

# ГАЛОГЕНОАРЕНЫ И АРЕНСУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Раздел А. Номенклатура и изомерия

**А-1.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

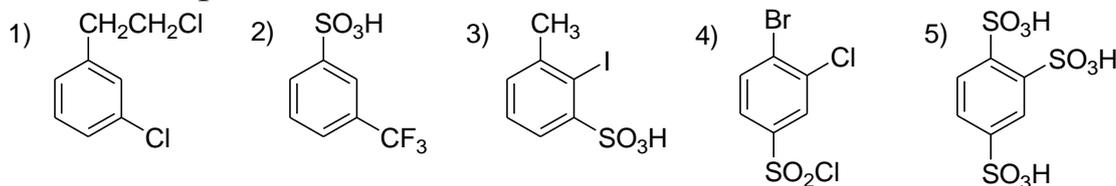
- 1-фтор-2,4-дихлорбензол;
- сульфаниловая кислота;
- $\alpha$ -хлор- $\alpha$ -фенилэтан;
- n*-толуолсульfoxлорид;
- o*-бромбензолсульфонат калия.

**А-2.** Напишите структурные формулы всех изомерных дихлорбензолсульфоновых кислот. Назовите эти соединения.

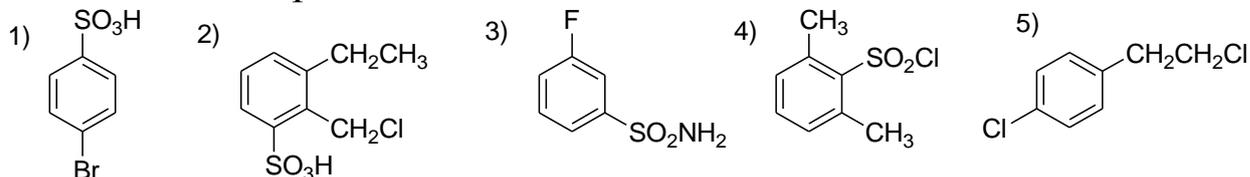
**А-3.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 2-хлор-3-бромбензолсульfoxлорид;
- p*-хлорбензилбромид;
- 4-иодбензолсульfoxлорид;
- N*-хлорбензолсульфаид;
- o*-толуолсульфонат бария.

**А-4.** Назовите приведенные ниже соединения:



**А-5.** Назовите приведенные ниже соединения:



**А-6.** Напишите структурные формулы всех изомерных:

- трифторбензолов;
  - бензолдисульфоновых кислот.
- Назовите эти соединения.

**А-7.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

- n*-хлорбензилбромид;

- б) 2-бром-3-хлорбензолсульфокислота;
- в) 2,4-дииодбензолсульфохлорид;
- г) N,N-дихлорбензолсульфамид;
- д) *m*-бензолдисульфокислота.

**A-8.** Напишите структурные формулы всех изомерных бромбензол-дисульфокислот. Назовите эти соединения.

**A-9.** Сколько изомерных соединений можно получить при введении одного атома хлора в молекулу *o*-толуолсульфокислоты? Приведите структурные формулы этих соединений и назовите их.

**A-10.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

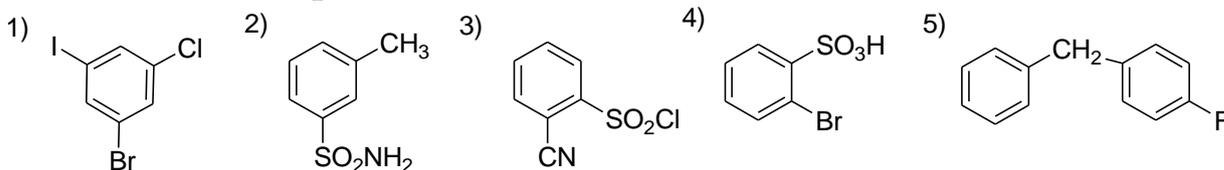
- а) *n*-трифторметилбензолсульфокислота;
- б) *m*-бромбензонитрил;
- в) бензотрихлорид;
- г) метил-*n*-толуолсульфонат;
- д) 1,2-бис(4-бромфенил)этан.

