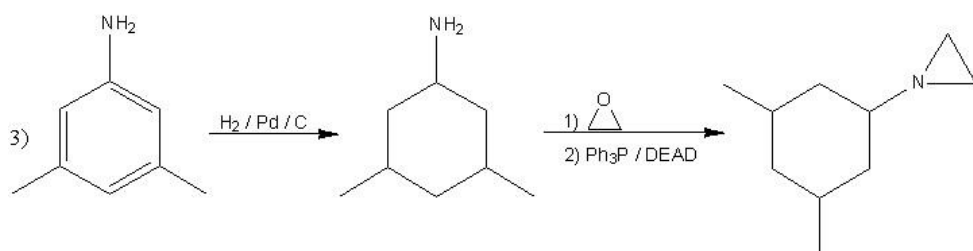
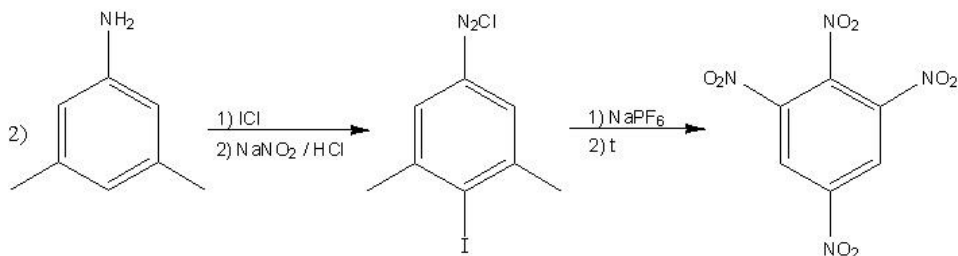
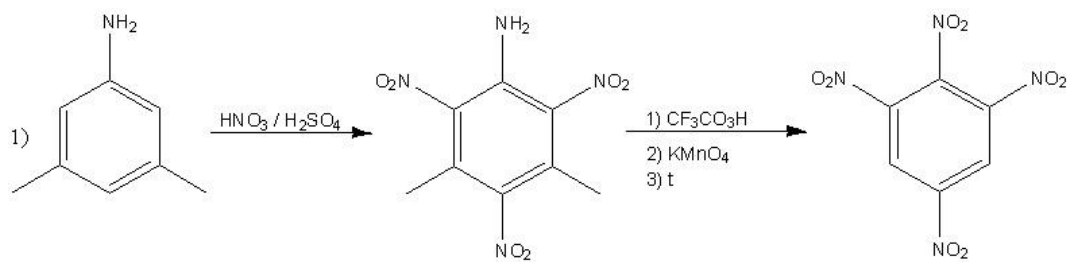
1.

<chem>CC(C)[C@H](N)C</chem>	<chem>CCNC1=CC=CC=C1</chem>
<chem>CNCCCCN(C)</chem>	<chem>NC1(C)CC1</chem>
<chem>CN1CCCCC1</chem>	<chem>CC1(C)CCN(C)CC1</chem>

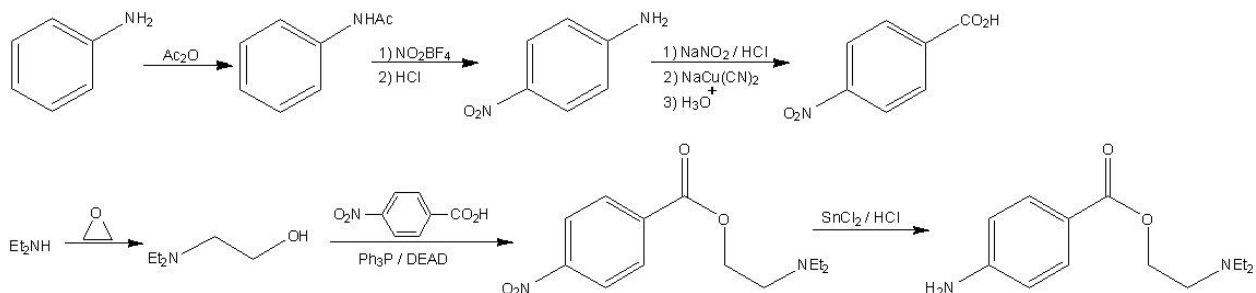
2.

