

# Тема I. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

## Вариант 1

1. Приведите структурные формулы и обозначьте распределение электронной плотности в молекулах монозамещенных бензолов, содержащих следующие заместители: а)  $-\text{Br}$ , б)  $-\text{CHO}$ , в)  $-\text{CH}_3$ , г)  $-\text{NH}_3^+$ , д)  $-\text{OCH}_3$ , е)  $-\text{CF}_3$ ?
2. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на следующие смеси галогенпроизводных: а) *n*-бромтолуола и 2-бромпропана, б) хлористого бензила и хлористого этила? Напишите схемы реакций и назовите полученные соединения.
3. Назовите основные продукты монозамещения, которые получатся реакцией Фриделя-Крафтса из следующих веществ: а) толуола и пропилбромидом, б) 1,3,5-триметилбензола и метилйодида. Приведите схемы реакций и рассмотрите механизм реакции «а».
4. Напишите структурные формулы углеводородов состава  $\text{C}_9\text{H}_{12}$ , которые при окислении образуют бензойную кислоту.
5. Вещество А состава  $\text{C}_9\text{H}_{12}$  реагирует с водородом при  $80^\circ\text{C}$  на платиновом катализаторе, образуя вещество Б состава  $\text{C}_9\text{H}_{18}$ . Озонолиз вещества А приводит к метилглиоксалу. Каково строение веществ А и Б? Напишите схемы протекающих реакций.
6. 1,3-Циклогексадиен не может быть получен восстановлением бензола водородом в присутствии никеля, так как всегда получается циклогексан. Объясните, почему нельзя остановить гидрирование бензола на стадии 1,3-циклогексадиена.

## Вариант 2

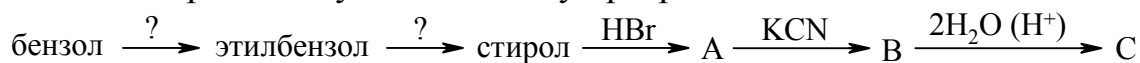
1. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) *втор*-бутилбензола, б) *n*-этилстирола, в) изопропилбензола, г) 4-пропил-2-этилтолуола.
2. Реакцией Вюрца-Фиттига получите следующие углеводороды: а) *n*-этилтолуол, б) 1,3-диметилбензол.
3. Какие исходные вещества можно использовать для синтеза реакцией Фриделя-Крафтса следующих углеводородов: а) 4-этилкумола, б) *трет*-пентилбензола? Напишите схемы соответствующих реакций, на одном примере рассмотрите механизм.
4. Определите строение ароматического углеводорода состава  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ , который обладает оптической активностью, а при окислении дает кислоту состава  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ .
5. Напишите схемы реакций, протекающих при взаимодействии стирола со следующими реагентами: а) бромной водой, б) водным раствором перманганата калия.

ганата калия на холоду, в) водным раствором перманганата калия при кипячении, г) бромоводородом, д) водородом в присутствии платины на холоду.

6. Объясните, почему при алкилировании бензола изопропилбромидом главным продуктом реакции является изопропилбензол, а изобутилбромидом – *трет*-бутилбензол? Рассмотрите механизм реакции с изобутилбромидом.

### Вариант 3

1. Какие ароматические углеводороды могут образоваться при дегидроциклизации следующих соединений: а) октана, б) 3-метилгептана, в) 2,3,4-триметилгептана? Напишите схемы соответствующих реакций.
2. Получите *n*-ксилол из *n*-бромтолуола по реакции Вюрца-Фиттига. Рассмотрите механизм реакции. Какие побочные продукты при этом образуются?
3. Расположите в ряд по возрастанию активности в реакции Фриделя-Крафтса следующие алкилгалогениды: а) этилбромид, б) *трет*-бутилбромид, в) аллилбромид, г) изопропилбромид. Дайте необходимые пояснения. Напишите схемы реакций, на одном примере разберите механизм.
4. Какие свойства бензола и его производных объединяются термином «ароматические» свойства? Как они объясняются в свете современных представлений о строении бензола?
5. Напишите формулы следующих соединений: а) циклопропена, б) 1,3-циклобутадиена, в) 1,3,5-циклогептатриена, г) 1,3,5,7-циклооктатетраена. Приведите ионы, соответствующие этим соединениям, которые обладают ароматическим характером.
6. Заполните приведенную ниже схему превращений. Назовите все вещества.



Приведите механизм гидробромирования и объясните, почему эта реакция для стирола идет легче, чем для этилена.

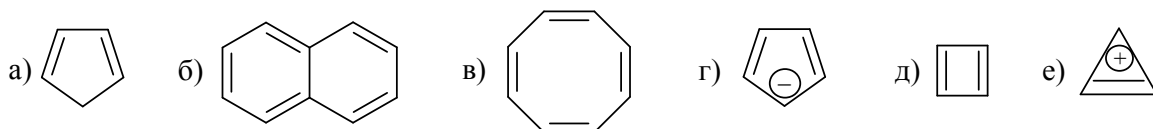
### Вариант 4

1. Приведите схемы получения бензола и стирола из ацетилен. Какие гомологи бензола могут быть получены: а) из метилацетилена, б) из смеси ацетилен и метилацетилен. Напишите схемы реакций и назовите полученные продукты.
2. Напишите схемы реакций получения кумола: а) алкилированием бензола пропиленом в присутствии минеральной кислоты, б) алкилированием бензола изопропилхлоридом в присутствии хлорида алюминия, в) по реакции Вюрца-Фиттига. Рассмотрите механизм реакции «а».

- Сформулируйте правило ароматичности Хюккеля. Приведите примеры ароматических систем, отвечающих правилу Хюккеля, если: а)  $n = 0$ , б)  $n = 1$ , в)  $n = 2$ , г)  $n = 3$ .
- Приведите структурные формулы следующих соединений и обозначьте распределение электронной плотности в них; отметьте, в каких случаях заместители обладают электронодонорными свойствами, а в каких – электроакцепторными: а) анилин, б) метилбензоат, в) фенолят натрия, г) анизол, д) нитробензол, е) бензонитрил, ж) фенол, з) бензальдегид, и) этилбензол.
- Какой углеводород легче алкилируется – бензол или толуол? Почему? Рассмотрите возможные структуры  $\sigma$ -комплекса при взаимодействии толуола с бромистым этилом в присутствии бромида алюминия и укажите наиболее вероятный продукт реакции.
- Какие продукты образуются при озонолизе *o*-, *m*- и *p*-ксилолов? Напишите схемы реакций.

### Вариант 5

- Предложите схемы синтеза этилбензола из следующих соединений: а) этилциклогексана, б) бензола, в) бромбензола, г) ацетофенона. Объясните, почему этилбензол нельзя получить действием бромбензола на этан в присутствии хлорида алюминия.
- При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения: а) бромбензол  $\rightarrow$  бутилбензол, б) толуол  $\rightarrow$  *n*-метилацетофенон? Приведите механизм реакции «б».
- Назовите основные продукты монозамещения, которые получают реакцией Фриделя-Крафтса из следующих веществ: а) бензола и бутена-1, б) бензола и неопентанола. Разберите механизм реакции «б».
- Какие из приведенных ниже соединений являются ароматическими?

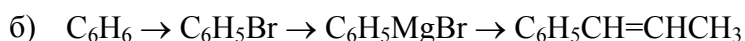
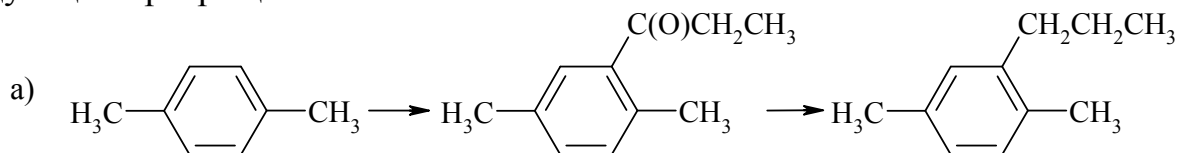


Дайте определение понятию «ароматичность» с точки зрения строения и особенностей химического поведения.

- Установите строение углеводорода состава  $C_9H_{12}$ , который может быть окислен до бензолтрикарбоновой кислоты, а при бромировании в присутствии  $FeCl_3$  дает только одно монобромпроизводное. Напишите схемы указанных реакций.
- Определите строение углеводорода состава  $C_8H_6$ , если он обесцвечивает бромную воду, образует осадок с аммиачным раствором оксида серебра, а при окислении превращается в бензойную кислоту. Напишите схемы указанных реакций.

### Вариант 6

1. Какое соединение получится, если циклогексан и метилциклопентан нагреть до  $300^{\circ}\text{C}$  в присутствии платины? Какой реакцией можно подтвердить его строение?
2. При помощи каких реагентов и в каких условиях можно осуществить следующие превращения:



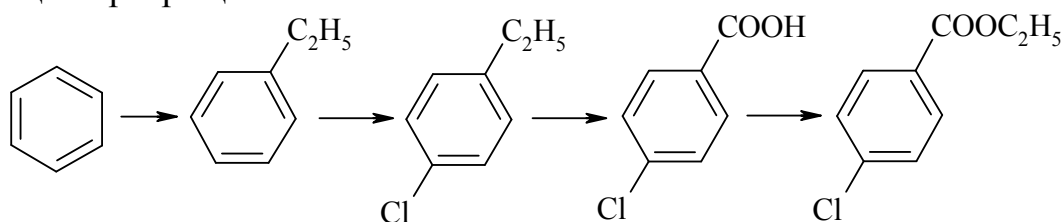
3. Какими особенностями характеризуется реакция алкилирования ароматических углеводородов по Фриделю-Крафтсу? Каковы границы применения этой реакции? Приведите механизм реакции и примеры ароматических соединений различных классов, не вступающих в реакцию Фриделя-Крафтса.
4. Напишите схемы реакций фенилацетилена со следующими веществами: а) бромной водой, б) разбавленной серной кислотой в присутствии  $\text{HgSO}_4$ , в)  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ , г) хромовой смесью при нагревании.
5. Напишите все возможные структуры углеводорода состава  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ , если при его окислении получается изофталевая кислота.
6. Составьте схемы образования толуола в результате трех важнейших процессов, протекающих при каталитическом риформинге. Назовите эти процессы ароматизации нефтепродуктов.

Корень «бенз» арабского происхождения, происходит от бензойной кислоты и обозначает «ладан». В средние века арабские торговцы вывозили из Азии красно-коричневую смолу, горение которой сопровождалось приятным запахом. Сами купцы называли её «яванским ладаном» - по-арабски «лубан джави». Европейцам первый слог в названии напоминал артикли «la» и «le» в итальянском и французском языках, поэтому его откинули. Получилось «банджави». С течением времени произношение слова менялось: «бенджами», «бенджоин», а примерно с середины XVII в. - «бензоин». Последнее название впервые упоминается в 1650 году.

## Тема II. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

### Вариант 1

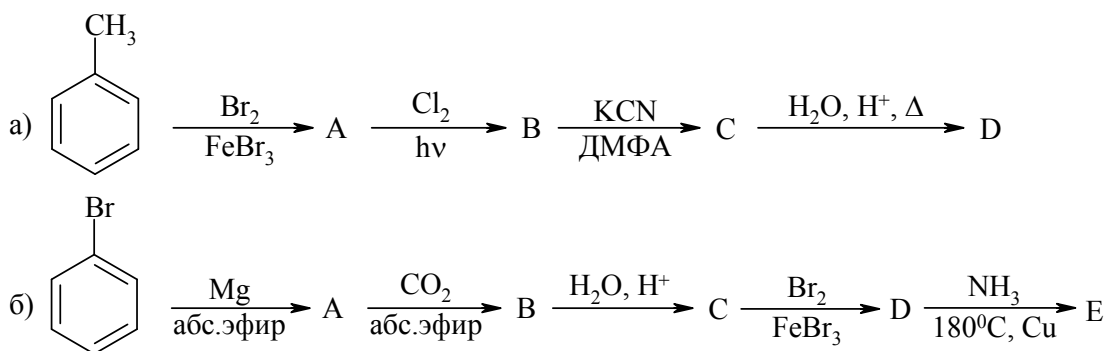
1. Какое строение имеет продукт фотохимического монохлорирования этилбензола? Напишите схему реакции и приведите ее механизм.
2. Напишите схемы реакций каталитического бромирования следующих соединений: а) кумола, б) нитробензола, в) фенилацетата, г) бромбензола. Какие из указанных соединений вступают в реакцию легче, чем бензол и почему? На примере бромирования кумола приведите механизм реакции.
3. С помощью каких реагентов и в каких условиях можно осуществить следующие превращения:



4. Напишите схемы реакций, с помощью которых можно различить *n*-хлортолуол и бензилхлорид.
5. На примере реакции *n*-нитробромбензола с метилатом натрия в метаноле рассмотрите механизм нуклеофильного замещения у активированных арилгалогенидов. Объясните активирующее действие нитрогруппы.
6. Установите строение соединения состава C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>, если при его гидролизе образуется 4-хлор-3-метилбензойная кислота.

### Вариант 2

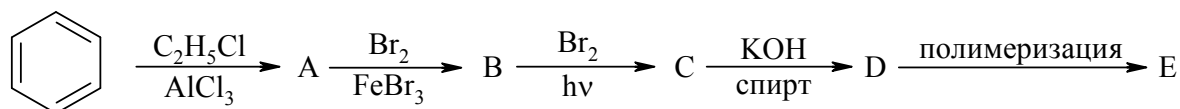
1. Расположите соединения в порядке увеличения скорости электрофильного хлорирования: а) толуол, б) *n*-ксилол, в) *m*-ксилол, г) хлорбензол. Напишите схемы реакций, на одном примере разберите механизм.
2. Напишите реакции хлорбензола со следующими реагентами: а) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, б) HNO<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), в) Br<sub>2</sub> (FeBr<sub>3</sub>), г) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Br (AlBr<sub>3</sub>), д) CH<sub>3</sub>C(O)Cl (AlCl<sub>3</sub>). Приведите механизм реакции «б» и охарактеризуйте влияние атома хлора на реакционную способность хлорбензола и направление замещения.
3. Опираясь на механизм S<sub>N</sub>2Ar, объясните, почему при нагревании с водным раствором аммиака: а) *n*-нитрохлорбензол превращается в *n*-нитроанилин, а *m*-нитрохлорбензол в реакцию не вступает; б) у 1-нитро-3,4-дихлорбензола избирательно замещается аминогруппой только один атом хлора.
4. Заполните приведенные ниже схемы превращений. Назовите все вещества.