**A-11.** Напишите структурные формулы всех изомерных нитрохлор-бензол-сульфокислот. Назовите эти соединения.

**A-12.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) *m*-дибромбензол;
- б) *n*-хлорбензолсульфонат натрия;
- в) 1-иод-2-(*n*-сульфофенил)этан;
- г) N-хлор-3-бромбензолсульфонамид;
- д) 4-хлорбензилхлорид

**A-13.** Назовите приведенные ниже соединения:



**A-14.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) *n*-бромфенилсульфонат бария;
- б) *o*-хлорбензолсульфохлорид;
- в) дифенилсульфон;

- г) 1,1-дихлор-2-(2,4-дибромфенил)этан;  
д) 4-трифторметилбензолсульфокислота.

**А-15.** Напишите структурные формулы всех изомерных гексафтортолуолов общей формулы  $C_7H_2F_6$ . Назовите эти соединения.

## Раздел Б. Способы получения

**Б-1.** Используя бензол в качестве исходного соединения, получите гексафторбензол. Приведите схемы реакций, укажите условия реакций.

**Б-2.** Предложите схемы синтеза 2,5-дихлор- и 3,5-дихлорбензолсульфокислот, исходя из бензола.

**Б-3.** Бензол, толуол, бромбензол, бензолсульфокислоту, *n*-ксилол, *m*-ксилол, нитробензол расположите в порядке уменьшения активности в реакции сульфирования. Укажите преимущественную ориентацию замещения для каждого из этих соединений.

**Б-4.** При сульфировании толуола конц. серной кислотой при  $0^\circ C$  образуется:

- o*-толуолсульфокислоты - 42 %;
- n*-толуолсульфокислоты - 54 %;
- m*-толуолсульфокислоты - 4%.

Тогда как при  $100^\circ C$  образуется:

- орто*-изомера - 13%;
- пара*-изомера - 79 %;
- мета*-изомера - 8 %.

При повышении температуры до  $200^\circ C$  образуется:

- пара*-изомера - 41 %;
- мета*-изомера - 55 %;
- орто*-изомера - 4 %.

Объясните наблюдаемые результаты.

**Б-5.** Относительные скорости бромирования ксилолов бромом в 85 %-ной уксусной кислоте составляют (относительно незамещенного бензола, скорость реакции которого принята равной 1): для *o*-

ксилола 5300, для *n*-ксилола 2500, для *m*-ксилола 514000. Дайте объяснение активирующему влиянию метильных групп.

**Б-6.** Толуол сульфировается концентрированной серной кислотой (при 0° С) в 30 раз быстрее бензола. При этом образуется 42 % *o*-толуолсульфокислоты, 54 % *n*-толуолсульфокислоты и 4 % *m*-толуолсульфокислоты. Определите факторы парциальных скоростей сульфирования для *орто*-, *пара*- и *мета*-положений толуола.

**Б-7.** Бромирование толуола молекулярным бромом происходит в 605 раз быстрее, чем бромирование бензола, и приводит к образованию смеси бромтолуолов, содержащей 32 % *орто*-изомера, 67 % *пара*-изомера и 0,3 % *мета*-изомера. Определите факторы парциальных скоростей бромирования для *орто*-, *пара*- и *мета*-положений толуола.

**Б-8.** *трет*-Бутилбензол хлорируется молекулярным хлором в 110 раз быстрее бензола и дает смесь хлорпроизводных, содержащую 22 % *орто*-изомера, 76 % *пара*-изомера и 2 % *мета*-изомера. Определите факторы парциальных скоростей хлорирования для *орто*-, *пара*- и *мета*-положений *трет*-бутилбензола.

**Б-9.** Предложите схемы синтеза *o*-, *n*- и *m*-бромбензолсульфокислот, исходя из бензола. Укажите условия реакций.

**Б-10.** Приведенные ниже соединения расположите в порядке уменьшения активности в реакции бромирования: *n*-ксилол, *n*-крезол, *n*-нитрохлорбензол, *n*-хлортолуол, *n*-толуидин, *n*-толуолсульфокислота. Укажите преимущественную ориентацию замещения для каждого из этих соединений.

