

ЗАДАЧИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ С РЕШЕНИЯМИ

5-е издание

Допущено
советом по химии УМО
по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов вузов
обучающихся по специальности «01100 — Химия»



Москва
Лаборатория знаний

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Обозначения	5
 Задачи	7
Глава 1. Алканы, алкены, алкины, диены	7
Глава 2. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду, элиминирование	17
Глава 3. Карбонильные соединения	34
Глава 4. Электрофильное и нуклеофильное замещение в ароматическом ряду	59
Глава 5. Амины, нитро- и diaзосоединения, фенолы, хиноны ...	75
Глава 6. Алициклы и гетероциклы	88
 Решения	107
Глава 1. Алканы, алкены, алкины, диены	107
Глава 2. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду, элиминирование	132
Глава 3. Карбонильные соединения	169
Глава 4. Электрофильное и нуклеофильное замещение в ароматическом ряду	232
Глава 5. Амины, нитро- и diaзосоединения, фенолы, хиноны ...	267
Глава 6. Алициклы и гетероциклы	306

ПРЕДИСЛОВИЕ

Несколько лет назад на кафедре органической химии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова было принято решение о введении в учебный процесс рейтинговых контрольных работ. С помощью этих контрольных работ предполагалось достичь нескольких целей: проверить усвоение текущего материала; научить конструировать и последовательно реализовать схемы синтеза относительно сложных органических молекул, т. е. уже на ранних стадиях обучения ознакомить студентов с основными приемами ретросинтетического анализа, не вводя его в качестве специального предмета. Фактически предлагаемое читателю пособие преследует те же цели в рамках программы основного курса органической химии.

Вошедшие в пособие задачи различны по степени сложности, и мы сознательно приводим решения всех задач с тем, чтобы продемонстрировать конкретные условия и конкретные реагенты для проведения тех или иных химических превращений.

Для решения подавляющего большинства задач вполне достаточно знаний, полученных студентами на лекциях, семинарах и коллоквиумах в рамках университетской программы по органической химии. По нашему мнению, систематическое решение подобного рода задач поможет студентам лучше усвоить основной материал общего курса органической химии и, кроме того, овладеть стратегией синтеза относительно сложных органических молекул, в основе которой положен прием расчленения их скелета на более простые составляющие фрагменты (ретросинтетический анализ).

При желании многие задачи легко могут быть разделены на несколько частей, упрощены или усложнены, что делает материал пособия весьма полезным при составлении контрольных работ различного уровня. Часть задач взята из оригинальной химической

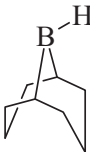
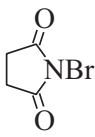
литературы, но большинство составлено нами на основе реальных химических процессов.

Пособие предназначено прежде всего для студентов химических факультетов университетов, особенно для тех, кто намерен стать химиками-органиками, и, конечно же, для преподавателей и аспирантов тех вузов, где органическая химия входит в число основных учебных курсов.

По нашему мнению, этот задачник будет полезным и необходимым дополнением к учебнику *Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П.* «Органическая химия». В 4-х томах. — М.: Лаборатория знаний.

Авторы с благодарностью примут от коллег конструктивные замечания и предложения.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

AIBN или АБИБН	азобис(изобутиронитрил)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{N} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{N}) = \text{N} - \text{C}(\text{N}) \equiv \text{N} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $
9-BBN	9-борабициклононан	
<i>втор-</i>	вторичный	
ДИБАЛ-Н	диизобутил- алюминийгидрид	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{AlH}$
ДМСО	диметилсульфоксид	$\text{Me}_2\text{S}^{\oplus} - \text{O}^{\ominus}$
ДМФА	диметилформамид	$\text{HC}(\text{O})\text{NMe}_2$
<i>i-</i>	изо-	
LDA или ЛДА	диизопропиламид лития	$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NLi}$
<i>n-</i>	нормальный	
NBS	N-бромсукцинимид	
ПФК	полифосфорная кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{P}_4\text{O}_{10}$
P-2-Ni	коллоидальный никель	$\text{Ni}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3]_2 /$ $\text{NaBH}_4 / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} /$ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