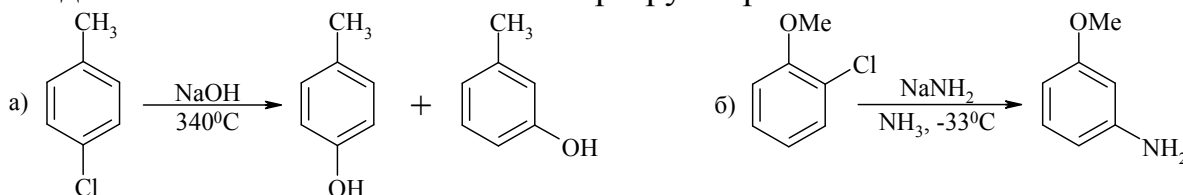
- Предложите схемы следующих синтезов: а) *n*-пропилбензойной кислоты из бромбензола, б) *m*-нитрохлорбензола из бензола, в) *n*-нитрохлорбензола из бензола, г) *n*-бромбензилбромида из бензола.
- Напишите формулы изомерных соединений состава  $C_7H_5Cl_3$ , которые гидролизуются водным раствором щелочи в соединения  $C_7H_5OCl$ , образующие производные с гидроксиламином и фенилгидразином.

### Вариант 3

- Расположите приведенные ниже соединения в порядке увеличения скорости электрофильного хлорирования: а) толуол, б) нитробензол, в) хлорбензол, г) 1,3,5-триметилбензол, д) *n*-ксилол. Приведите необходимые пояснения, напишите схемы реакций, на одном примере разберите механизм.
- Заполните приведенную ниже схему превращений. Назовите все вещества, приведите механизмы образования веществ А и С.



- Сравните строение хлорбензола и хлорэтена. Охарактеризуйте взаимное влияние атома хлора и углеводородного радикала. Как ведут себя эти соединения в реакциях с нуклеофильными реагентами? Приведите примеры.
- Объясните, почему в следующих реакциях замещение атома хлора сопровождается частичной или полной «перегруппировкой»:

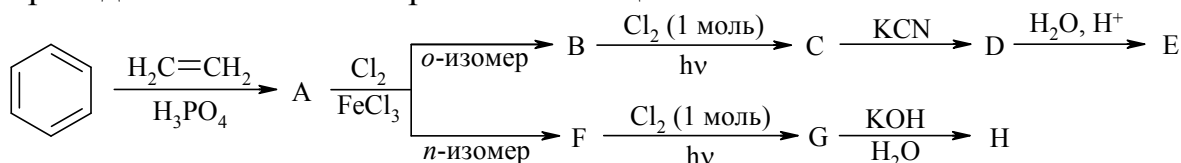


- Расположите следующие вещества в ряд по уменьшению способности к нуклеофильному замещению галогена: а) *n*-нитробромбензол, б) *n*-бромтолуол, в) *n*-бромбензойная кислота, г) бромбензол, д) 2,4-динитробромбензол. Приведите необходимые пояснения, напишите схемы всех реакций, рассмотрите механизм для соединений «б» и «д».
- Установите строение вещества состава  $C_7H_7Br$ , если при бромировании его на свету получается вещество состава  $C_7H_7Br_4$ . В результате гидролиза по-

следнего образуется *n*-бромбензойная кислота. Напишите схемы всех указанных реакций.

### Вариант 4

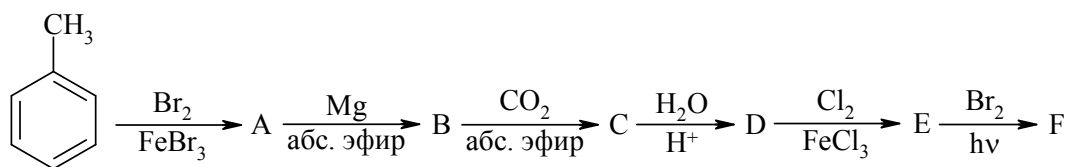
1. Напишите реакции хлорирования в присутствии хлорида железа следующих соединений: а) бензола, б) этилбензола, в) нитробензола, г) бензальдегида, д) фенилацетата. Какие из этих соединений хлорируются легче, чем бензол, и почему? Напишите схемы всех реакций, на примере этилбензола разберите механизм.
2. Заполните приведенную ниже схему превращений. Назовите все вещества и приведите механизмы образования веществ С и D.



3. Сравните строение хлорбензола и хлористого бензила, а также легкость нуклеофильного замещения атома хлора в этих соединениях. Приведите примеры и объясните различия в реакционной способности.
4. Напишите схемы реакций хлорбензола со следующими реагентами: а) конц.  $\text{HNO}_3$  (в присутствии конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), б) конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании, в)  $\text{Br}_2$  (в присутствии  $\text{AlBr}_3$ ). На одном примере рассмотрите механизм. Объясните ориентирующее действие атома хлора.
5. Расположите следующие соединения в порядке увеличения подвижности атома хлора в реакциях нуклеофильного замещения: а) 2-нитрохлорбензол, б) хлорбензол, в) 3-нитрохлорбензол, г) 2,4,6-тринитрохлорбензол. Приведите механизм на примере взаимодействия 2-нитрохлорбензола с гидроксидом калия.
6. Установите строение соединения состава  $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2$ , которое при кипячении с водой в присутствии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  образует соединение  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ , образующее производные с гидроксиламином и фенилгидразином. Исследуемое соединение при окислении водным раствором  $\text{KMnO}_4$  превращается в бензойную кислоту. Напишите схемы всех указанных реакций.

### Вариант 5

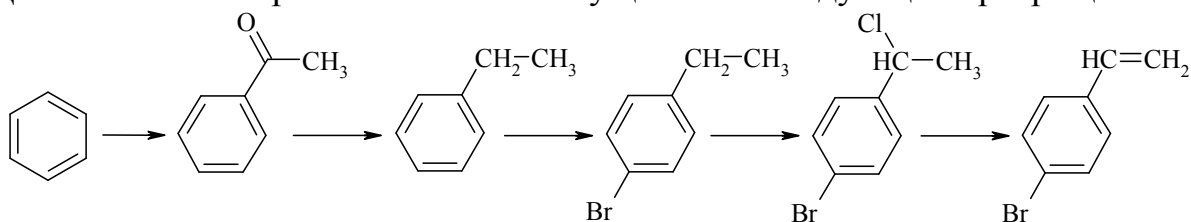
1. Напишите схемы реакций электрофильного бромирования следующих соединений: этилбензола, нитробензола, бензолсульфокислоты, бромбензола. Укажите соединение, которое вступает в электрофильное бромирование легче, чем бензол, объясните почему и рассмотрите для него механизм реакции.
2. Заполните приведенную ниже схему превращений. Назовите все вещества.



- Расположите следующие соединения в ряд по уменьшению их способности к нуклеофильному замещению галогена: а) *n*-нитробромбензол, б) бромбензол, в) *n*-бромтолуол, г) *n*-бромбензойная кислота. Приведите необходимые пояснения. Рассмотрите механизм на примере взаимодействия *n*-нитробромбензола с амидом натрия.
- Из хлористого бензила получите метилбензиловый эфир, фенилнитрометан, фенилуксусную кислоту. Приведите соответствующие схемы реакций. Разберите механизм образования метилбензинового эфира.
- Из этилбензола получите следующие соединения: а) *n*-бромэтилбензол, б) 1-бром-1-фенилэтан, в)  $\alpha,\alpha$ -дихлорэтилбензол, г) 2,4-дихлорэтилбензол. Напишите схемы указанных реакций. Приведите механизм образования вещества «б».
- Установите строение соединения состава  $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$ , которое при последовательной обработке магнием в абсолютном эфире, углекислым газом и разбавленной соляной кислотой превращается в *m*-хлорбензойную кислоту.

### Вариант 6

- Объясните, почему скорость свободнорадикального хлорирования уменьшается в ряду: *n*-ксилол > толуол > *n*-хлортолуол > *n*-цианотолуол. Напишите схемы всех реакций, на примере *n*-ксилола разберите механизм.
- Действием каких реагентов можно осуществить следующие превращения:



Приведите механизм образования *n*-бромэтилбензола.

- Объясните, почему при нагревании *n*-хлортолуола со щелочью при  $300^\circ\text{C}$  образуется смесь двух продуктов – *n*- и *m*-крезолов. Приведите механизм реакции.
- Предложите способы получения из толуола следующих соединений: а) *n*-бромбензинового спирта, б) *n*-бромфенилуксусной кислоты, в) *m*-нитробензальдегид. Напишите схемы соответствующих реакций.
- Сравните строение хлористого бензила и хлористого аллила. Чем обусловлена повышенная склонность этих соединений к нуклеофильному замещению? Дайте необходимые пояснения, приведите механизмы замещения атома хлора в этих соединениях на гидроксигруппу.

6. Определите строение соединения состава  $C_7H_6Cl_2$ , которое при встряхивании с водным раствором соды превращается в соединение  $C_7H_7ClO$ . Последнее при окислении водным раствором  $KMnO_4$  дает *n*-хлорбензойную кислоту.

Если в колбу, заполненную газообразным хлором, прилить немного бензола и осветить кварцевой лампой (источником ультрафиолетовых лучей), то желто-зеленая окраска хлора исчезает и появляется белый дым. Это мельчайшие кристаллики гексахлорциклогексана (ГХГЦ), применяемого в качестве инсектицида для профилактической обработки овец и коз против клещей. В ветеринарии он используется под названием «лин-дан».

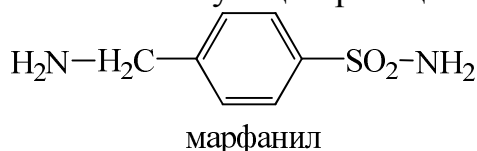
### Тема III. АРОМАТИЧЕСКИЕ СУЛЬФОКИСЛОТЫ

#### Вариант 1

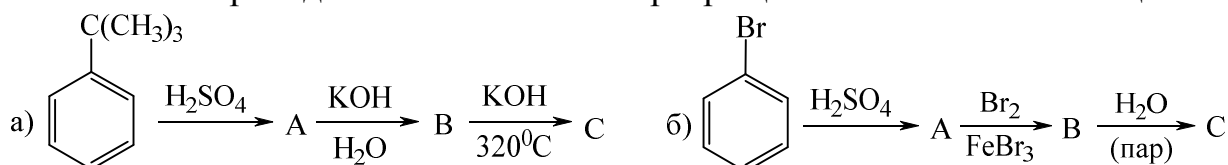
1. Какие сульфокислоты получатся в результате сульфирования следующих соединений: а) хлорбензола, б) бензолсульфокислоты, в) бензойной кислоты, г) этилбензола, д) нитробензола. Приведите механизм сульфирования этилбензола серной кислотой.
2. Напишите схемы реакций *n*-толуолсульфокислоты со следующими реагентами: а)  $NaHCO_3$ , б)  $Ba(OH)_2$ , в)  $PCl_5$ , г)  $CH_3OH$ , д)  $NH_3$ , е)  $CaCO_3$ . Назовите все полученные соединения.
3. Действием каких реагентов и в каких условиях можно заменить сульфогруппу в бензолсульфокислоте на гидроксильную и цианогруппы. Приведите схемы реакций. Каков механизм этих реакций?
4. Составьте схемы получения следующих веществ из толуола: а) 4-нитро-2-толуолсульфокислоты, б) 3-бром-4-метилбензолсульфокислоты.
5. Представьте строение  $\sigma$ -аддуктов, образующихся при атаке электрофила в *o*-, *m*- и *p*-положения, в реакции бромирования а) толуола; б) бензолсульфокислоты. Определите наиболее стабильные  $\sigma$ -аддукты и сделайте вывод о направлении и скорости этих реакций.
6. Установите строение соединения состава  $C_6H_5ClO_3S$ , которое при перегонке с водяным паром превращается в вещество  $C_6H_5Cl$ , а при сульфировании образует только один трехзамещенный изомер. Напишите схемы соответствующих реакций.

## Вариант 2

1. Расположите в порядке увеличения активности в реакциях сульфирования следующие соединения: а) толуол, б) нитробензол, в) бензол, г) кумол, д) бензолсульфокислота. Напишите схемы всех реакций, на примере толуола разберите механизм сульфирования.
2. Напишите схемы реакций бензолсульфокислоты со следующими реагентами: а) олеум при нагревании, б)  $\text{HNO}_3$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), в)  $\text{Br}_2$  ( $\text{FeBr}_3$ ). Охарактеризуйте влияние сульфогруппы на реакционную способность и направление замещения в реакциях с указанными реагентами.
3. Напишите уравнение реакции десульфирования бензолсульфокислоты. Приведите механизм реакции. Объясните, почему *n*-толуолсульфокислота десульфируется легче, а *n*-нитробензолсульфокислота – труднее, чем бензолсульфокислота.
4. Предложите схему синтеза из бензола сульфамидного препарата «марфанил». Напишите схемы соответствующих реакций.



5. Заполните приведенные ниже схемы превращений. Назовите все вещества.



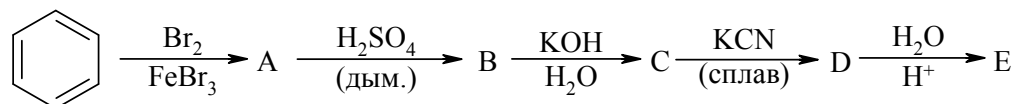
6. Установите строение соединения состава  $\text{C}_7\text{H}_8\text{SO}_3$ , которое при взаимодействии с  $\text{PCl}_5$  превращается в соединение  $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl}$ , а при перегонке с водяным паром (в присутствии серной кислоты) – в вещество состава  $\text{C}_7\text{H}_8$ . При сплавлении с  $\text{KOH}$  исследуемое соединение образует *n*-крезол. Напишите схемы всех указанных реакций.

## Вариант 3

1. Рассмотрите механизмы реакций сульфирования бензола концентрированной серной кислотой и оксидом серы (VI). В каком случае реакция идет быстрее и почему?
2. Какие сульфокислоты могут образоваться при сульфировании следующих соединений: а) нитробензола, б) хлорбензола, в) бензойной кислоты, г) толуола, д) метоксибензола? Напишите схемы всех реакций. Какие из приведенных соединений сульфируются легче, чем бензол, почему?
3. Предложите способы получения *o*-, *m*- и *n*-хлорбензолсульфокислот из бензола. Напишите схемы соответствующих реакций.

4. Расположите следующие соединения в порядке увеличения легкости десульфирования: а) *n*-хлорсульфоукислота, б) *n*-толуолсульфоукислота, в) *n*-анизолсульфоукислота, г) *n*-нитробензолсульфоукислота. Приведите необходимые пояснения. Напишите схемы всех реакций, на примере *n*-анизолсульфоукислоты рассмотрите механизм.

5. Заполните приведенную ниже схему превращений. Назовите все вещества.



6. Установите строение соединения состава  $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}_3\text{S}$ , которое при окислении превращается в сульфобензойную кислоту, а при каталитическом галогенировании образует один изомер.

### Вариант 4

1. Расположите следующие соединения в порядке увеличения скорости сульфирования: а) бромбензол, б) толуол, в) нитробензол, г) бензол, д) фенол. Приведите необходимые пояснения и механизм реакции на примере сульфирования толуола. Напишите схемы всех реакций.