**Б-11.** Толуол хлорируется молекулярным хлором в уксусной кислоте при 24° С в 353 раза быстрее, чем бензол. При этом образуется 57,7 % *o*-хлортолуола, 0,5 % *m*-хлортолуола и 41,8 % *n*-хлортолуола. Определите факторы парциальных скоростей хлорирования для *орто*-, *мета*- и *пара*-положений толуола.

**Б-12.** Сравнение скоростей бромирования обычного и дейтерированного в кольце 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола указывает на нали-

чие заметного кинетического изотопного эффекта ( $K_H/K_D = 3$ ), тогда как в реакции бромирования толуола кинетический изотопный эффект не наблюдается. Приведите свои соображения о возможной причине кинетического изотопного эффекта в случае 1,3,5-трет-бутилбензола.

**Б-13.** Предложите схемы синтеза *o*-, *m*- и *p*-бензолдисульфокислот, исходя из бензола. Укажите условия проведения реакций.

**Б-14.** Молекулярный иод является очень слабым электрофилом, способным иодировать только высокоактивные субстраты типа анилина и фенола. В присутствии солей серебра (нитрата, трифтор-ацетата, сульфата серебра) реакционная способность иода заметно увеличивается, что позволяет проводить иодирование слабоактивированных и неактивированных субстратов.

Например, хлорбензол дает иодхлорбензол с выходом 60 % при обработке иодом в серной кислоте в присутствии сульфата серебра. Приведите свои соображения о роли солей серебра в реакции иодирования ароматических соединений.

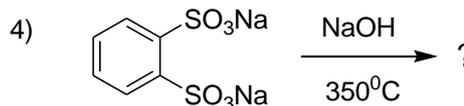
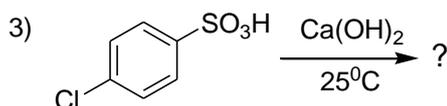
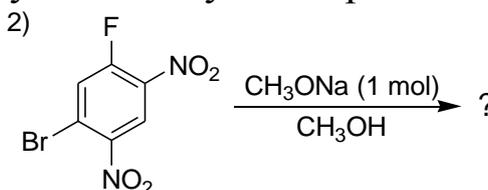
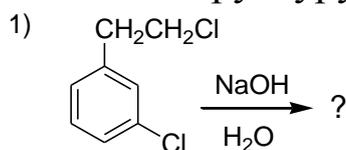
**Б-15.** Используя бензол в качестве исходного соединения, осуществите синтез *n*-иодбензилхлорида. Приведите схемы реакций и укажите условия проведения реакций.

## Раздел В. Химические свойства

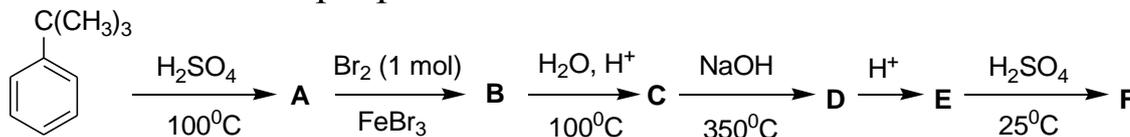
**В-1.** Предложите химические реакции (не менее трех), с помощью которых можно различить бензолсульфохлорид и *n*-хлорбензолсульфо кислоту.

**В-2.** Исходя из толуола, получите 2,6-дибромтолуол без примеси 2,4-дибромпроизводного. Приведите схемы реакций, укажите условия проведения реакций.

**В-3.** Укажите структуру продуктов следующих реакций:



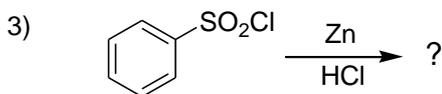
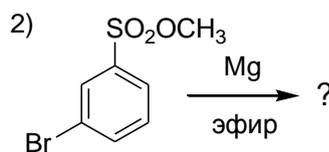
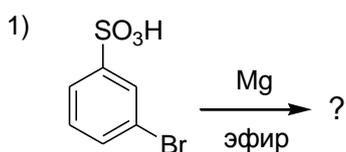
**В-4.** Напишите структурные формулы соединений **A** - **F** в приведенной ниже схеме превращений:



**В-5.** Приведите схемы реакций и укажите структуру продуктов, образующихся при взаимодействии *n*-бромбензилбромида со следующими реагентами:

- разбавленный водный раствор гидроксида натрия;
- 15%-ный раствор гидроксида натрия, 350°C;
- металлический натрий (2 моль);
- нитрующая смесь.