Py	пиридин	C_5H_5N
Sia ₂ BH	дисиамилборан	$[(CH_3)_2CHCH(CH_3)]_2BH$
<i>t</i>	нагревание	
<i>трет</i> -, <i>t</i> -	третичный	
ТГФ	тетрагидрофуран	
ТГП	тетрагидропиранил-2	
ТМЭДА	тетраметил-этилендиамин	$Me_2NCH_2CH_2NMe_2$
ТЭБА-Cl } ТЭБАХ }	хлорид триэтил-бензиламмония	$(C_2H_5)_3\overset{\oplus}{N}(CH_2C_6H_5)Cl^{\ominus}$
TsCl	тозилхлорид	$4-CH_3C_6H_4SO_2Cl$
TfO-	трифлат	CF_3SO_2-O-

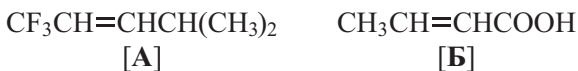
ЗАДАЧИ

Глава 1

АЛКАНЫ, АЛКЕНЫ, АЛКИНЫ, ДИЕНЫ

1-1. Какие продукты образуются при присоединении к $\text{ClCH=CHOC}_2\text{H}_5$ HCl (а) или Br_2 в присутствии меченого LiBr^* (б)?

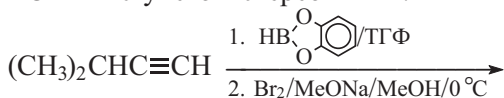
1-2. Какие продукты образуются при присоединении HCl (а) или Br_2 в присутствии меченого LiBr^* (б) к следующим соединениям:



1-3. Из *транс*-бутена-2 и других необходимых реагентов получите *мезо*- $\text{C}_4\text{H}_8\text{D}_2$. Приведите клиновидную проекцию для этого продукта и стандартную формулу Фишера (расположите углеродную цепь по вертикали). Дайте *R,S*-обозначения асимметрическим центрам.

1-4. Исходя из *цис*-стильбена (*цис*-1,2-дифенилэтилена), получите *мезо*- и *d,l*- формы 1,2-дифенилэтан-1,2-диола. Приведите проекции Фишера (наиболее длинная углеродная цепь по вертикали) всех стереоизомеров, дайте *R,S*-обозначения асимметрическим центрам.

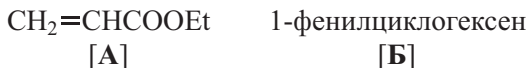
1-5. Какое соединение образуется в результате следующих превращений? Назовите конечный продукт по систематической номенклатуре ИЮПАК с учетом стереохимии.



1-6. Превратите *транс*-1,2-дифенилэтилен (*транс*-стильбен) в *мезо*- и *d,l*-1,2-дифенил-этандиола-1,2. Для полученных Вами диолов приведите проекции Фишера (углеродная цепь расположена по вертикали) и дайте *R,S*-обозначения асимметрическим центрам.

1-7. Из ацетилена, этилбромиды и других необходимых реагентов получите *мезо*-гександиол-3,4. Приведите клиновидную проекцию для этого продукта и стандартную формулу Фишера (расположите углеродную цепь по вертикали). Дайте *R,S*-обозначения асимметрическим центрам.

1-8. Какие продукты образуются при присоединении ICl (а) или $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ в метаноле (с последующим демеркурированием) (б) к следующим соединениям:



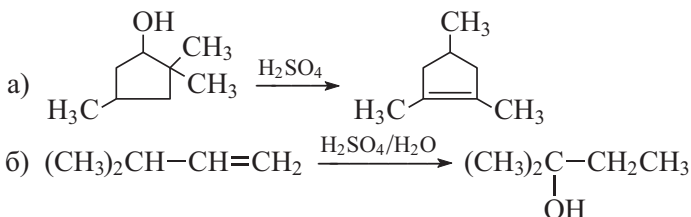
1-9. Какое строение (с учетом стереохимии) будет иметь основной продукт взаимодействия (2*Z*)-1,1,1-трифтор-2,3-диметилпент-2-ена с $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$? Напишите для него стандартные (наиболее длинная углеродная цепь по вертикали) стереохимические проекции Фишера и дайте *R,S*-обозначения асимметрическим центрам.

1-10. Напишите все ациклические (не содержащие циклов) изомерные соединения, отвечающие молекулярной формуле C_4H_8 . Какие из них при обработке $\text{Hg}(\text{OAc})_2/\text{H}_2\text{O}$ с последующим восстановлением продукта NaBH_4 образуют одно и то же соединение состава $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$? Какое строение имеет этот кислородсодержащий продукт? Возможно ли его получение в указанных условиях в оптически активной форме?