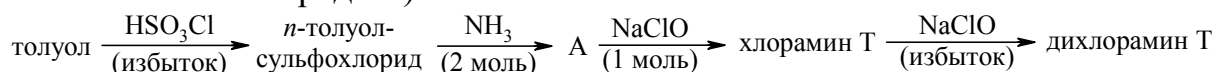
2. Рассмотрите строение сульфогруппы и охарактеризуйте ее влияние на распределение электронной плотности в бензольном кольце. Приведите пример электрофильного замещения атома водорода бензольного кольца в бензолсульфоукислоте и механизм этой реакции.

3. Какие вещества получатся при взаимодействии:

- 1) *n*-толуолсульфоукислоты со следующими реагентами: а) водным раствором гидроксида натрия, б) перегретым водяным паром, в) метанолом, г) хлоридом фосфора (V);
- 2) натриевой соли данной кислоты с: д) гидроксидом натрия (сплавление), е) цианидом натрия (сплавление).

Напишите схемы всех указанных реакций, приведите механизм «б» и «д».

4. Заполните схему получения хлорамина Т и дихлорамина Т (эффективных антисептических средств):



5. Установите строение соединения состава  $\text{C}_7\text{H}_8\text{SO}_3$ , которое окисляется раствором  $\text{KMnO}_4$  в сульфобензойную кислоту, а при сплавлении с едким натром превращается в *o*-крезол. Напишите схемы указанных реакций.

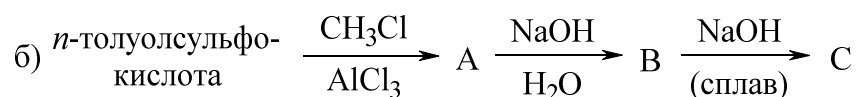
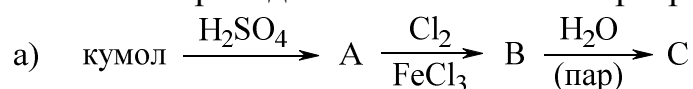
6. Рассмотрите электронные эффекты заместителей в следующих соединениях, отметьте, в каких из них в реакциях  $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$  проявляется совпадающая ориентация заместителей: а) *n*-бромбензолсульфоукислота, б) *m*-толуолсульфоукислота, в) *m*-нитробензолсульфоукислота, г) *n*-фенолсульфоукислота, д) *m*-хлорбензолсульфоукислота, е) *o*-метоксибензолсульфоукислота.

### Вариант 5

1. Какие моносulьфоkислоты могут быть получены при сульфировании *N,N*-диметиланилина, хлорбензола, анизола, нитробензола. Напишите схемы всех реакций, на примере *N,N*-диметиланилина рассмотрите механизм.
2. Из бензолсульфокислоты получите: а) бензол, б) фенол, в) бензолсульфохлорид, г) бензойную кислоту. Напишите схемы соответствующих реакций и приведите механизм образования фенола.
3. Из толуола получите следующие вещества: а) 4-нитро-2-сульфобензойную кислоту, б) 4-хлор-3-сульфобензойную кислоту, в) 5-бром-2-метилбензолсульфокислоту. Напишите схемы соответствующих реакций.
4. Расположите в порядке уменьшения легкости десульфирования следующие соединения: а) *n*-этилбензолсульфокислота, б) *n*-хлорбензолсульфокислота, в) *m*-нитробензолсульфокислота. Дайте необходимые пояснения. Напишите схемы всех реакций и приведите механизм десульфирования *n*-хлорбензолсульфокислоты.
5. Объясните, почему при щелочном плавлении натриевой соли 1,4-бензолдисульфокислоты получается 4-фенолсульфокислота, которую невозможно превратить в гидрохинон.
6. Установите строение соединения состава  $C_7H_7ClO_2S$ , которое при гидролизе превращается в вещество состава  $C_7H_8O_3S$ , последнее при сплавлении со щелочью образует *n*-крезол. Напишите схемы всех указанных реакций.

### Вариант 6

1. Расположите в порядке увеличения активности в реакциях сульфирования следующие соединения: а) *n*-нитротолуол, б) *n*-бромбензолсульфокислоту, в) *n*-крезол, г) толуол, д) нитробензол. Приведите необходимые пояснения. Напишите схемы всех реакций, разберите механизм на примере «г».
2. Для *n*-толуолсульфокислоты приведите примеры следующих превращений: а) замещения сульфогруппы на нитрильную, б) замещения сульфогруппы на атом водорода, в) получения какого либо функционального производного. Напишите схемы всех реакций, приведите механизм реакции «б».
3. Из бензола получите следующие соединения: а) 3-бром-5-нитробензолсульфокислоту, б) 3-нитро-4-хлорбензолсульфокислоту, в) 2-метил-5-нитробензолсульфокислоту. Напишите схемы соответствующих реакций.
4. Заполните приведенные ниже схемы превращений. Назовите все вещества.



- Объясните, почему 2,4,6-триметилбензолсульфокислота гидролизуется во много раз быстрее, чем 2,4,6-трибромбензолсульфокислота.
- Установите строение соединения состава  $C_8H_{10}O_3S$ , которое при нитровании образует только одно моонитропроизводное, а при окислении концентрированным раствором  $KMnO_4$  превращается в вещество  $C_7H_6O_5S$ , способное реагировать с 2 моль гидроксида натрия. Напишите схемы всех указанных реакций.

При взаимодействии бензола с бензолсульфохлоридом ( $100^\circ C$ ,  $FeCl_3$ ) или при окислении дифенилсульфида перекисью водорода ( $20^\circ C$ , в уксусной кислоте) получается дифенилсульфон  $Ph-SO_2-Ph$ . **Дифенилсульфон** и некоторые его производные (например, хлорзамещенные) применяются как *акарициды* – средства для борьбы с клещами.

## Тема IV. АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

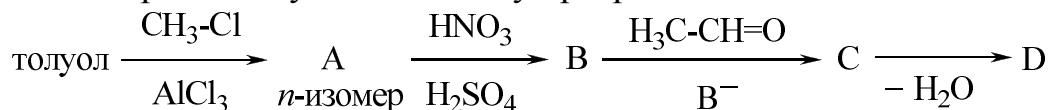
### Вариант 1

- Объясните, почему при нитровании кумола образуются преимущественно *o*- и *n*-нитрокумолы, а при нитровании бензойной кислоты – *m*-нитробензойная кислота. Напишите схемы соответствующих реакций, на примере кумола разберите механизм.
- Из бензола получите следующие соединения: а) 1-нитро-2,5-дихлорбензол, б) 2-амино-4-бромтолуол, в) *o*- и *m*-нитробензойные кислоты. Напишите схемы соответствующих реакций.
- Какие из приведенных ниже соединений существуют в виде таутомерных форм: а) (4-нитрофенил)этан, б) 1-нитро-1-фенилэтан, в) 1-нитро-2-фенилэтан? Почему? Напишите схемы таутомерных превращений.
- Для *n*-бромнитробензола приведите пример реакции: а) нуклеофильного замещения, б) электрофильного замещения. Напишите схемы всех реакций, для примера «а» разберите механизм.
- Установите строение соединения состава  $C_7H_6ClO_2N$ , которое при взаимодействии со щелочью превращается в соединение  $C_7H_7O_3N$ , образующее при окислении кислоту состава  $C_7H_5NO_4$ . При галогенировании исследуемого соединения получается только один изомер. Напишите схемы всех указанных реакций.

6. Какие соединения образуются при взаимодействии 2,4-динитротолуола: а) с пропионовым альдегидом, б) с *n*-толуиловым альдегидом. Напишите схемы соответствующих реакций, для реакции «а» разберите механизм.

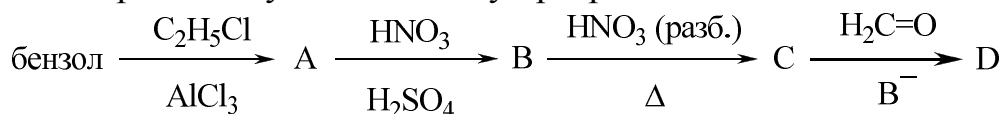
### Вариант 2

1. Напишите схемы реакций нитрования пропилбензола: а) разбавленной азотной кислотой при нагревании, б) нитрующей смесью. Приведите механизмы обеих реакций.
2. Предложите способы получения из толуола: а) *n*-нитробензойной кислоты, б) *n*-бромфенилнитрометана, в) *m*-аминобензойной кислоты, г) 1,3,5-тринитробензола. Напишите схемы соответствующих реакций.
3. 2,6-Динитрохлорбензол и 1,3-динитробензол при взаимодействии с цианистым калием в водно-спиртовой среде образуют один и тот же продукт. Каково его строение? Разберите механизмы этих реакций.
4. Напишите уравнение реакции, с помощью которой можно различить *n*-нитроэтилбензол и 1-нитро-1-фенилэтан?
5. Установите строение соединения состава  $C_8H_9NO_2$ , которое не реагирует с водным раствором щелочи, а при бромировании в присутствии  $FeBr_3$  дает только одно бромпроизводное. Напишите схемы всех указанных реакций.
6. Заполните приведенную ниже схему превращений. Назовите все вещества.



### Вариант 3

1. Какие монопроизводные получатся при электрофильном нитровании следующих соединений: а) этилбензола, б) бромбензола, в) бензойной кислоты? Напишите схемы соответствующих реакций, на примере этилбензола рассмотрите механизм. Какое из указанных соединений нитруется легче, чем бензол и почему?
2. Рассмотрите строение нитрогруппы и ее влияние на направление и скорость электрофильного замещения в ароматическом кольце. На примере бромирования нитробензола приведите механизм реакции.
3. Заполните приведенную ниже схему превращений. Назовите все вещества.



4. Какие продукты образуются при взаимодействии *o*-динитробензола и *o*-нитрохлорбензола со следующими реагентами: а)  $NaOH$  ( $H_2O$ ), б)  $NH_3$ , в)  $CH_3OH$  ( $KOH$ )? Напишите схемы соответствующих реакций, на одном примере разберите механизм.

5. Установите строение соединения состава  $C_7H_6BrNO_2$ , которое при нагревании с водным раствором гидроксида натрия дает нейтральный продукт  $C_7H_7NO_3$ , а при окислении – *n*-нитробензойную кислоту. Напишите схемы всех указанных реакций.
6. В каких из следующих соединений проявляется совпадающая ориентация заместителей (в реакциях  $S_EAr$ ): а) *m*-динитробензол, б) *n*-нитрофенол, в) *o*-нитротолуол, г) *m*-нитробензонитрил, д) *n*-нитрохлорбензол, е) *m*-бромнитробензол?

#### Вариант 4

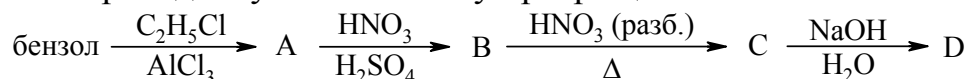
1. Расположите в порядке уменьшения скорости нитрования следующие соединения: а) толуол, б) нитробензол, в) хлорбензол, г) кумол, д) бензол, е) *m*-ксилол. Напишите схемы всех реакций, на примере хлорбензола разберите механизм.
2. Какое соединение получится при действии на толуол разбавленной азотной кислоты при нагревании? Напишите уравнение реакции, приведите ее механизм. Охарактеризуйте химические свойства полученного соединения.
3. Расположите следующие соединения в порядке увеличения легкости нуклеофильного замещения атома хлора: а) 3-нитрохлорбензол, б) 4-нитрохлорбензол, в) 2-нитрохлорбензол, г) 2,4-динитрохлорбензол, д) 2,3-динитрохлорбензол. Приведите необходимые пояснения. Напишите схемы реакций этих соединений с гидроксидом калия, на одном примере разберите механизм.
4. Напишите схемы реакций, протекающих при взаимодействии: а) *m*-динитробензола с аммиаком, б) 1,3,5-тринитробензола с гидроксиламином, в) *n*-бромнитробензола с амидом натрия, г) *n*-бромнитробензола с хлором в присутствии хлорида железа (III).
5. Установите строение соединения состава  $C_8H_9O_2N$ , которое при действии водного раствора щелочи превращается в соль, а при восстановлении дает вещество состава  $C_8H_{11}N$ , окисляющееся до терефталевой кислоты. Напишите схемы всех указанных реакций.
6. Какие соединения образуются при взаимодействии 2,4-динитротолуола: а) с уксусным альдегидом, б) с *o*-толуиловым альдегидом. Напишите схемы соответствующих реакций, для реакции а) разберите механизм.

#### Вариант 5

1. Какие продукты образуются при нитровании следующих соединений: а) *o*-нитротолуола, б) *m*-дибромбензола, в) *m*-крезола, г) *m*-нитротолуола. Напишите схемы соответствующих реакций, на примере *m*-крезола разберите механизм. Какое из соединений нитруется легче и почему?

2. Получите фенилнитрометан в одну стадию: а) из толуола, б) из бензилхлорида. Напишите схемы реакций и приведите их механизмы.

3. Заполните приведенную ниже схему превращений. Назовите все вещества.



4. Напишите схемы реакций *o*-динитробензола со следующими реагентами: а) водным раствором гидроксида натрия, б) метилатом натрия, в) диэтиламинном. Рассмотрите механизм реакции «б».

5. Составьте формулы всех возможных изомеров состава  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$ , которые не реагируют с водным раствором щелочи, а при бромировании в присутствии бромида железа (III) дают только одно монобромпроизводное.

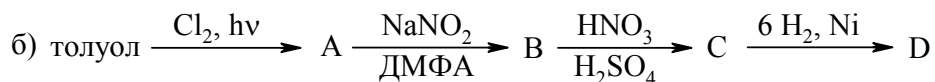
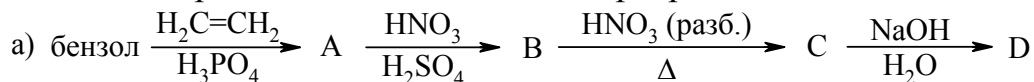
6. Предложите способы получения из толуола *o*- и *m*-аминобензойных кислот. Напишите соответствующие схемы реакций.

### Вариант 6

1. Расположите следующие соединения в порядке возрастания скорости нитрования: а) толуол, б) нитробензол, в) хлорбензол, г) бензол, д) *m*-динитробензол, е) фенол. Приведите необходимые пояснения. Напишите все схемы реакций, на примере хлорбензола разберите механизм.

2. Предложите способы получения из бензола следующих соединений: а) 2,5-динитробромбензола, б) *m*-нитрохлорбензола, в) 1-хлор-3,4-динитробензола, г) *m*-нитробензолсульфокислоты. Напишите схемы всех реакций.

3. Заполните приведенные ниже схемы превращений. Назовите все вещества.