**В-6.** Укажите структуру продуктов следующих реакций:



**В-7.** Приведите схемы реакций и укажите структуру продуктов, образующихся при взаимодействии *n*-фторбензолсульфокислоты со следующими реагентами:

- водный раствор аммиака, 25° С;
- тионилхлорид;
- водный раствор аммиака, 150° С;
- раствор тиоцианата аммония в ацетоне.

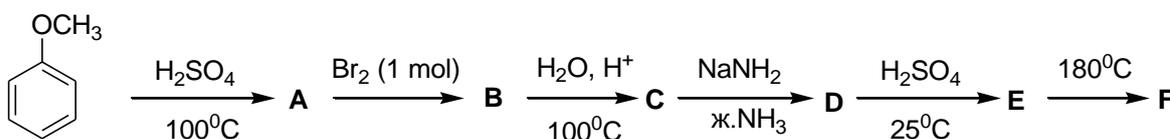
**В-8.** Приведите реакции, с помощью которых можно различить соединения, имеющие одну и ту же молекулярную формулу:

- n*-толуолсульфокислоту и метиловый эфир бензолсульфокислоты;
- бензотрихлорид и 2,4,6-трихлортолуол.

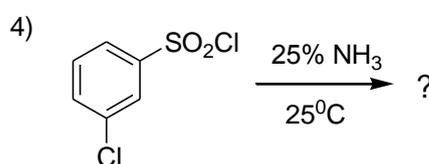
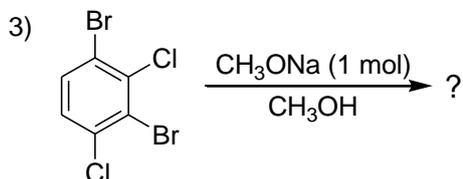
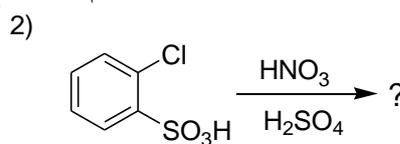
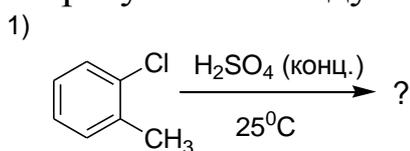
**В-9.** Приведите реакционные схемы и структурные формулы продуктов реакций, которые происходят в указанных ниже условиях:

- метиловый эфир *n*-хлорбензолсульфокислоты нагревают с порошкообразной медью;
- метиловый эфир *n*-хлорбензолсульфокислоты нагревают с 80 %-ной серной кислотой;
- метиловый эфир *n*-хлорбензолсульфокислоты нагревают с 50 %-ным гидроксидом натрия при 200° С;
- продукт реакции «в» после подкисления реакционной смеси обрабатывают молекулярным бромом, взятым в избытке.

**В-10.** Напишите структурные формулы соединений **A - F** в приведенной ниже схеме превращений:



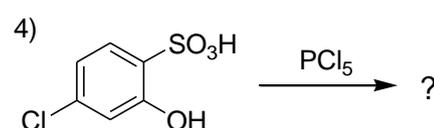
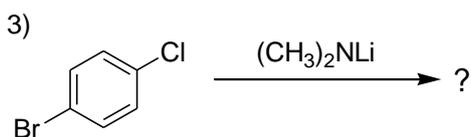
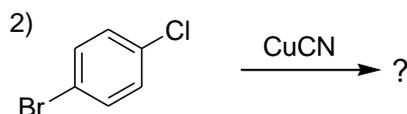
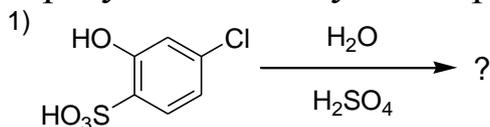
**В-11.** Приведите структурные формулы соединений, которые образуются в результате следующих реакций:



**В-12.** Приведите реакционные схемы и структурные формулы продуктов реакций *o*-хлорбензолсульфокислоты с реагентами, которые указаны ниже:

- $\text{HNO}_3$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ );
- $\text{PBr}_5$ ;
- $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревание);
- 50 %-ный  $\text{NaOH}$ ,  $200^{\circ}\text{C}$ .