1-11. Какие продукты образуются при присоединении HCl (а) или Cl_2 в воде (б) к следующим соединениям:



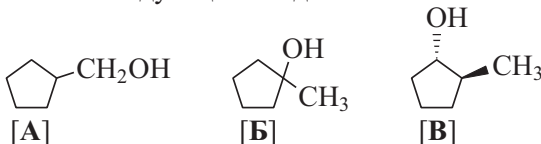
1-12. Предложите механизм следующих превращений.



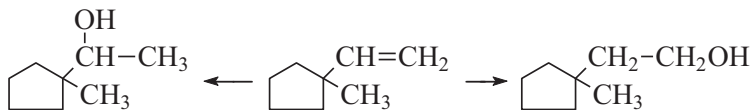
1-13. Предложите метод синтеза *эритро*-1-бромбутандиола-2,3 из ацетилена, метилиодида и любых других реагентов.

1-14. Предложите химические способы превращения *транс*-децена-5 в *цис*-децен-5.

1-15. Используя любые необходимые реагенты, превратите метиленикклопентан в следующие соединения:



1-16. Как осуществить следующие превращения?



Число стадий в обоих случаях может быть любым.

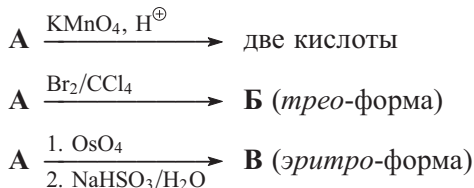
1-17. Как осуществить превращение метиленикклопентана а) в 1-метилциклопентанол, б) в *транс*-2-метилциклопентанол. Используйте произвольное число стадий и любые реагенты.

1-18. Из ацетилена, пропилена и других необходимых реагентов получите *Z,Z*- и *E,E*-декадиены-4,6.

1-19. Из фенилацетилена, бутена-2 и других необходимых реагентов получите (*E,E*)-1,3-дидейтеро-1-фенилгексадиен-1,3.

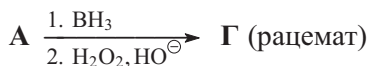
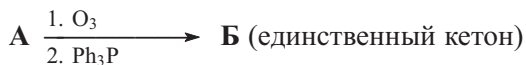
1-20. Исходя из ^{14}C -пропанола-1, меченного по всем атомам углерода, и любых других реагентов, не содержащих ^{14}C , получите (*E*)-2-бромгексен-2, все атомы углерода которого мечены ^{14}C .

1-21. Углеводород C_5H_{10} [A] вступает в следующие реакции:



Напишите уравнения реакций и структурные формулы А, Б и В, а для соединений Б и В также стандартные проекции Фишера.

1-22. Углеводород C_8H_{16} [A] вступает в следующие реакции:



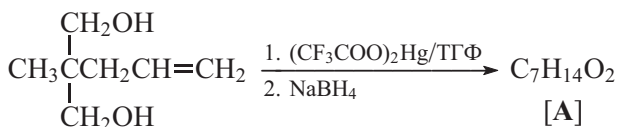
Напишите уравнения реакций и структурные формулы A, B, B и Г, а для соединений B и Г также стандартные проекции Фишера.

1-23. Получите 1-(дейтерометил)циклопентен из 1-(хлорметил)циклопентана и неорганических реагентов.

1-24. Предложите схему синтеза 3,4-дидейтеро-2-метил-2-этоксипутана из 2-метилбутена-2, этанола и любых неорганических реагентов.

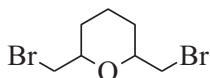
1-25. При обработке пентен-4-ола-1 бромом в четыреххлористом углероде образовалось вещество с брутто-формулой C_5H_9BrO . Напишите структурную формулу этого вещества и предложите возможный механизм его образования.

1-26. Предскажите структурную формулу продукта A и предложите механизм его образования:



Сколько пространственных изомеров возможно для A?

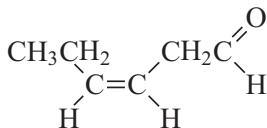
1-27. При обработке гептадиена-1,6 бромной водой образовалось вещество следующего строения:



Предложите возможный механизм реакции.

1-28. Из бутена-2, метилбромида и любых других необходимых реагентов получите *цис*- и *транс*-изомеры пентена-2.