4. Охарактеризуйте реакционную способность *n*-динитробензола в реакциях нуклеофильного и электрофильного замещения. Напишите схемы его реакций со следующими реагентами: а)  $\text{Cl}_2$  ( $\text{FeCl}_3$ ), б)  $\text{NaOH}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ , нагрев), в)  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , нагрев), г)  $\text{NH}_3$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , нагрев), д)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{SO}_3$ , нагрев). Приведите механизм взаимодействия с метилатом натрия.

5. Напишите схемы реакций 2,4-динитротолуола с бензальдегидом и ацетоном в присутствии основного катализатора. Разберите механизм на одном примере.

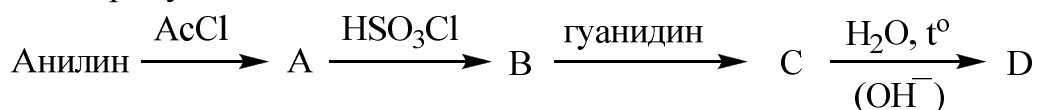
6. Установите строение соединения состава  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ , не вступающего в реакцию с водным раствором щелочи и образующего при восстановлении *n*-толуидин. Напишите схемы указанных реакций.

**Тринитротолуол**, полученный И. Вильбрандом в 1863 г., – основное взрывчатое вещество для снаряжения боеприпасов (снарядов, мин, торпед, боевых частей ракет). Применяется как в чистом виде, так и в виде смесей и сплавов с другими взрывчатыми веществами – гексогеном (так называемые *смеси ТГ*), тетранитропентаэритритом (*пентолит*), аммиачной селитрой (*аммотолы*), динитронафталином. При взрывных работах в промышленности используется для изготовления промежуточных детонаторов, кумулятивных зарядов, зарядов для сейсмо-разведки.

## Тема V. АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

### Вариант 1

- Предложите способы получения из бензола: а) бензиламина, б) *N,N*-диметиланилина, в) *m*-нитроанилина, г) сульфаниловой кислоты, д) дифениламина. Напишите схемы соответствующих реакций.
- Расположите приведенные ниже соединения в порядке уменьшения основных свойств: а) анилин, б) ацетаниlid, в) бензиламин, г) *n*-аминофенол, д) *n*-хлоранилин. Приведите необходимые пояснения.
- Для *m*-толуидина напишите реакции: а) солеобразования, б) ацилирования, в) алкилирования, г) образования азометина, д) арилирования. Приведите механизм реакции «б».
- Сравните действие азотистой кислоты на следующие соединения: а) *n*-толуидин; б) *N*-метиланилин; в) *N,N*-диметиланилин. Приведите механизм реакции «а».
- Заполните схему превращений. Назовите все вещества. Каково применение конечного продукта?



- Установите строение желтого кристаллического соединения состава  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ , которое не реагирует с азотистой кислотой, при действии нитрующей смеси образует один изомер, при щелочном гидролизе дает соединение  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ , последнее при восстановлении гидросульфидом натрия превращается в  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ , используемое при получении красителей.

### Вариант 2

1. Предложите способы осуществления следующих превращений: а) толуол  $\rightarrow$  2,4-диаминотолуол, б) хлорбензол  $\rightarrow$  2,4-динитроанилин, в) нитробензол  $\rightarrow$  *n*-фенилендиамин. Напишите схемы всех реакций.
2. Какие промежуточные продукты могут образоваться при восстановлении нитробензола в кислой и щелочной средах? Напишите схемы реакций, лежащих в основе промышленного получения анилина, *o*- и *n*-толуидинов.
3. Напишите схемы реакций, протекающих при взаимодействии: а) анилина с бромистоводородной кислотой, б) *n*-толуидина с серной кислотой, в) *N*-метиланилина с соляной кислотой; г) 2,4-диметиланилина с хлоридом цинка. Как из образовавшихся в реакциях «а»-«в» продуктов снова получить исходные соединения?
4. Расположите следующие соединения в порядке уменьшения основных свойств: а) *n*-анизидин, б) анилин, в) *n*-нитроанилин, г) *n*-толуидин, д) метиловый эфир сульфаниловой кислоты. Дайте необходимые пояснения.
5. Какие из приведенных ниже соединений будут реагировать с уксусным ангидридом: а) *n*-хлоранилин, б) *N*-этиланилин, в) *N,N*-диэтиланилин, г) дифениламин? Напишите соответствующие схемы реакций, на одном примере разберите механизм.
6. Установите строение соединения состава  $C_8H_{11}N$ , которое при взаимодействии с азотистой кислотой образует продукт  $C_8H_{10}O$ , окисляющийся до терефталевой кислоты. Напишите схемы всех указанных реакций.

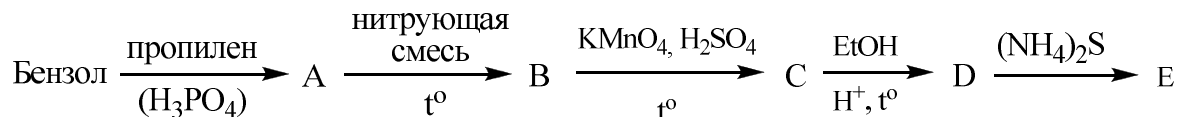
### Вариант 3

1. Какие ароматические амины получатся при восстановлении: а) нитробензола, б) *o*-нитротолуола, в) *n*-нитроэтилбензола, г) *m*-хлорнитробензола? Напишите соответствующие схемы реакций. Полученные амины расположите в порядке убывания основности, приведите необходимые пояснения.
2. Заполните приведенную ниже схему превращений. Назовите все вещества.  
$$n\text{-нитротолуол} \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} A \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} B \xrightarrow{Fe + HCl} C \xrightarrow{NH_3} D$$
3. Рассмотрите строение молекулы анилина. Как влияет аминогруппа на скорость и направление электрофильного замещения в ароматическом кольце?
4. Заполните приведенную ниже схему превращений. Назовите все вещества. Сравните основность продуктов В, Е, F.  
$$\text{бензол} \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} A \xrightarrow{H_2 / Ni} B \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} C \xrightarrow{HNO_3} D \xrightarrow[H_2O]{NaOH} E \xrightarrow[FeBr_3]{Br_2} F$$
5. Напишите схемы реакций, протекающих при взаимодействии с азотистой кислотой следующих соединений: а) *o*-толуидина, б) бензиламина, в) *N,N*-диметиланилина, г) *N,N*-диметилбензиламина.

6. Установите строение соединения состава  $C_6H_6N_2O_2$ , которое взаимодействует с соляной и серной кислотами, уксусным ангидридом, а при восстановлении превращается в вещество  $C_6H_8N_2$ , окисляющееся в *n*-хинон. Напишите схемы всех указанных реакций.

#### Вариант 4

- Какие восстановители и в каких условиях можно использовать для получения аминов из нитросоединений? Какие исходные вещества необходимо использовать для получения: а) *n*-толуидина, б) *m*-нитроанилина, в) *m*-фенилендиамина, г) 2,4-диаминотолуола. Напишите схемы всех реакций.
- Сравните способность атомов галогена к замещению на аминогруппу у следующих соединений: а) хлорбензола, б) *n*-нитрохлорбензола, в) *n*-хлортолуола, г) 2,4-динитрохлорбензола, д) бензилхлорида. Напишите схемы соответствующих реакций, рассмотрите механизм на примере 2,4-динитрохлорбензола. Расположите полученные соединения в ряд по уменьшению основности, приведите необходимые пояснения.
- Напишите схемы реакций *o*-толуидина со следующими реагентами: а) разб.  $H_2SO_4$ , б)  $Br_2 (H_2O)$ , в)  $NaNO_2 + HCl$ , г)  $CH_3I$  (2 моль), д)  $CH_3COCl$ . Рассмотрите механизмы реакций «в» и «д».
- Заполните приведенную ниже схему превращений. Назовите все вещества. Какое применение находит вещество Е?



- Приведите схему получения белого стрептоцида (*n*-аминобензолсульфамида) из анилина.
- Установите строение соединения состава  $C_8H_{11}N$ , которое обладает ярко выраженным основным характером и дает при действии азотистой кислоты нейтральное соединение  $C_8H_{10}O$ ; окисление последнего приводит к изофталевой кислоте. Напишите схемы всех перечисленных реакций.

#### Вариант 5

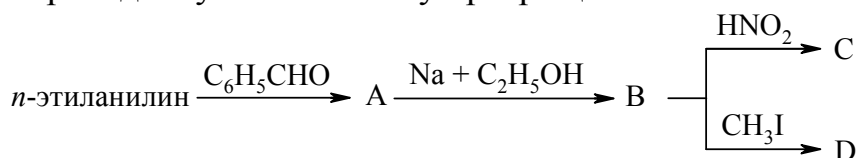
- Перечислите важнейшие восстановители нитрогруппы до аминогруппы. Напишите схемы реакций восстановления следующих соединений: а) *o*-нитротолуола, б) нитробензола, в) *m*-хлорнитробензола. Расположите полученные соединения в ряд по возрастанию основности.
  - Заполните приведенную ниже схему превращений. Назовите все вещества.
- $$\text{бензол} \xrightarrow[\text{FeCl}_3]{\text{Cl}_2} \text{А} \xrightarrow[\text{p, } \Delta]{2\text{NH}_3} \text{В} \xrightarrow{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}} \text{С} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3} \text{D} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{NaOH}} \text{Е} \xrightarrow{\text{SnCl}_2 + \text{HCl}} \text{F}$$
- На примере *n*-анизидина напишите схемы следующих реакций: а) *N*-ацилирования, б) *N*-алкилирования, в) *N*-арилирования. Сравните основ-

ность полученных соединений с исходным *n*-анизидином. Приведите механизмы превращений «а» и «б».

- Предложите способы получения из бензола *m*- и *n*-аминобензойных кислот. Для *n*-аминобензойной кислоты напишите схемы реакций с: а) изопропилиодидом, б) бензальдегидом, в) бромом в полярном растворителе.
- С помощью каких химических реакций можно различить следующие изомерные амины: а) *n*-толуидин, б) *N*-метиланилин, в) бензиламин. Напишите схемы соответствующих реакций.
- Установите строение соединения состава  $C_8H_{11}N$ , которое обладает ярко выраженным основным характером и дает при действии азотистой кислоты нейтральное соединение  $C_8H_{10}O$ ; окисление последнего приводит к фталевой кислоте. Напишите схемы всех перечисленных реакций.

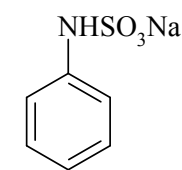
### Вариант 6

- С помощью каких восстановителей можно осуществить следующие превращения: а) *n*-динитробензол  $\rightarrow$  *n*-нитроанилин, б) 2,4-динитроанилин  $\rightarrow$  1,2-диамино-4-нитробензол, в) *m*-динитробензол  $\rightarrow$  *m*-фенилендиамин.
- Предложите способы получения из бензола следующих соединений: а) *m*-нитроанилина, б) 4-изопропил-2-хлоранилина, в) 2-амино-6-нитрофенола.
- Расположите следующие соединения в порядке уменьшения основных свойств: а) *n*-толуидин, б) *n*-нитроанилин, в) анилин, г) *N*-метиланилин, д) *N,N*-диметиланилин. Приведите необходимые пояснения и напишите на одном примере схему реакции, подтверждающей основные свойства.
- Заполните приведенную ниже схему превращений. Назовите все вещества.

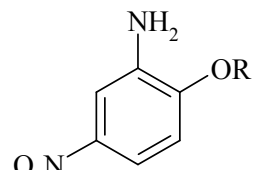


- Объясните, почему скорость реакции *n*-толуидина с этилацетатом или уксусным ангидридом увеличивается при добавлении небольшого количества серной кислоты. Напишите схемы реакций, на одном примере рассмотрите механизм.
- Установите строение соединения состава  $C_9H_{11}NO$ , которое не реагирует с разбавленными минеральными кислотами, а перманганатом калия окисляется до вещества состава  $C_9H_9NO_3$ . Последнее при щелочном гидролизе и последующем подкислении уксусной кислотой дает *n*-аминобензойную кислоту. Напишите схемы всех указанных реакций.

В 1937 году синтезировано производное **анилина** – *цикламат*, по сладости превосходящий сахарин в 30 раз. В 40-х годах XX в. голландскими химиками получены *алкоксипроизводные м-нитроанилина*, долгое время лидировавшие среди «самых сладких» веществ. Было обнаружено, что с удлинением углеродной цепочки алкильного заместителя в группе OR сладкий вкус вначале усиливается, а потом ослабевает. Существенный недостаток этих веществ – сильное анестезирующее действие, которое делает их непригодными для применения в качестве сахарозаменителя.



цикламат



алкоксипроизводное  
м-нитроанилина

## Тема VI. ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ

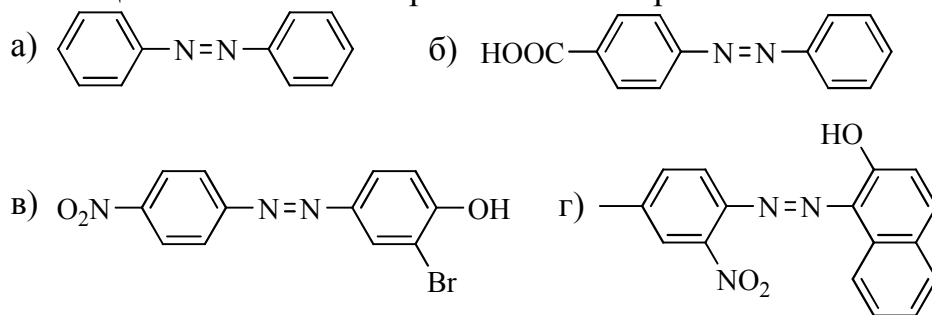
### Вариант 1

- Расположите следующие амины по увеличению активности в реакциях диазотирования: а) *о*-толуидин, б) *п*-метоксианилин, в) анилин, г) 2,4-динитроанилин. Приведите необходимые пояснения. Напишите схемы всех реакций, на одном примере рассмотрите механизм диазотирования.
- Получите хлористый *п*-нитрофенилдиазоний и напишите для него реакции со следующими реагентами: а)  $\text{CH}_3\text{OH}$ , б)  $\text{KCN}$  и  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ , в)  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{Cu}_2(\text{NO}_2)_2$ , г)  $\text{KI}$ , д)  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Приведите схемы синтеза: а) *о*-крезола из *о*-нитротолуола, б) *о*-хлорбензойной кислоты из *о*-толуидина, в) 1,2,4-трихлорбензола из *п*-нитрохлорбензола, г) терефталевой кислоты из *п*-толуидина.
- Расположите следующие катионы в порядке возрастания скорости их взаимодействия с фенолом: а) *м*-метоксифенилдиазоний, б) *п*-нитрофенилдиазоний, в) *п*-сульфобензидиазоний, г) фенилдиазоний. Приведите необходимые пояснения и схемы всех перечисленных реакций. На одном примере разберите механизм. В каких условиях проводится азосочетание с фенолом и почему?
- Какие продукты получатся при взаимодействии следующих соединений: а) сернокислого фенилдиазония и *N,N*-диэтиланилина, б) хлористого *п*-толилдиазония и *о*-толуидина, в) хлористого *п*-нитрофенилдиазония и *п*-нитроанилина? Напишите схемы соответствующих реакций, назовите образующиеся вещества. Рассмотрите механизмы реакций «а».
- Установите строение соединения состава  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{NO}_3\text{S}$ , которое после диазотирования и нагревания со спиртом (в присутствии ацетата натрия) обра-

зует вещество состава  $C_6H_4Br_2O_3S$ . Последнее при обработке перегретым водяным паром в присутствии серной кислоты превращается в *m*-дибромбензол. Исследуемое вещество с хорошим выходом получается из сульфаниловой кислоты. Напишите схемы всех перечисленных реакций.