<chem>O=[N+]([O-])c1cc([N+](=O)[O-])cc([N+](=O)[O-])c1</chem>	<chem>CC(C)CC[N+](=O)[O-]</chem>
<chem>CC1=C(C)C2=C(C1)C(=CN2)CC[N+](=O)[O-]</chem>	<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>

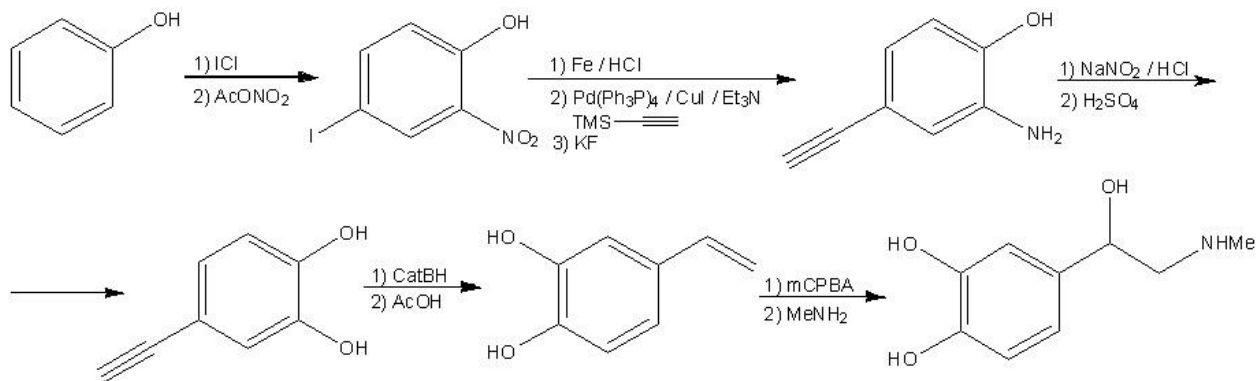
3. Ниже приведены схемы получения веществ А-Г из исходного вещества Х (если придуманный вами способ отличается от указанного ниже, правильность или ошибочность вашего решения может оценить ваш преподаватель химии)



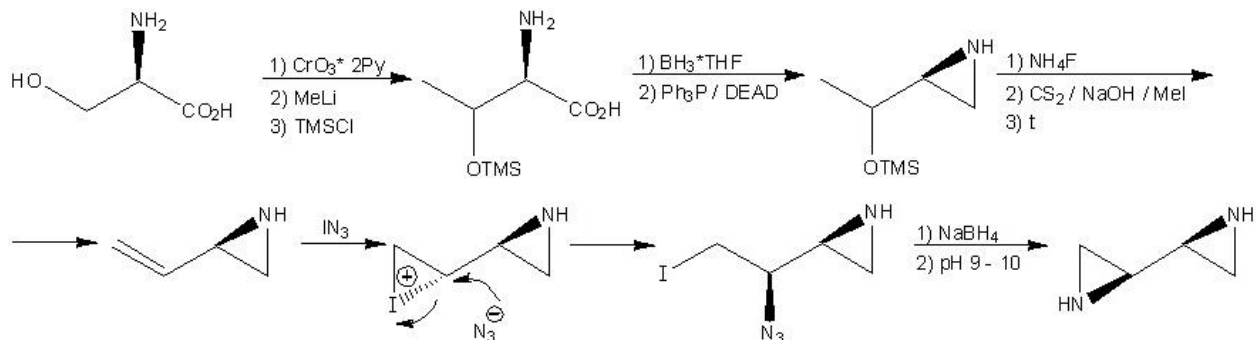
4.



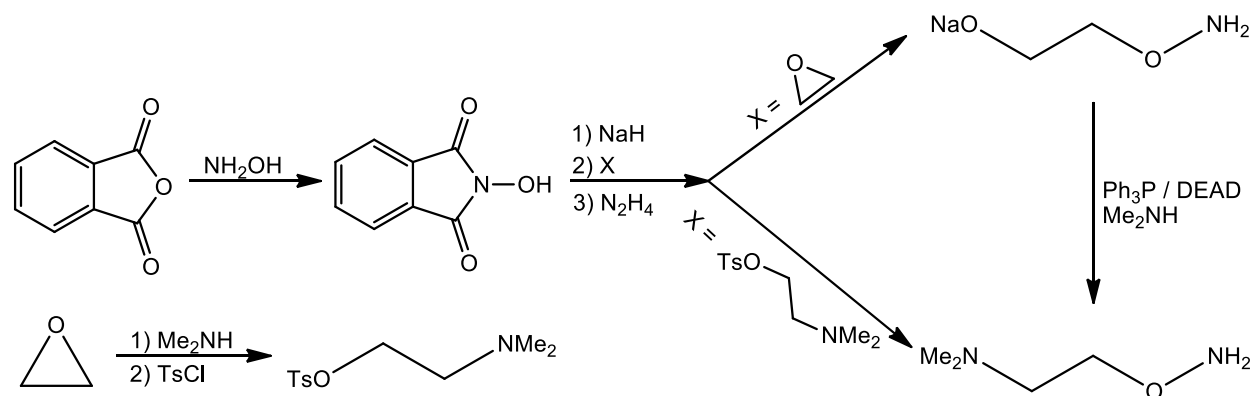
5.



6.



7. При реакции гидроксиламина с фталевым ангидридом, специфично образуется N-гидроксифталимид (поскольку амидная связь прочнее сложноэфирной), свойства которого подобны свойствам самого фталимида. Прямое алкилирование гидроксиламина приводит к смесям N и O производных. Большой выход достигается по нижней стрелке, так как он предполагает конвергентный подход, выходы при котором больше выходов линейного подхода.



8.