**В-13.** Приведите структурные формулы соединений, которые образуются в результате следующих реакций:



**В-14.** Приведите химические реакции, с помощью которых можно различить:

- n*-броманизол и *n*-гидроксибензилбромид;
- амид бензолсульфокислоты и *n*-аминобензолсульфокислоту.

**В-15.** Хлорбензол сульфировали низкопроцентным олеумом при  $100^{\circ}\text{C}$  (в этих условиях преимущественно образуется одна из возможных изомерных хлорбензолсульфокислот). Хлорбензолсульфокислоту выделяли и нагревали ее с пиперидином в присутствии каталитического количества соли одновалентной меди. Полученное при этом соединение в водном кислом растворе обрабатывали мо-

лекулярным бромом, взятым в избытке. Приведите схемы реакций и структурные формулы всех полученных соединений.

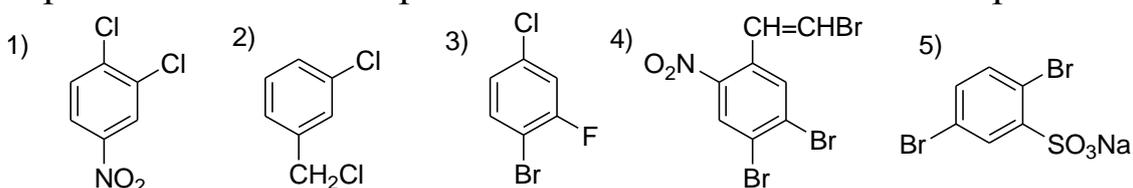
## Раздел Г. Механизмы реакций нуклеофильного ароматического замещения

**Г-1.** При щелочном плавлении *n*-толуолсульфо­кислоты образуется (после подкисления реакционной смеси) *n*-крезол, тогда как при щелочном плавлении *n*-хлортолуола образуется не только *n*-крезол, но и значительное количество *m*-крезола. Дайте объяснение этим фактам.

**Г-2.** Сравните механизмы бимолекулярного нуклеофильного замещения атомов галогенов в галогеноалканах и галогеноаренах. Дайте объяснение тому факту, что легкость замещения галогенов в галогеноалканах изменяется в последовательности:  $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ , тогда как в галогеноаренах наблюдается последовательность:  $\text{F} \gg \text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ .

**Г-3.** При нагревании с гидроксидом натрия при  $200^\circ \text{C}$  2-хлорбензойная кислота превращается в смесь 2-гидрокси- и 3-гидроксибензойных кислот в соотношении 1:2. В отличие от этого, 2-сульфо­бензойная кислота при щелочном плавлении дает только 2-гидроксибензойную кислоту. Дайте объяснение наблюдаемым фактам.

**Г-4.** Приведенные ниже соединения были растворены в метаноле и обработаны эквимольным количеством метилата натрия.



Укажите главный продукт реакции в каждом случае. Дайте объяснение. Для соединения «а» приведите механизм реакции.

**Г-5.** Изомерные нитродихлорбензолы (4-нитро-1,2-дихлор-, 4-нитро-1,3-дихлор-, 2-нитро-1,4-дихлор- и 2-нитро-1,3-дихлорбензолы) были обработаны в спиртовом растворе эквимольным количеством этилата натрия. Укажите главный продукт реакции в каждом

случае. Дайте объяснение. Для 4-нитро-1,2-дихлорбензола приведите механизм реакции.

**Г-6.** Нагревание *o*-хлорфенола с гидроксидом калия приводит к образованию смеси пирокатехина и резорцина в соотношении 1:1,6. В отличие от этого, нагревание *o*-хлорфенола со щелочью в присутствии соли меди приводит к получению только приокатехина (выход 95 %). Дайте объяснение этим фактам.

**Г-7.** При взаимодействии *N,N*-диэтил-2,4-диброманилина с диэтиламидом лития в качестве главного продукта реакции получается 1,3,5-*трис*(диэтиламино)-бензол. Рассмотрите механизм реакции и покажите, каким путем может образоваться данное соединение.