### Вариант 2

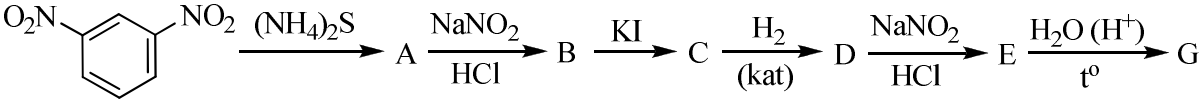
1. Напишите схемы реакций диазотирования *n*-толуидина, *m*-нитроанилина, *n*-хлорнитроанилина нитритом натрия в растворе соляной кислоты. Приведите механизм реакции диазотирования на примере *n*-толуидина.
2. На примере *n*-бромфенилдиазонийхлорида покажите, как можно осуществить замену диазониевой группы на следующие группы: а) H; б) OH; в)  $OC_2H_5$ ; г) Cl; д) Br; е) I; ж) CN; з)  $NO_2$ . Приведите схемы реакций, укажите условия, назовите образующиеся соединения.
3. Получите по реакции Зандмейера из хлористого *o*-толилдиазония: *o*-хлортолуол, *o*-бромтолуол, *o*-толуиловую кислоту.
4. Какую реакцию называют азосочетанием? Приведите схему азосочетания *n*-нитрофенилдиазонийхлорида с фенолом и с диметиланилином. Укажите условия. Назовите продукты. Рассмотрите механизмы этих реакций. Объясните, почему наибольшая скорость сочетания с фенолом наблюдается в слабощелочной среде, а с диметиланилином – в слабокислой.
5. Укажите: а) какие из приведенных ниже соединений являются красителями, а какие окрашены, но не являются красителями; б) из каких диазо- и азосоставляющих можно синтезировать эти азокрасители:



6. Ярко-желтое вещество состава  $C_{12}H_9BrN_2O$  растворяется в щелочах, а при восстановлении ( $SnCl_2 + HCl$ ) превращается в *n*-бром-анилин и *n*-аминофенол. Какое строение имеет исследуемое соединение? Приведите схему его синтеза.

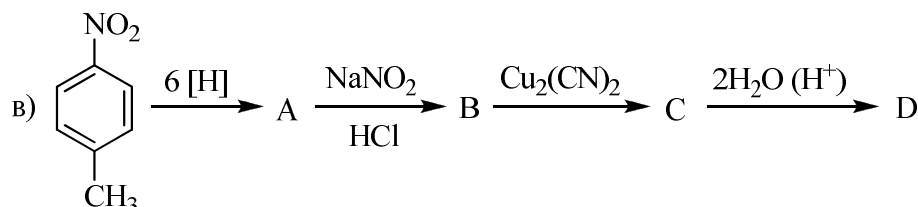
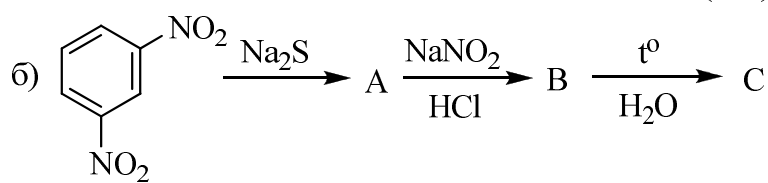
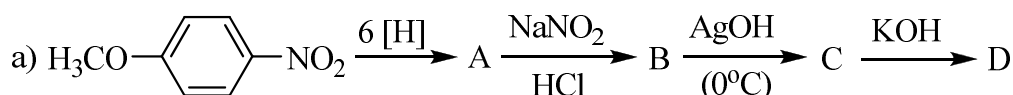
### Вариант 3

1. Напишите схемы реакций с азотистой кислотой следующих аминов: а) *n*-нитроанилина; б) *N,N*-диметиланилина; в) *n*-аминофенола; г) *o*-толуидина; д) *N*-этиланилина. Отметьте, какие из аминов могут давать соли диазония, и на одном примере рассмотрите механизм диазотирования.

- Расположите в порядке уменьшения легкости диазотирования следующие соединения: а) *n*-толуидин; б) *n*-метоксианилин; в) *N,N*-диметиланилин; г) *n*-нитроанилин; д) 2,4,6-тринитроанилин. Дайте необходимые пояснения.
- Напишите формулы промежуточных и конечного продуктов в следующей схеме; назовите все соединения:  

- Исходя из бензола, предложите схему синтеза азокрасителя метилового оранжевого.
- Установите строение соединения  $C_7H_{10}N_2$ , которое при действии азотистой кислоты и последующем нагревании образует *o*-оксибензиловый спирт.
- Напишите структурную формулу азокрасителя, при восстановительном расщеплении которого образуется смесь *n*-аминофенола и *n*-фенилендиамина. Приведите схему реакции азосочетания, лежащей в основе синтеза этого красителя, и схему реакции восстановления.

#### Вариант 4

- Напишите схему реакции диазотирования *n*-броманилина, рассмотрите ее механизм. В какой форме находится диазосоединение в кислой, нейтральной и щелочной средах?
- Если диазотировать анилин при недостаточном количестве минеральной кислоты, выпадает желтый осадок. Что это за вещество? Напишите его формулу. Что произойдет с этим веществом в избытке кислоты?
- Напишите формулы промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах:



- Предложите схему синтеза «метилового красного» из соответствующих диазо- и азосоставляющих. Приведите механизм реакции азосочетания.
- Вещество состава  $C_7H_9N$  при диазотировании, последующем нагревании раствора диазосоединения с  $Cu_2(CN)_2$  и дальнейшем гидролизе дает кар-

боновую кислоту, при мононитровании которой образуется только один изомер. Установите строение исследуемого соединения.

6. Приведите схемы синтеза из толуола трех изомерных толуиловых кислот (*орто*-, *мета*-, *пара*-).

### **Вариант 5**

1. Напишите схему diazotирования *n*-толуидина в присутствии соляной кислоты. Рассмотрите механизм. Какова роль минеральной кислоты?
2. С помощью каких реакций можно получить *n*-нитрофенилдиазоний-борфторид из бензола? Какое вещество получится при его термическом разложении?
3. Предложите схемы следующих синтезов: а) *n*-бромфенола из *n*-нитробромбензола; б) *m*-хлоранилина из *m*-нитроанилина; в) *m*-нитротолуола из 3-амино-5-нитротолуола; г) фталевой кислоты из *o*-толуидина.
4. Фенилдиазонийхлорид вступает в реакцию азосочетания с фенолом, но не сочетается с анизолом. 2,4-Динитрофенилдиазонийхлорид с анизолом реагирует, а 2,4,6-тринитрофенилдиазонийхлорид сочетается даже с мезитиленом. Объясните эти факты и разберите механизм реакции азосочетания на одном примере.
5. Напишите формулу азокрасителя, если при его восстановлении получены сульфаниловая кислота и 5-амино-2-гидроксибензойная кислота. Какое соединение является азо-, а какое diazosоставляющей при синтезе этого красителя?
6. Установите строение соединения  $C_7H_{10}N_2$ , если при действии азотистой кислоты и последующем нагревании с  $Cu_2Br_2$  оно образует *n*-бромбензиловый спирт.

### **Вариант 6**

1. Побочными реакциями diazotирования являются: а) разложение солей diaзония; б) разложение азотистой кислоты; в) образование diaзоаминосоединений. Составьте схемы этих реакций для *n*-нитрофенилдиазонийхлорида. Какие условия способствуют протеканию побочных процессов? Напишите механизм реакции diazotирования *n*-нитроанилина.
2. Напишите схемы реакций *o*-толилдиазонийхлорида со следующими веществами: а) водой; б) метиловым спиртом в кислой среде; в) цианидом калия (в присутствии цианида меди); г) нитритом натрия (в присутствии оксида меди (I)).
3. Предложите схемы следующих синтезов: а) 1-метил-2-хлор-5-бензолсульфокислоты из *o*-толуидина; б) *m*-нитротолуола из *n*-нитротолуола; в) *o*-хлорбензойной кислоты из *o*-толуидина.

4. Какие соединения получатся при взаимодействии следующих веществ: а) сернокислого фенилдиазония и *N,N*-диэтиланилина; б) хлористого *n*-толилдиазония и *o*-толуидина; в) хлористого *n*-нитрофенилдиазония и *n*-нитроанилина; г) хлористого *o*-хлорфенилдиазония и *o*-крезола; д) хлористого фенилдиазония и фенола? На примере реакций «а» и «д» рассмотрите механизм реакции.
5. Какой азокраситель при восстановлении дает антраниловую кислоту и *n*-аминофенол? Какое соединение было азо-, а какое – диазосоставляющей при его синтезе?
6. Определите строение соединения  $C_6H_5Br_2NSO_3$ , которое после диазотирования и нагревания со спиртом (в присутствии ацетата натрия) образует соединения  $C_6H_4Br_2SO_3$ . Последнее при обработке перегретым водяным паром в присутствии серной кислоты превращается в *m*-дибромбензол. Исследуемое вещество с хорошим выходом получено из сульфаниловой кислоты.

**Конго красный** (динатриевая соль 4,4'-бис-(1-амино-4-сульфо-2-нафтилазо)бифенила) используется не только как индикатор, но и для окрашивания клеточной оболочки грибов (самостоятельно, либо в сочетании с генциановым фиолетовым) в микроскопических исследованиях. Конго красный широко применяется в гистологии для выявления амилоида, а также используется в десятках других процедур окрашивания в зоологии беспозвоночных, ботанических исследованиях, цитологии человека и животных.

## Тема VII. ФЕНОЛЫ. АРОМАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

### Вариант 1

1. Какие продукты получатся при действии щелочи на следующие соединения: хлорбензол; *o*-нитрохлорбензол; 2,4,6-тринитрохлорбензол? Для какого соединения реакция пойдет труднее и почему? Напишите схемы реакций, укажите условия каждой реакции, разберите механизм на примере *o*-нитрохлорбензола.
2. Приведите схемы синтеза из бензола следующих соединений: а) *n*-бромфенола; б) *m*-нитрофенола; в) 2,4-диаминофенола.
3. В каждой группе расположите соединения в порядке уменьшения кислотности: а) бензолсульфокислота, бензиловый спирт, бензойная кислота; б)

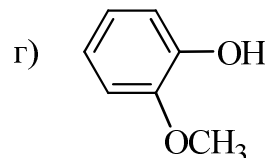
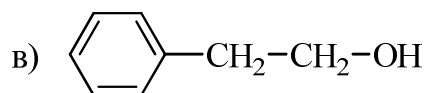
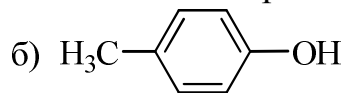
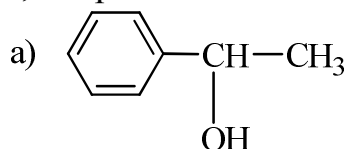
- фенол, *n*-нитрофенол, *m*-нитрофенол, 2,4-динитрофенол, 2,4,6-тринитрофенол. Приведите необходимые пояснения.
- Сравните химические свойства фенола и бензилового спирта. Как относятся эти соединения к действию реагентов: а) металлического натрия; б) водного раствора щелочи; в) уксусной кислоты (в присутствии серной кислоты); г) пятихлористого фосфора; д) хлористого ацетила. Приведите схемы протекающих реакций.
  - Какое соединение получится при гидрировании фенола в присутствии никелевого катализатора? Каково промышленное значение этой реакции? Предложите схемы превращения фенола в полиамидные смолы: капрон и нейлон.
  - Напишите структурную формулу соединения  $C_6H_6SO_4$ , которое при действии водного раствора щелочи дает вещество  $C_6H_4SO_4Na_2$ . При сплавлении последнего со щелочью и дальнейшем подкислении получается резорцин.

### **Вариант 2**

- Напишите реакции, лежащие в основе технических методов получения фенола из: а) бензолсульфокислоты; б) хлорбензола; в) кумола. Укажите условия. В чем преимущество кумольного метода перед другими?
- Напишите схемы образования *n*-бромфенола, используя в качестве исходных продуктов: а) нитробензол; б) бензолсульфокислоту.
- Расположите следующие фенолы в порядке возрастания их кислотности: а) фенол; б) *n*-нитрофенол; в) *n*-метоксифенол; г) 2,4-динитрофенол. Дайте необходимые объяснения.
- Напишите реакции *n*-крезола со следующими реагентами: а) водный раствор гидроксида натрия; б) этилат натрия (в этиловом спирте), затем этилбромид; в) диметилсульфат (в присутствии водного раствора щелочи); г) хлоруксусная кислота (в присутствии водного раствора щелочи); д) хлорангидрид бензойной кислоты (в присутствии водного раствора щелочи). Назовите образующиеся вещества.
- Сравните реакционную способность бензола и фенола в реакциях электрофильного замещения. Приведите реакции нитрования, бромирования и сульфирования фенола. Действием каких реагентов и в каких условиях осуществляются эти реакции?
- Определите строение вещества  $C_7H_8O$ , которое не дает цветной реакции с хлоридом железа (III), при взаимодействии с пятихлористым фосфором переходит в соединение  $C_7H_7Cl$ , гидролизующееся в водном растворе щелочи. Напишите схемы соответствующих реакций.

### **Вариант 3**

1. Из бензола получите: фенол, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, гваякол, флороглюцин. Приведите схемы всех реакций.
2. Напишите схемы получения пикриновой кислоты из хлорбензола, фенола и 1,3,5-тринитробензола.
3. Какие из приведенных ниже соединений дают цветную реакцию с хлоридом железа (III), реагируют с раствором щелочи, галогеноводородными кислотами, хлористым ацетилом? Напишите схемы всех реакций.