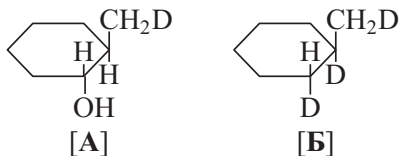
1-29. Одно из соединений, отвечающих за запах помидоров, имеет следующее строение



Получите данное соединение из этилена, ацетилена, этанола и других необходимых реагентов.

1-30. Из фенилацетилена, иодистого метила и других необходимых реагентов получите *эритро*- и *трео*-1-фенилпропан-1,2-дио-лы. Напишите для них стандартные стереохимические проекции Фишера (углеродная цепь по вертикали) и дайте *R,S*-обозначения асимметрическим центрам.

1-31. Из метилениклогексана и других необходимых реагентов (некоторые содержат изотопную метку) получите следующие соединения:



1-32. Исходя из ацетилена, этилбромид и любых других реагентов, получите *транс*-1-дейтеробутен-1 [A] и 2-дейтеробутен-1 [B].

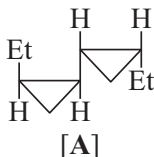
1-33. Используя любые необходимые реагенты, превратите метиленикклопентан в *транс*-2-дейтеро-1-метилциклопентан [A] и 1-дейтеро-1-метилциклопентан [B].

1-34. Из гексена-2 и любых других необходимых реагентов получите пентановую кислоту.

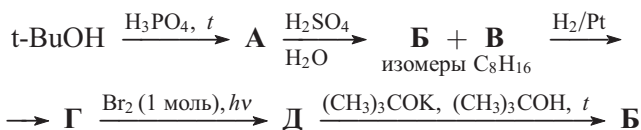
1-35. Из бутена-1 и любых других необходимых реагентов получите пентин-1.

1-36. Из гексена-3 и любых других необходимых реагентов получите гексаналь.

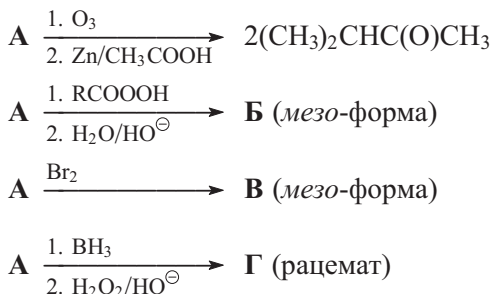
1-37. Из ацетилен, этилбромид, хлороформа, неорганических реагентов и необходимых катализаторов получите соединение **A** следующего строения:



1-38. Расшифруйте цепочку превращений:

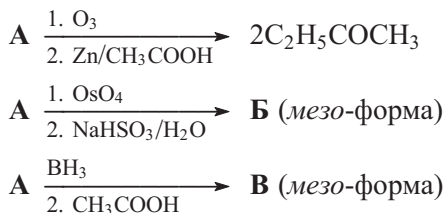


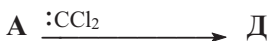
1-39. Углеводород $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ [A] вступает в следующие реакции:



Напишите уравнения реакций и структурные формулы **A**, **Б**, **В** и **Г**, а для соединений **В** и **Г** (два энантиомера) также проекции Фишера.

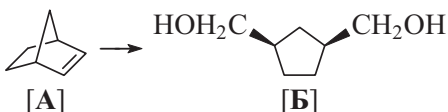
1-40. Углеводород C_8H_{16} [A] вступает в следующие реакции:



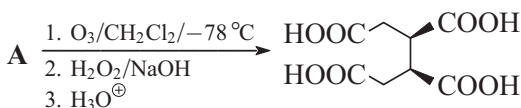


Напишите уравнения реакций и структурные формулы **A**, **Б**, **В**, **Г** и **Д**, а для соединений **В** и **Г** (два энантиомера) также проекции Фишера.

1-41. Проведите превращение соединения **A** в соединение **Б**, применив произвольное число стадий.



1-42. Озонолиз соединения **A** дает *мезо*-3,4-дикарбоксигександиовую (2*R*,3*S*-бутан-1,2,3,4-тетракарбоновую) кислоту. Напишите структуру соединения **A** и получите его реакцией Дильса-Альдера.