**Г-8.** При нагревании хлорбензола с 15 %-ным гидроксидом натрия при 390° С, наряду с фенолом (главный продукт реакции), образуется дифенилоксид. Рассмотрите механизм реакции и покажите возможные пути образования главного и побочного продуктов реакции.

**Г-9.** Как известно, природа растворителя оказывает существенное влияние на скорость реакции нуклеофильного замещения. Дайте сравнительную оценку влияния растворителя на скорость реакции *m*-нитрохлорбензола с метилатом натрия в метаноле, бензоле и диметилформамиде. Ответ аргументируйте.

**Г-10.** Галогеноарены при взаимодействии с алкоголями щелочных металлов обменивают атом галогена на алкоксигруппу. Установлено, что относительные скорости замещения атома хлора на метоксигруппу (в метаноле при 0°С) равны: в 2-нитрохлорбензоле – 1, в 2,4-динитрохлорбензоле – 673000, в 2-нитро-4-цианохлорбензоле – 38100, в катионе 4-хлор-3-нитробензолдиазония - 383000000 (4-Cl-3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>).

Рассмотрите механизм реакции и на его основе дайте объяснение наблюдаемым фактам.

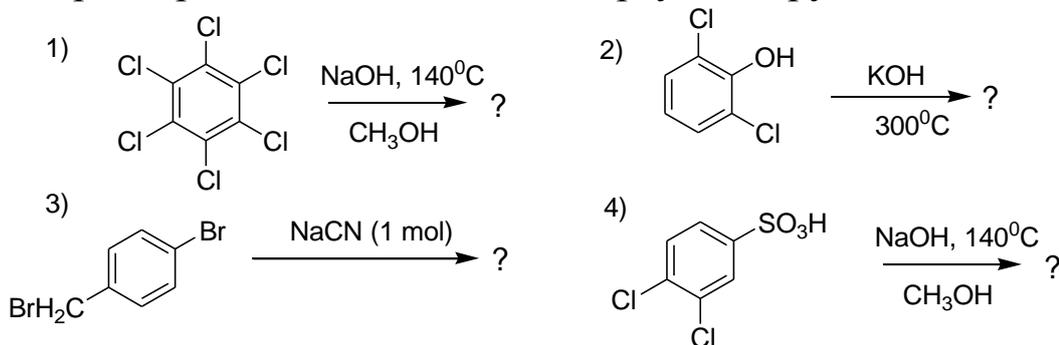
**Г-11.** Для реакции *m*-нитрохлорбензола с пиперидином в различных растворителях были найдены следующие относительные скорости замещения атома галогена: в бензоле – 1, в этаноле – 5, в

нитрометане – 50. Рассмотрите механизм реакции и на его основе дайте объяснение влиянию растворителя на скорость нуклеофильного замещения атома хлора.

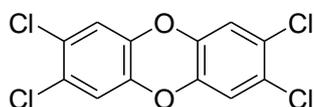
**Г-12.** При нагревании с гидроксидом калия 3-метил-4-хлорфенол и 3-метил-6-хлорфенол дают (после подкисления реакционной смеси) одно и то же соединение – 5-метилрезорцин. Рассмотрите механизм реакции и на его основе объясните наблюдаемый факт.

**Г-13.** При нагревании 1,2,4-трихлорбензола с гидроксидом натрия в метаноле при 130° С образуется 2,5-дихлорфенол с выходом 93 %, тогда как в водной среде при 250° С – смесь 2,5-, 2,4- и 3,4-дихлорфенолов. Рассмотрите механизм реакции и на его основе предложите вероятные схемы образования указанных выше дихлорфенолов. Объясните влияние условий проведения реакции (в метаноле, в водной среде) на ее результат.

**Г-14.** Напишите структурные формулы главных продуктов реакций, которые приведены ниже. Ответ аргументируйте.



**Г-15.** При получении 2,4,5,-трихлорфенола нагреванием 1,2,4,5-тетрахлор-бензола с гидроксидом натрия в качестве побочного продукта образуется 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-5,10-диоксин, обладающий исключительно высокой токсичностью. Вследствие этого, производство и использование 2,4,5-трихлорфенола сильно ограничено, а в некоторых странах запрещено. Предложите схемы образования 2,4,5-трихлорфенола и упомянутого выше диоксина, структурная формула которого приведена ниже.