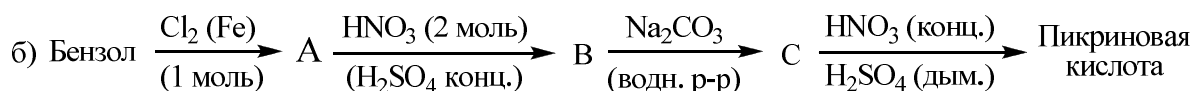
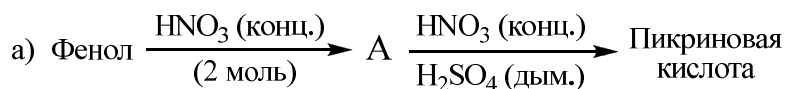


4. Напишите реакции конденсации фенола со следующими соединениями: формальдегидом; уксусным альдегидом; ацетоном. Напишите механизм первой реакции. Укажите техническое применение этого типа реакции. Чем отличаются по строению и свойствам новолачные смолы от резольных? Как получают резит?
5. Напишите схемы реакций, назовите продукты: а) фенола с избытком хлора (водный раствор); б) *n*-крезола с уксусным ангидридом; в) *n*-хлорфенола с хлорангидридом бензолсульфокислоты; г) *m*-крезолята натрия с бромистым бензилом (в ДМФА); д) 1,3-дигидроксибензола с азотистой кислотой; е) *n*-крезол с азотной кислотой.
6. Установите строение вещества  $C_8H_{10}O$ , которое дает цветную реакцию с хлорным железом, метилируется диметилсульфатом в щелочной среде. При окислении продукта метилирования образуется *n*-метоксибензойная кислота.

#### Вариант 4

1. Составьте схемы получения: а) *o*- и *n*-крезолов из толуола; б) *o*-, *m*-, *n*-нитрофенолов из бензола. Для каждого из фенолов выберите наиболее рациональный метод получения и обоснуйте свой выбор.
2. Расположите приведенные ниже вещества в порядке уменьшения кислотных свойств: *o*-крезол, *n*-аминофенол, *o*-нитрофенол, *m*-нитрофенол, *n*-нитрофенол, бензиловый спирт, фенол, метанол. Приведите необходимые пояснения. Какое влияние на кислотные свойства фенолов оказывают электроноакцепторные и электронодонорные заместители в ароматическом кольце?

3. Как будут реагировать фенол и бензиловый спирт со следующими веществами: а) водным раствором NaOH; б) металлическим натрием; в) бромоводородом; г) уксусной кислотой (в присутствии серной кислоты); д) ацетилхлоридом; е) хлоридом железа (III)? Напишите схемы всех реакций.
4. Пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол) может быть получена двумя способами:

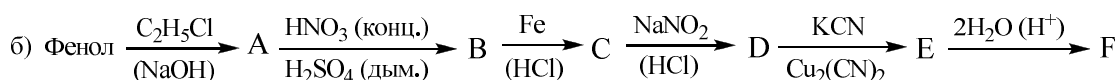
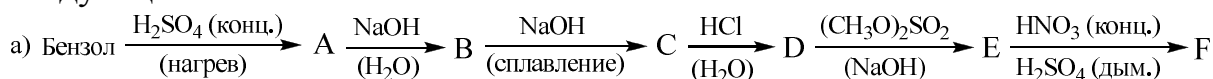


Напишите схемы всех реакций и приведите механизм образования вещества А в задании «а».

5. Предложите схемы получения пирокатехина, резорцина и гидрохинона, исходя из бензола.
6. Напишите структурную формулу вещества  $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}$ , которое: а) при действии пятихлористого фосфора превращается в  $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2$ ; б) при окислении дает *n*-хлорбензойную кислоту.

### Вариант 5

1. Напишите схемы реакций, лежащих в основе промышленных методов получения фенола: а) из хлорбензола; б) из бензолсульфоокислоты; в) из изопропилбензола (кумольный метод). Рассмотрите механизмы реакций «а» и «б». Какое преимущество перед другими имеет кумольный метод?
2. Расположите в ряд с возрастающей кислотностью следующие соединения: *n*-хлорфенол, *n*-нитрофенол, 2,4-динитрофенол, *n*-крезол, фенол, 2,4,6-тринитрофенол. Дайте необходимые пояснения.
3. Какие соединения образуются при действии: а) бромной воды на *o*-крезол; б) разбавленной азотной кислоты на *n*-крезол; в) серной кислоты на фенол (при 20°C и при 100°C). По какому механизму идут эти реакции? Приведите механизм реакции «а» и «в».
4. Напишите структурные формулы промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах:



Назовите все вещества.

5. Напишите схемы реакций флороглюцина, в которых он проявляет себя как: а) трехатомный фенол; б) как трикарбонильное соединение. Как можно объяснить своеобразие химического поведения флороглюцина?

6. Определите строение вещества состава  $C_7H_8O$ , если оно: а) не дает окрашивания с хлоридом железа (III); б) не растворяется в щелочах; в) при нагревании с перманганатом калия дает бензойную кислоту.

### Вариант 6

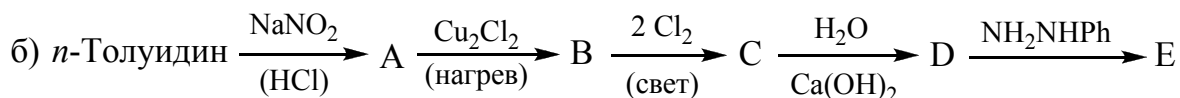
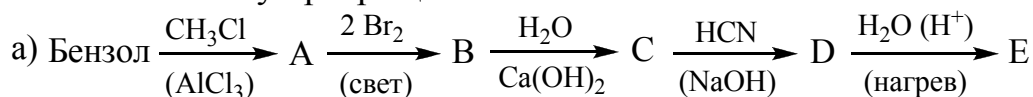
1. Из бензола получите все изомерные: а) нитрофенолы; б) дигидроксибензолы. Назовите последние по исторической номенклатуре.
2. Предложите способы синтеза бензилового спирта (не менее трех). Как отличить друг от друга бензиловый спирт, глицерин и фенол?
3. Расположите приведенные ниже вещества в порядке уменьшения кислотных свойств: а) *o*-крезол, *n*-бромфенол, фенол, 2,4,6-тринитрофенол; б) фенол, этанол, вода, уксусная кислота. Дайте необходимые пояснения.
4. Приведите схемы реакций *m*-крезола со следующими реагентами: а) гидроксид натрия; б) бромная вода; в) азотная кислота; г) серная кислота; д) уксусный ангидрид; ж) хлористый *n*-нитрофенилдиазоний. Назовите образующиеся продукты.
5. Напишите схему реакции конденсации фенола с формальдегидом. Рассмотрите механизм реакции в кислой и щелочной средах. Чем отличаются по строению и свойствам новолачные и резольные смолы? Как получают резит?
6. Напишите структурную формулу ароматического соединения состава  $C_6H_6SO_4$ , которое с  $FeCl_3$  дает фиолетовое окрашивание, при сплавлении со щелочью и последующем подкислении образует соединение  $C_6H_6O_2$ , при окислении которого получается *o*-бензохинон.

Фенол довольно токсичен для животных и человека. Он губителен для многих микроорганизмов, поэтому промышленные сточные воды с высоким содержанием фенола плохо поддаются биологической очистке. Однако, в небольших концентрациях фенол проявляет антисептические свойства и находит применение в медицине, косметологии. Фенол также входит в состав краски гуашь.

## Тема VIII. АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ. ХИНОНЫ

### Вариант 1

1. Напишите реакции получения *n*-бромбензальдегида и 2-фенилэтанола окислением спиртов и гидролизом дигалогенопроизводных.
2. Из *n*-нитротолуола получите *n*-нитробензальдегид и напишите для последнего реакцию Канниццаро и реакцию Перкина. Рассмотрите механизмы этих реакций.
3. Реакцией Гаттермана-Коха получите *n*-толуиловый альдегид. Рассмотрите реакции *n*-толуилового альдегида со следующими веществами: а) синильной кислотой; б) анилином; в) хлоридом фосфора; г) уксусным альдегидом; д) гидросульфитом натрия; е) уксусным ангидридом.
4. Напишите реакции нитрования и бромирования в кольцо бензальдегида и ацетофенона. Укажите условия. Назовите продукты. Объясните ориентирующее действие имеющихся заместителей.
5. Заполните схему превращений.



Назовите все органические соединения:

6. Установите строение соединения C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O, которое дает реакцию серебряного зеркала, а при окислении хромовой смесью превращается в терефталевую кислоту.
7. Дайте общую характеристику химических свойств 1,4-бензохинона. Какие типы реакций характерны для этого соединения? Напишите схемы реакции *n*-бензохинона с: а) бромом; б) гидросиламином; в) хлороводородом; г) гидросульфитом натрия.

### Вариант 2

1. Приведите схемы получения бензальдегида: а) из бензола; б) толуола; в) бензилового спирта; г) бензойной кислоты; д) бензилиденхлорида.
2. Получите реакцией Фриделя-Крафтса следующие соединения: а) ацетофенон; б) фенилэтилкетон; в) *n*-толилфенилкетон.
3. Получите *n*-метоксибензальдегид реакцией Гаттермана-Коха. Напишите схемы его реакций со следующими соединениями: а) аммиачный раствор оксида серебра; б) кислый раствор перманганата калия; в) гидросиламин; г) фенилгидразин; д) водород в присутствии никеля Ренея; е) гидросульфит натрия.

4. Какие из альдегидов: а) муравьиный; б) фенилуксусный; в) *n*-толуиловый способны вступать в альдольную конденсацию? В реакцию Канниццаро? Укажите условия этих превращений. Приведите их механизмы.
5. Для *n*-этилбензальдегида напишите следующие реакции: а) конденсации по Кляйзену с бутаналем; б) реакции Перкина с пропионовым ангидридом. Рассмотрите механизмы этих реакций.
6. Напишите структурную формулу соединения состава  $C_9H_{10}O$ , которое реагирует с гидросиламином, дает реакцию серебряного зеркала, а при окислении превращается в вещество состава  $C_8H_6O_4$ . При нитровании исследуемого соединения получается лишь один изомер.
7. Приведите схемы последовательных превращений: а) нитробензол  $\rightarrow$  1,4-бензохинон; б) 1,4-бензохинон  $\rightarrow$  диметиловый эфир гидрохинона. Можно ли отнести 1,4-бензохинон к ароматическим соединениям?

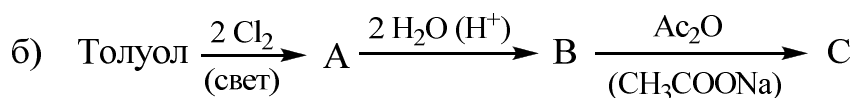
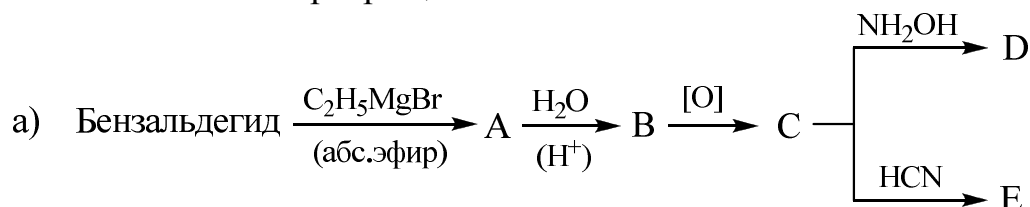
### **Вариант 3**

1. Приведите схемы реакций, при помощи которых можно получить 2,4-динитробензальдегид из толуола; ацетофенон из бензола и уксусной кислоты. Для синтезов можно использовать любые неорганические реактивы. Для 2,4-динитробензальдегида напишите схемы реакции с: а) циановодородом; б) гидросульфитом натрия; в) фенилмагнийбромидом (в эфире). Рассмотрите механизм реакции «а».
2. Какие ароматические альдегиды получатся, если в реакции Гаттермана-Коха использовать следующие соединения: а) *m*-крезол; б) анизол; в) *m*-ксилол?
3. В результате реакции Канниццаро получена смесь *n*-метоксибензоата калия и *n*-метоксибензилового спирта. Какой альдегид вводили в реакцию? Напишите механизм реакции Канниццаро и схему получения исходного альдегида из *n*-крезола.
4. Какие соединения получатся, если провести реакцию конденсации для следующих веществ: а) бензальдегида и пропионового альдегида; б) *n*-толуилового альдегида и уксусного ангидрида (в условиях реакции Перкина). Для реакции «а» приведите механизм.
5. Расположите приведенные ниже карбонильные соединения в порядке уменьшения реакционной способности в реакциях с нуклеофильными реагентами: уксусный альдегид, бензальдегид, ацетон, формальдегид, ацетофенон, бензофенон. Приведите необходимые объяснения.
6. Определите строение соединения состава  $C_8H_8O$ , если известно, что оно при действии концентрированного раствора щелочи (с последующим подкислением) образует два вещества  $C_8H_8O_2$  и  $C_8H_{10}O$ , последнее из которых в результате окисления превращается в терефталевую кислоту.

7. Приведите схему получения *n*-бензохинона, хингидрона. Напишите уравнение реакции *n*-бензохинона с дивинилом.

#### Вариант 4

- Приведите схемы получения: а) бензойного альдегида из толуола (двумя способами); б) *n*-толуилового альдегида с помощью реакции Гаттермана-Коха; в) *n*-оксibenзальдегида методом кислотного цианирования; г) 2,4-динитробензальдегида разложением соответствующего азометина (основания Шиффа).
- Напишите схемы реакций анисового альдегида (*n*-метоксибензальдегид) со следующими веществами: а) алюмогидрид лития; б) циановодород; в) гидроксилламин; г) фенилгидразин; д) ацетальдегид (в присутствии основания); е) концентрированная щелочь (реакция Канниццаро). Приведите механизм реакции «д» и «е».
- Заполните схемы превращений:



Назовите все соединения.

- Расположите приведенные ниже карбонильные соединения в ряд с убывающей активностью в реакциях с нуклеофильными реагентами:
  - ацетофенон, бензальдегид, дифенилкетон, формальдегид;
  - n*-нитробензальдегид, *n*-гидроксибензальдегид, *n*-хлорбензальдегид, бензальдегид, *n*-толуиловый альдегид.
- Используя *N,N*-диметиланилин и необходимые неорганические вещества, получите кетон Михлера, а из него – краситель «кристаллический фиолетовый».
- Какова структурная формула вещества  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ , если оно реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, дает производное с гидроксилламином и фенилгидразином, а при действии концентрированного раствора щелочи и последующего подкисления дает два соединения состава  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$  и  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ . При нагревании исходного вещества с водным раствором перманганата калия образуется *n*-фенилендикарбоновая кислота.
- Предложите путь синтеза антрахинона, а из него – ализарина. Что такое алюминиевый лак и где он используется?