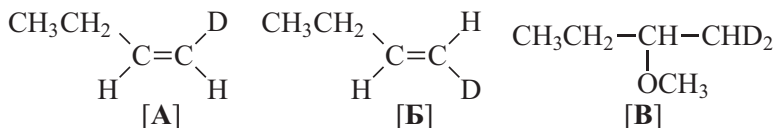
1-43. Восстановительный озонолиз непредельного спирта, содержащего шестичленный цикл, дает единственный продукт — гептан-1,5,6-триол. Определите структуру исходного спирта. Напишите для всех возможных стереоизомеров гептан-1,5,6-триола стандартные стереохимические проекции Фишера (наиболее длинная углеродная цепь расположена по вертикали), дайте *R,S*-обозначения асимметрическим центрам и укажите оптически активные формы.

1-44. Из ацетилена и других необходимых реагентов получите 2-метилбутадиен-1,3. Напишите структурную формулу его аддукта с малеиновым ангидридом (отразив пространственное строение).

1-45. Исходя из пропилена, получите *трео*-гександиол-2,3 (феромон красноголового вязового точильщика *neoclytus acuminatus*).

1-46. Осуществите синтез 1,3,5-три(*трет*-пентил)бензола из ацетилен, иодистого метила и бромистого пропила. Реакцию алкилирования бензола использовать не нужно.

1-47. Используя любые необходимые реагенты, превратите бутин-1 в следующие соединения:

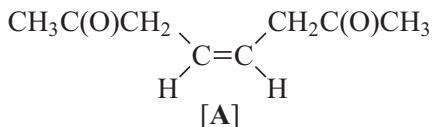


1-48. Спектр ЯМР ^1H соединения с брутто-формулой $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ (А) содержит 2 синглета с δ 0,96 м. д. и 1,36 м. д., уширенный синглет с δ 2,3 м. д. и 2 дублета с δ 5,39 ($^3J_{\text{H-H}} = 16$ Гц) и 5,62 м. д. ($^3J_{\text{H-H}} = 16$ Гц) с соотношением интенсивностей сигналов 9 : 6 : 1 : 1 : 1. После встряхивания этого соединения с D_2O в спектре исчезает сигнал с δ 2,3 м. д. Предложите структуру соединения (А) и получите его, используя в качестве исходных соединений метилацетилен и *трет*-бутилацетилен.

1-49. Из ацетилен, пропилен и других необходимых реагентов получите октин-4-диол-1,2.

1-50. Предложите способ синтеза 1,2,4-тридейтеробутанола-1 $\text{HOCHDCNDCH}_2\text{CH}_2\text{D}$, исходя из ацетилен, этилена и неорганических реагентов.

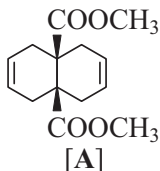
1-51. Из ацетилен, метилбромид и других необходимых реагентов получите соединение А.



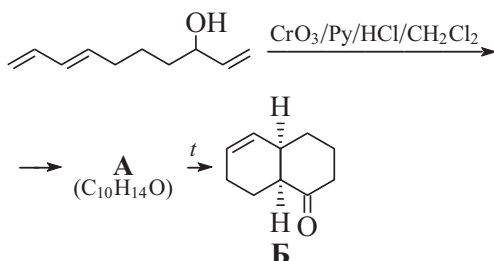
1-52. Исходя из этилена, ацетилен, формальдегида, толуола и других необходимых реагентов, получите соединение А.



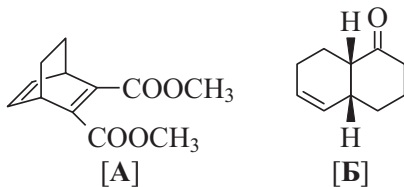
1-53. Исходя из бутадиена, ацетилена и формальдегида, получите соединение **A**.



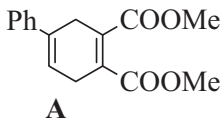
1-54. Расшифруйте приведенную ниже схему и объясните стереохимию соединения (**2**).



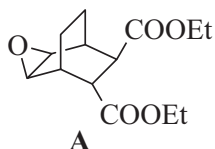
1-55. Приведенные ниже структуры **A** и **B** получены диеновым синтезом, причем в случае структуры **B** реализуется его внутримолекулярный вариант. Для структуры **A** приведите строение исходных диена и диенофила, а для структуры **B** — строение исходной молекулы.



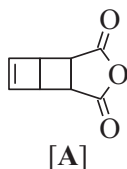
1-56. Для аддукта диенового синтеза **A** укажите диен и диенофил и предложите схему синтеза диена из ацетилена и ацетофенона (метилфенилкетона).