## 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-5,10-диоксин

### Раздел Д. Определение строения соединений по их свойствам

**Д-1.** Соединение **A** ( $C_7H_9NO_2S$ ) не растворимо в водном растворе карбоната натрия, но растворимо в водных растворах щелочей. При нагревании с водной серной кислотой соединение **A** превращается в соединение **B** ( $C_7H_8O_3S$ ), которое при дальнейшем нагревании с разбавленной серной кислотой дает углеводород **C** ( $C_7H_8$ ). При сплавлении **B** с гидроксидом натрия получается (после подкисления реакционной смеси) *n*-крезол.

Приведите структурные формулы соединений **A** - **C** и схемы реакций.

**Д-2.** Нерастворимое в воде соединение состава **A** ( $C_{14}H_{14}O_3S$ ) гидролизуется водным раствором гидроксида натрия с образованием соединений **B** и **C**, которые хорошо растворимы в воде. Если соединение **B** нагревать с концентрированным раствором гидроксида натрия, то оно превращается в соединение **C**, а если нагревать с водой и кислотой, то превращается в толуол.

Приведите структурные формулы соединений **A** - **C** и схемы реакций.

**Д-3.** Соединение **A** ( $C_8H_9Cl$ ) легко вступает в реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце, в частности, сульфировается с образованием в качестве практически единственного продукта реакции моносульфоновой кислоты **B**, а в более жестких условиях – дисульфоновой кислоты **C**. При окислении перманганатом калия соединение **A** дает дикарбоновую кислоту **D**. Атом галогена в соединении **A** настолько химически инертен, что его не удастся заместить на гидроксильную группу даже при нагревании с 20 % -ным гидроксидом натрия при температуре  $350^\circ C$ .

Напишите структурные формулы соединений **A** - **D**, приведите схемы реакций, дайте объяснение инертности атома галогена в соединении **A**.

**Д-4.** Бромнитробензол **A** при сульфировании дает только одну моносульфо кислоту **B** в качестве продукта реакции. При нагре-

вании сульфокислоты **B** с пиперидином образуется соединение **C** ( $C_{11}H_{14}N_2O_5S$ ), которое после восстановления железом в растворе электролита и последующего кипячения с водой и серной кислотой превращается в аминосоединение **D** ( $C_{11}H_{16}N_2$ ). Определите структуру соединений **A** - **D**, приведите схемы реакций.

**Д-5.** В соединении **A** ( $C_7H_4Br_4$ ) три атома брома более подвижны, чем четвертый. Например, при нагревании ( $130-140^\circ C$ ) соединения **A** с трехфтористой сурьмой они замещаются на три атома фтора с образованием соединения **B** ( $C_7H_4BrF_3$ ).

При нагревании вещества **A** с водой и серной кислотой образуется вещество **C** ( $C_7H_5BrO_2$ ), которое реагирует с раствором соды с выделением  $CO_2$ . Как вещество **A**, так и вещество **B** при сульфировании олеумом дают только одну моносulfокислоту **D** в качестве продукта реакции. Определите строение соединений **A** - **D**, приведите схемы реакций.

**Д-6.** При хлорировании бензола молекулярным хлором в присутствии хлорида железа (III) получен трихлорбензол **A**, в котором один атом хлора более подвижен, чем два других. При взаимодействии соединения **A** с гидроксидом натрия в метаноле (при  $130^\circ C$ ) только этот атом хлора замещается на гидроксильную группу.

В образовавшемся дихлорфеноле **B** атомы хлора замещаются в более жестких условиях, в частности, замещение их на гидроксильную группу происходит при нагревании **B** с концентрированным раствором щелочи при  $200-250^\circ C$ . При этом из дихлорфенола **B** получается (после подкисления реакционной смеси) 1,3,5-тригидроксibenзол **C** в качестве основного продукта реакции.

Напишите структурные формулы соединений **A** - **C**, приведите схемы реакций, а для превращения дихлорфенола **B** в соединение **C** дайте подробную схему с указанием всех стадий этого превращения.