### Вариант 5

1. Используя в качестве исходного бензол и другие необходимые вещества, предложите схемы получения: а) 2,4-динитробензальдегида; б) *n*-хлорацетофенона.
2. Получите коричный альдегид и коричную кислоту, используя реакции конденсации карбонильных соединений. Приведите механизм этих реакций. Подтвердите наличие двойной связи и функциональных групп в полученных соединениях.
3. Приведите схемы реакций между следующими соединениями: а) бензальдегидом и бромом (в присутствии бромида алюминия); б) *n*-бромбензальдегидом и азотной кислотой (в присутствии концентрированной серной кислоты); в) *n*-толуиловым альдегидом и циановодородом; г) *n*-нитробензальдегидом и гидросульфитом натрия; д) *m*-бромбензальдегидом и фенилгидразином; е) бензальдегидом и метиловым спиртом (в присутствии минеральной кислоты). Назовите полученные вещества.
4. С помощью каких реакций можно отличить: а) бензальдегид от акролеина; б) ацетофенон от муравьиной кислоты; в) ацетон от бензальдегида? Приведите схемы реакций, укажите признаки реакции, приведите необходимые объяснения.
5. Расположите следующие вещества в ряд с убывающей активностью в реакциях с нуклеофильными реагентами: бензальдегид, фенилуксусный альдегид, метилфенилкетон, дифенилкетон. Приведите два примера реакций с нуклеофильными реагентами, рассмотрите механизм на одном примере.
6. Заполните следующую схему превращений:  
$$\text{Толуол} \xrightarrow[\text{(V}_2\text{O}_5\text{)}]{\text{O}_2} \text{A} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (дым.)}]{\text{HNO}_3 \text{ (конц.)}} \text{B} \xrightarrow{\text{(NH}_4\text{)}_2\text{S}} \text{C} \xrightarrow[\text{(HCl)}]{\text{NaNO}_2} \text{D} \xrightarrow[\text{(H}^+\text{)}]{\text{H}_2\text{O}} \text{E} \xrightarrow[\text{(NaOH)}]{\text{CH}_3\text{-NO}_2} \text{F}$$

Назовите все образующиеся вещества и приведите механизм последней реакции.
7. Опишите особенности строения *n*-бензохинона. Как отражается сопряжение на длине С-С связей? Чем объяснить легкость перехода *n*-бензохинона в ароматическое соединение?

### Вариант 6

1. Какими методами можно непосредственно ввести альдегидную группу в ароматическое кольцо? Приведите возможные механизмы реакций получения этими методами *n*-метоксибензальдегида.
2. Напишите схемы синтеза ацетофенона: а) окислением соответствующего спирта; б) гидролизом дигалогенпроизводного; в) ацилированием по Фриделю-Крафтсу; г) реакцией Гриньяра. Сравните склонность к реакциям нуклеофильного присоединения ацетофенона, бензальдегида, бензофенона.

3. Из толуола, ацетилен и неорганических веществ получите коричневый альдегид. Качественными реакциями подтвердите наличие в нем двойной связи и карбонильной группы.
4. Напишите механизм перекрестной реакции Канниццаро для *n*-метоксибензальдегида и формальдегида. Почему в этой реакции преимущественно образуется ароматический спирт и муравьиная кислота?
5. Напишите схемы реакций *n*-толуилового альдегида с: а) уксусным ангидридом (реакция Перкина); б) нитрометаном (реакция Кновенагеля); в) ацетоном (реакция Кляйзена); г) бромом (в присутствии кислоты Льюиса). Рассмотрите механизм реакции «в».
6. Определите строение вещества  $C_8H_7OBr$ , которое при реакции с гидроксиламином дает вещество  $C_8H_8OBrN$ , не дает реакции серебряного зеркала, а при окислении превращается в *m*-бромбензойную кислоту.
7. Какие соединения образуются при взаимодействии *n*-бензохинона со следующими веществами: а) гидроксиламин (1 моль и 2 моля); б) бром; в)  $Na_2S_2O_3$ . Чем объясняется легкость восстановления хинонов?

**Ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид)** – кристаллическое вещество, обладающее приятным запахом, содержится в виде гликозида в плодах ванили. Природный экстракт ванили – это водно-спиртовая настойка бобов ванили, которая наряду с ванилином содержит сотни других соединений. Из-за недостатка и дороговизны природного ванилина были найдены пути его синтеза из более доступных компонентов: гваякола, лигнина и эвгенола. Ванилин на основе лигнина имеет более богатый аромат благодаря наличию примеси апоцинина (4-гидрокси-3-метоксиацетофенона). Ванилин широко применяется в пищевой и парфюмерной промышленности, а также для приготовления некоторых лекарственных препаратов. Смесь ванилина с сахарной пудрой – "ванильный сахар".



## Тема IX. АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

### Вариант 1

1. Напишите реакции получения бензойной кислоты из: а) толуола (двумя способами); б) бромбензола; в) бензилового спирта; г) бензальдегида; д) бензонитрила. Какие реагенты используются в каждом случае?
2. Производные салициловой кислоты – ацетилсалициловая кислота (аспирин) и фенольный эфир салициловой кислоты (салол) применяются как лекарственные средства. Приведите схемы их получения из бензола и других необходимых веществ.
3. Расположите в ряд по увеличению кислотности *n*-замещенные бензойные кислоты  $n\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ , где X = NO<sub>2</sub>, OH, CHO, Cl, CH<sub>3</sub>. Приведите объяснения.
4. Напишите реакции бензойной кислоты с реагентами: а) гидроксид калия; б) карбонат натрия; в) аммиак; в) пятихлористый фосфор; д) бром в присутствии бромиды железа (III); е) азотная кислота в присутствии концентрированной серной кислоты; ж) пропиловый спирт в присутствии минеральной кислоты.
5. Как реагирует антраниловая кислота с: а) водным раствором щелочи; б) соляной кислотой; в) этанолом (в присутствии концентрированной серной кислоты); г) уксусным ангидридом; д) нитритом натрия в присутствии соляной кислоты при охлаждении и последующем нагреве; е) нитритом натрия в присутствии соляной кислоты при охлаждении и последующем добавлении *N,N*-диметиланилина. Напишите схемы реакций, назовите образующиеся соединения.
6. Вещество состава C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> растворяется в водном растворе гидрокарбоната натрия с выделением газа, а при окислении перманганатом калия в воде превращается в дикарбоновую кислоту, которая при нагревании до 230°C отщепляет воду и дает циклический ангидрид. Напишите структурную формулу исходного соединения и схемы указанных реакций.

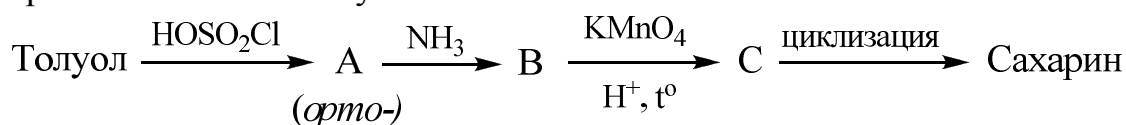
### Вариант 2

1. Получите *o*-толуиловую кислоту следующими реакциями: а) магниорганическим синтезом; б) гидролизом нитрила; в) окислением спирта; г) реакцией Канниццаро.
2. Напишите схемы реакций получения из толуола *o*-, *m*- и *n*-хлорбензойных кислот.
3. Охарактеризуйте влияние заместителей на кислотные свойства замещенных бензойных кислот. Расположите приведенные ниже кислоты в поряд-

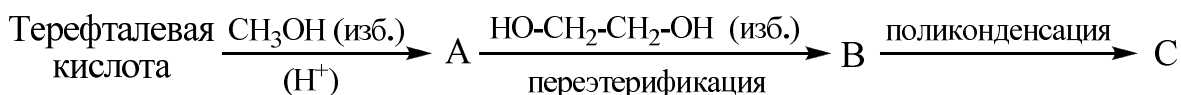
- ке возрастания их кислотности: бензойная, *n*-аминобензойная, *n*-нитробензойная, *n*-метоксибензойная, *n*-хлорбензойная. Приведите объяснения.
- С помощью каких реакций можно различить следующие соединения: а) бензамид и *n*-аминобензойную кислоту; б) коричную кислоту и коричный альдегид; в) хлористый бензил и хлористый бензоил; г) бензилацетат и *n*-этилбензойную кислоту?
  - Напишите реакцию поликонденсации диметилтерефталата с этиленгликолем. Какое практическое значение имеет продукт реакции?
  - Определите строение вещества  $C_8H_8O_3$ , если известно, что оно хорошо растворяется в воде и щелочи, образует сложные эфиры с кислотами и спиртами, не дает окрашивания с хлоридом железа (III), реагирует с пятихлористым фосфором, образуя вещество состава  $C_8H_6OCl_2$ . Вещество известно в виде двух оптических изомеров. Напишите формулу исследуемого вещества и схемы указанных реакций.

### **Вариант 3**

- Напишите схемы реакций получения бензойной кислоты: а) окислением толуола; б) окислением бензальдегида; в) гидролизом бензотрихлорида; г) из бромбензола через магнийорганическое соединение. Какие из перечисленных методов имеют промышленное значение?
- Напишите схемы реакций *n*-толуиловой кислоты со следующими веществами: а) бром (в присутствии кислоты Льюиса); б) нитрующая смесь; в) концентрированная серная кислота; г) этиловый спирт (в присутствии минеральной кислоты); д) пятихлористый фосфор; е) аммиак (с последующим нагреванием). Назовите полученные вещества и приведите механизмы реакций с веществами «б» и «г».
- Сравните ацилирующую способность бензоилхлорида и бензойной кислоты. Напишите схемы бензоилирования: а) фенола; б) анилина; в) бензилового спирта; г) антралиновой кислоты. Назовите образующиеся вещества и на одном примере приведите механизм бензоилирования.
- Расшифруйте схему синтеза сахарина, который в 550 раз слаще сахара, но организмом почти не усваивается:



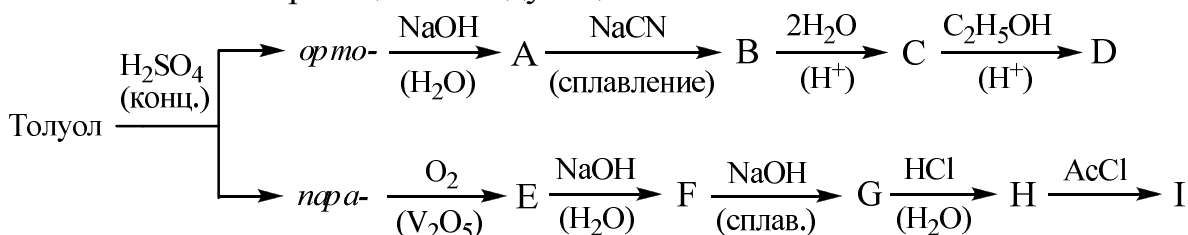
- Из толуола синтезируйте *n*-аминобензойную кислоту, а из нее – этиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты (анестезин) и хлористоводородную соль ее диэтиламиноэтилового эфира (новокаин).
- Полиэтилентерефталат, используемый для получения лавсана, получают по схеме:



Напишите схемы реакций и объясните, почему лавсан относят к полиэфирным волокнам.

### Вариант 4

1. Расположите в ряд по убывающей кислотности следующие кислоты: *n*-нитробензойная, *m*-нитробензойная, *n*-толуиловая, *m*-толуиловая, бензойная. Обоснуйте различие кислотных свойств с учетом электронных эффектов заместителей в ароматическом кольце.
2. Напишите схемы реакций в следующей схеме:



Назовите все образующиеся продукты.

3. Из бензола и необходимых веществ получите салициловую кислоту и введите ее в реакции со следующими реагентами: а) оксид кальция; б) гидроксид натрия (водный раствор); в) уксусный ангидрид; в) диметилсульфат; е) фенол (в присутствии POCl<sub>3</sub>). Какие из образующихся веществ имеют практическое значение?
4. Окислением нафталина получите фталевый ангидрид, а из него – фенолфталеин. Почему это соединение используется как индикатор?
5. Определите строение вещества состава C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>OCl<sub>2</sub>, которое: а) легко гидролизуются водой с образованием соединения C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl; б) при взаимодействии с аммиаком даёт C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>NOCl; в) подвергается алкоголизу с образованием эфира *n*-хлорбензойной кислоты.
6. С помощью каких реакций можно различить: а) *n*-толуиловую кислоту и метилбензоат; б) бензойную и муравьиную кислоты; в) фенилуксусную и коричную кислоты. Приведите схемы соответствующих реакций.

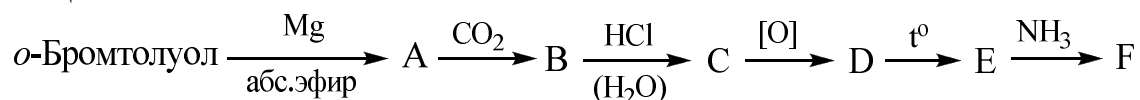
### Вариант 5

1. Из толуола получите следующие кислоты: а) толуиловую (двумя способами); б) фенилуксусную (двумя способами); в) *n*-аминобензойную; в) 3-нитро-4-бромбензойную. Укажите условия протекания каждой реакции.
2. Расположите в ряд по увеличению кислотных свойств следующие соединения: бензойную, *m*-нитробензойную, *o*-нитробензойную, *n*-нитробензойную кислоты. Какие факторы влияют на константу кислотности каждой из изомерных нитробензойных кислот?

- Какие реакции протекают при взаимодействии бензоилхлорида со следующими соединениями: а) водный раствор щелочи; б) водород (в присутствии палладиевого катализатора); в) аммиак; г) этанол; д) фенол; е) анилин; ж) толуол (в присутствии кислоты Льюиса). Напишите схемы реакций, назовите все образующиеся соединения.
- Как химическим путем можно разделить следующие смеси: а) фенол, бензойная кислота, бензиловый спирт; б) салициловая кислота, фенилсалицилат, фениловый эфир *o*-метоксибензойной кислоты.
- Напишите схемы превращения фталевого ангидрида в следующие соединения: а) *o*-фталевою кислоту; б) фталимид; в) антралиловую кислоту; г) фенолфталеин; д) этиловый эфир бензойной кислоты.
- Напишите формулу вещества состава  $C_8H_8O_2$ , при хлорировании которого избытком хлора при нагревании без катализатора образуется вещество  $C_8H_5O_2Cl_3$ , гидролизующееся водой в терефталевою кислоту.

### **Вариант 6**

- Предложите схемы получения: а) из толуола всех изомерных нитробензойных кислот; б) из анилина всех изомерных бромбензойных кислот.
- Расположите соединения в ряд по убыванию кислотных свойств: а) бензойная кислота, бензиловый спирт, *m*-крезол; б) *n*-фторбензойная, *n*-метоксибензойная, *n*-толуиловая, *n*-нитробензойная кислоты.
- Как различить салициловую и антралиловую кислоты по химическим свойствам? Приведите соответствующие схемы реакций.
- Напишите формулы промежуточных и конечного продуктов, назовите все вещества:



Каково практическое применение продуктов E и F?