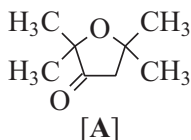
1-57. Из циклогексена и диэтилового эфира фумаровой (*транс*-2-бутендиовой) кислоты получите соединение (**A**).



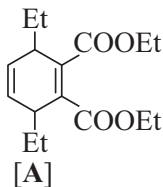
1-58. Из малеинового ангидрида, бутадиена-1,3 и неорганических реагентов получите соединение **A**, которое является предшественником бензола Дьюара.



1-59. Исходя из ацетилена, ацетона и других необходимых реагентов, получите 2,2,5,5-тетраметил-3-оксотетрагидрофуран **[A]**.

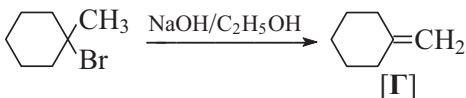
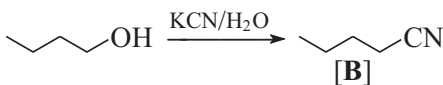
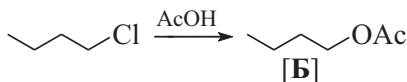
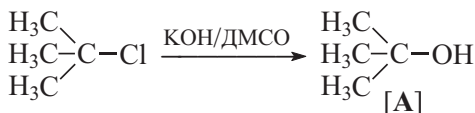


1-60. Из ацетилена, этилбромид, формальдегида и других необходимых реагентов получите соединение **A**. Напишите структурную формулу продукта реакции соединения **A** с хлороформом и водной щелочью в присутствии ТЭБАХ (конечный продукт содержит только два атома хлора).



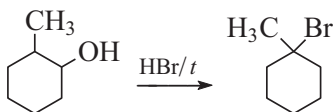
НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АЛИФАТИЧЕСКОМ РЯДУ, ЭЛИМИНИРОВАНИЕ

2-1. Ниже приведены неверные схемы получения соединений А–Г. Как необходимо модифицировать исходные соединения или изменить условия проведения реакций, чтобы соединения А–Г получались в качестве основных продуктов? Укажите механизмы предложенных Вами превращений.



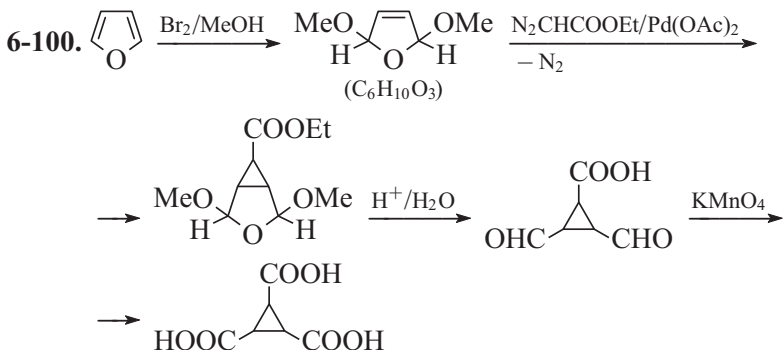
2-2. Превратите (*R*)-бутанол-2 в следующие соединения: (*S*)-2-фторбутан [А], (*R*)-бутантиол-2 [Б] и (*R,S*)-втор-бутил-этиловый эфир [В].

2-3. Приведите механизм нижеприведенной реакции.

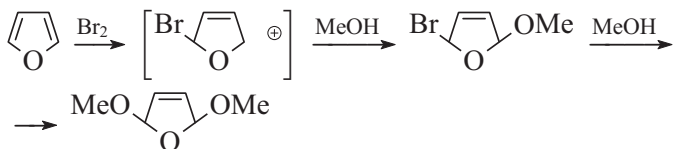


2-4. Превратите (*S*)-бутанол-2 в следующие соединения: (*R*)-2-фторбутан [А], (*S*)-втор-бутилацетат [Б] и (*R,S*)-втор-бутилформиат [В].

[. . .]



Механизм — сопряженное присоединение брома и метанола к диеновой системе фурана с последующим быстрым сольволизом аддукта (активация нуклеофильного замещения за счет аллильной системы и полуацетального узла). Продукт является ацеталем малеинового диальдегида.



У циклопропантрикарбоновой кислоты два диастереомера. Оба являются *мезо*-формами, так как имеют плоскость симметрии.