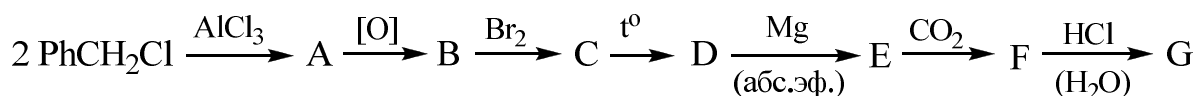
- Напишите схемы следующих превращений: а) фенол  $\rightarrow$  2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота; б) бромбензол  $\rightarrow$  этилбензоат.
- Вещество  $C_7H_6O_3$  реагирует с раствором соды с выделением углекислого газа, дает окрашивание с хлорным железом, а при последовательном действии щелочи и диметилсульфата превращается в соединение  $C_9H_{10}O_3$ . Последнее при нитровании дает одно монопроизводное. Приведите структурную формулу вещества  $C_7H_6O_3$  и схемы всех превращений.

**Бензойную кислоту** и её соли используют при консервировании пищевых продуктов (пищевые добавки E210, E211, E212, E213). Бензойная кислота, блокируя ферменты, замедляет обмен веществ в одноклеточных организмах. Она подавляет рост плесени, дрожжей и некоторых бактерий. Ее добавляют напрямую или в виде натриевой, калиевой или кальциевой соли. Механизм действия начинается с абсорбции бензойной кислоты клеткой. Поскольку через стенку клетки может проникнуть только недиссоциированная кислота, бензойная кислота проявляет антимикробное действие только в кислых пищевых продуктах.

## Тема X. ПОЛИАДЕРНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

### Вариант 1

1. Каким путем в промышленности из нафталина получают фталевый ангидрид? Напишите схему соответствующей реакции.
2. Исходя из 1-нитронафталина и используя при этом любые реагенты, получите следующие соединения: а) 1-нафтиламин; б)  $\alpha$ -иоднафталин.
3. Бифенил  $C_6H_5-C_6H_5$  можно рассматривать как молекулу бензола, содержащего фенильную группу в качестве заместителя. Напишите резонансные структуры, образующиеся при электрофильном ароматическом сульфировании бифенила: а) в *o*-положение; б) в *n*-положение; в) в *m*-положение. Сравните легкость реакции  $S_EAr$  с бензолом. Поясните тип ориентирующего влияния фенильного заместителя.
4. Заполните цепочку превращений, напишите все схемы реакций, назовите продукты.

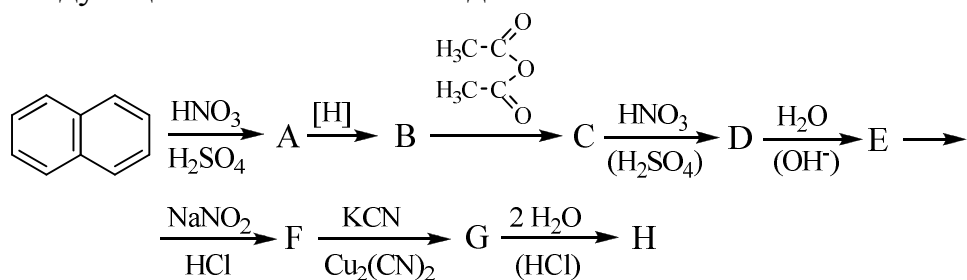


5. Получите метил- $\alpha$ -нафтилкетон реакцией Фриделя-Крафтса, напишите реакцию окисления кетона и его взаимодействия с гидросиламином.
6. Из нафталина через 1,5-динитронафталин получите 5-нитро-1-оксинафталин.
7. Напишите схему получения ализарина из фталевого ангидрида и пирокатехина.

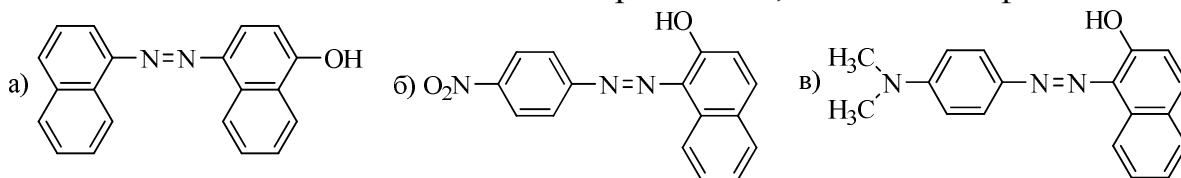
### Вариант 2

1. Получите из нафталина следующие соединения: а)  $\beta$ -нафтиламин; б)  $\beta$ -бромнафталин; в)  $\beta$ -нафтойную кислоту.

2. Напишите структурные формулы промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах многостадийных синтезов:



3. Напишите схемы получения 1,2- и 1,4-диоксинафталинов и окислите их.  
 4. Предложите схему следующего превращения: нафталин  $\rightarrow$  4-бром-1-нафтиламин.  
 5. Введите антрацен в реакцию с: а) бромом; б) малеиновым ангидридом. Объясните большую реакционную способность положений 9,10.  
 6. Напишите схемы синтеза данных азокрасителей, исходя из нафталина:

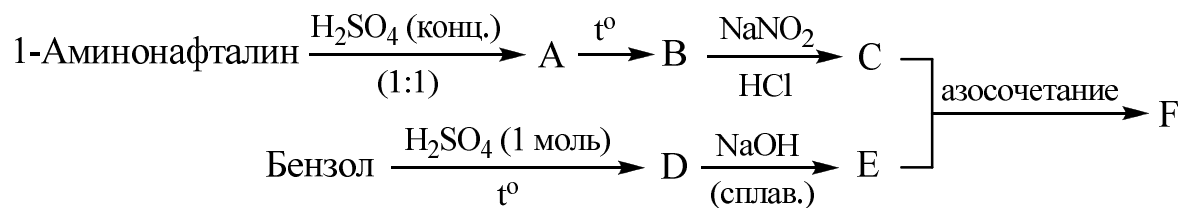


7. Какие соединения образуются при действии на бифенил: а) эквимолярным количеством брома в уксусной кислоте? б) двукратным избытком брома в уксусной кислоте? Объясните направление атаки электрофила на каждой стадии. Напишите схемы реакций, приведите механизм первой стадии. Сравните легкость электрофильного ароматического бромирования с бензолом.

### Вариант 3

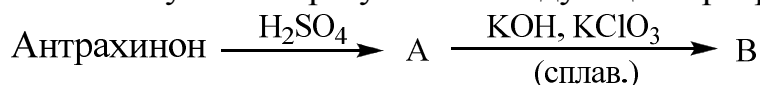
1. Отметьте сходство и различие в строении и реакционной способности нафталина и бензола. Приведите схемы мононитрования, моносульфирования и монохлорирования нафталина. Почему в реакциях электрофильного замещения  $\alpha$ -положение нафталина более реакционноспособно, чем  $\beta$ -положение?  
 2. Какие соединения можно получить при восстановлении нафталина? При окислении нафталина? Приведите схемы соответствующих реакций и объясните относительную легкость протекания этих превращений по сравнению с бензолом.  
 3. Из нафталина получите  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолы и осуществите реакцию азосочетания этих соединений с солянокислым фенилдиазонием.  
 4. Приведите схемы получения из нафталина  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтиламинов. Напишите схемы реакций 2-аминонафталина с: а) соляной кислотой; б) этилиодидом; в) хлористым ацетилом; в) азотистой кислотой.

5. Заполните схему превращений:



Назовите все вещества и приведите механизм последней реакции.

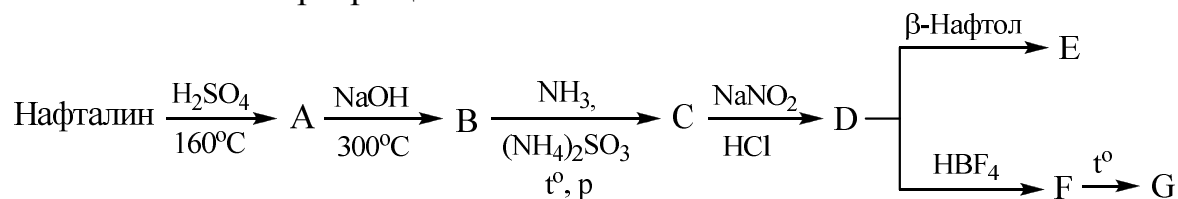
6. Приведите примеры реакций (не менее трех), подтверждающих наибольшую активность 9,10-положений в молекуле антрацена. Дайте необходимые пояснения.
7. Какое соединение получится в результате следующих превращений:



Каково практическое применение вещества В? Напишите схемы реакций и назовите образующиеся вещества.

#### Вариант 4

- Сравните склонность к электрофильному ароматическому замещению бензола и бифенила. Проиллюстрируйте на примере реакции бромирования (сравните условия). Дайте объяснения.
- Объясните, почему при мононитровании нафталина преимущественно получается  $\alpha$ -нитронафталин, а при сульфировании в зависимости от условий можно получить  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтилсульфо кислоты? Что понимается под кинетическим и термодинамическим фактором реакции? Приведите механизм реакции сульфирования нафталина.
- Осуществите превращения по схеме: нафталин  $\rightarrow$  1,4-динитронафталин.
- Заполните схемы превращений:

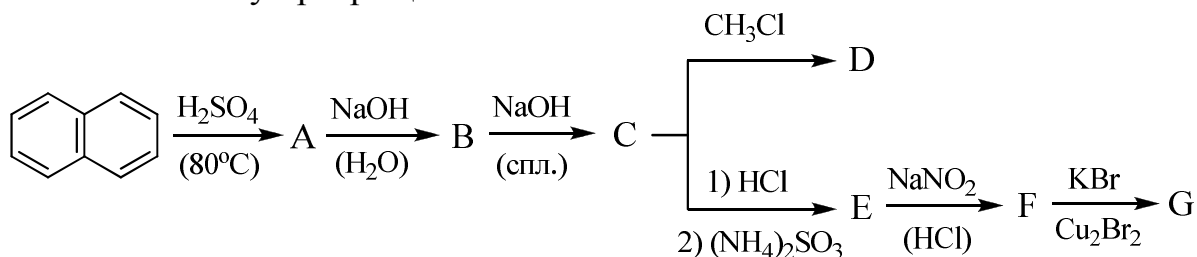


- Из нафталина получите 1-хлорнафталин и 1-нитронафталин. Объясните, почему 1-хлорнафталин при действии амида натрия в жидком аммиаке образует смесь 1- и 2-нафтиламинов? Каков механизм этой реакции?
- Производное нафталина состава  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$  обладает следующими свойствами: а) растворяется в водном растворе щелочи; б) вступает в реакцию азосочетания с хлористым фенилдиазонием; продукт азосочетания восстанавливается с образованием анилина и 4-гидрокси-3-метил-1-аминонафталина. Каково строение соединения  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ ? Напишите схемы всех перечисленных реакций.

7. Предложите схему синтеза ализарина из антрацена.

### Вариант 5

1. Расположите в ряд по уменьшению ароматичности: антрацен, нафталин, фенантрен, бензол. Приведите объяснения.
2. При бензоилировании нафталина (действие двукратного избытка бензоилхлорида в присутствии хлорида алюминия) получается смесь двух изомерных дибензоилнафталинов. Напишите схемы 1 и 2 стадии этой реакции. Приведите механизм реакции. Объясните ориентацию атаки электрофила на 2 стадии.
3. Объясните, почему бензол устойчив на воздухе, а антрацен при УФ-облучении присоединяет кислород с образованием вещества, разлагающегося при 120°C со взрывом. Напишите уравнение реакции взаимодействия антрацена с кислородом. За счет какого кольца идет реакция? Почему?
4. Заполните схему превращений:



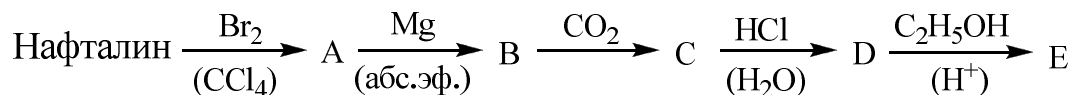
5. Исходя из 1-бромнафталина и используя любые реагенты, получите следующие соединения: а) 1-нафтилмагнийбромид; б)  $\alpha$ -нафтойную кислоту; в)  $\alpha$ -изопропилнафталин; г) 1-нафтилкарбинол.
6. Установите строение соединения состава  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{BrNO}_2$ , которое при окислении превращается в 3-нитро-6-бромфталевую кислоту. Предложите способ синтеза исследуемого соединения из нафталина.
7. Получите  $\beta$ -нитронафталин из  $\beta$ -нафтола, используя реакцию Зандмейера.

### Вариант 6

1. Сравните длины углерод-углеродных связей в молекулах бензола, нафталина, антрацена, фенантрена. В чем разница в распределении электронной плотности? Что такое *ана*-, *амфи*-, *пери*-положения в нафталине? *мезо*-положения в антраcene? С чем связана повышенная реакционная способность *мезо*-положений?
2. Сравните легкость окисления бензола и нафталина. Для нафталина напишите реакции окисления: а) трехокисью хрома в среде уксусной кислоты; б) перманганатом калия в воде при нагревании до 100°C; в) воздухом в присутствии пятиоксида ванадия при нагревании до 500°C. Назовите образующиеся вещества.

3. Сравните действие раствора брома в четыреххлористом углероде на: а) бензол; б) фенантрен. В каком случае произойдет обесцвечивание и почему? Напишите уравнение реакции. Назовите продукт. Что может произойти при его нагревании?

4. Заполните схему превращений:



5. Исходя из нафталина и используя любые легкодоступные реагенты, получите: а) 2-бромнафталин; б)  $\beta$ -нафтойную кислоту; в)  $\alpha$ -нафталальдегид.

6. Определите строение вещества  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}$ , которое с натрием в жидком аммиаке дает ярко-красное вещество А. Вещество А при бромировании (после отделения бромида натрия) превращается в соединение Б, способное при взаимодействии с хлоридом алюминия приводить к веществу С, обладающему ярко-желтой окраской. Вещество С также получается при действии на бензол хлороформа в присутствии хлорида алюминия (качественная реакция на бензол).

7. Получите из нафталина 2-нафтол и введите его в реакцию азосочетания с *n*-нитрофенилдиазонием. Напишите уравнение соответствующей реакции. Как может применяться полученное вещество?

**Бифенил** – промежуточный продукт в производстве красителей. Применяют как слабый фунгицид для пропитки бумаги, используемой при упаковке цитрусовых, в производстве негорючих трансформаторных масел, при получении красителей. Смесь 26,5% бифенила и 73,5% дифенилового эфира – высокотемпературный носитель (*даутерм*). Смесь бифенила с терфенилом – охлаждающая жидкость в ядерных реакторах (по зарубежным данным). Гидроксидифенилы – антисептики при выделке кож.