**Д-7.** Обработка *o*-фторанизола **A** в безводной среде фениллитием приводит к образованию реакционноспособного, активного соединения **B**, которое тотчас взаимодействует с второй молекулой фениллития, образуя литийорганическое соединение **C** ( $C_{13}H_{11}LiO$ ).

После добавления воды к реакционной смеси соединение **C** превращается в производное дифенила **D** ( $C_{13}H_{12}O$ ).

Приведите структурные формулы соединений **A** - **D**, а также детальную схему превращения фторанизола **A** в производное дифенила **D**.

**Д-8.** Определите строение дибромбензола **A** на основании следующих данных:

1) при сульфировании **A** образуются две моносulfоkислоты **B** и **C**;

2) при взаимодействии **A** с метилатом натрия в метаноле образуется броманизол **D**, который при обработке амидам натрия в жидком аммиаке превращается в *m*-аминоанизол **E**;

3) при обработке **A** магнием в безводном эфире образуется активное, реакционноспособное соединение **F**, которое тотчас подвергается димеризации в соединение **G** ( $C_{12}H_8$ ).

Напишите структурные формулы соединений **A** - **G**, приведите схемы реакций, подробно рассмотрите превращение **D** в соединение **E** и превращение **A** в соединение **G**.

**Д-9.** Нерастворимое в воде соединение **A** ( $C_9H_{12}O_3S$ ) при кислотном гидролизе превращается в соединение **B** ( $C_8H_{10}O_3S$ ), хорошо растворимое в воде и реагирующее с раствором карбоната натрия с выделением диоксида углерода. При электрофильном бромировании эквимолярным количеством брома как соединение **A**, так и соединение **B** дают только одно монобромпроизводное в качестве главного продукта реакции (**C** и **D** соответственно).

Если соединение **B** нагревать с водой и серной кислотой, то можно получить углеводород **E** ( $C_8H_{10}$ ), который может быть получен также взаимодействием бензола с этиленом в присутствии безводного хлорида алюминия.

Напишите структурные формулы соединений **A** - **E**, приведите схемы реакций.

**Д-10.** Соединение **A** ( $C_6H_6O_4S$ ) хорошо растворимо в воде, реагирует с раствором карбоната натрия с выделением диоксида углерода, при нагревании с разбавленной серной кислотой превращается в соединение **B** ( $C_6H_6O$ ), при обработке в водном растворе бромом, взятым в избытке, дает трибромпроизводное **C** ( $C_6H_3Br_3O$ ).

Известно также, что соединение **A** при нагревании с концентрированным раствором гидроксида натрия при  $300^{\circ}\text{C}$  лишь обменивает два атома водорода на атомы натрия, образуя соль **D** ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2\text{S}$ ), из которой после подкисления реакционной смеси вновь регенерируется соединение **A**.

Приведите структурные формулы соединений **A - D** и схемы реакций.

**Д-11.** Соединение **A** ( $\text{C}_8\text{H}_9\text{ClO}_2\text{S}$ ) легко реагирует с аммиаком, образуя аминопроизводное **B** ( $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ ), при кислотном гидролизе дает соединение **C** ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$ ), которое реагирует с раствором соды с выделением диоксида углерода, а при нагревании с разбавленной серной кислотой превращается в углеводород **D** ( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ ), последний при окислении перманганатом калия, превращается в терефталевую кислоту, а при сульфировании дает только одну моносulfоокислоту.

Приведите структурные формулы соединений **A - D** и схемы реакций.

**Д-12.** Соединение **A** ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ ) растворимо в воде и реагирует с раствором карбоната натрия с выделением диоксида углерода. При нагревании с водой и серной кислотой оно превращается в углеводород **B** ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ).

Хлорирование соединения **A** газообразным хлором в присутствии хлорида железа (III) приводит к образованию смеси двух моноклорпроизводных (**C**, **D**) в качестве главных продуктов реакции, тогда как при хлорировании **A** на свету получается только одно моноклорпроизводное **E**, причем атом хлора в нем обладает значительно более высокой подвижностью, чем атом хлора в соединении **C** или **D**.

Определите строение соединений **A - E**, приведите схемы реакций.

**Д-13.** Соединение **A** ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{BrCl}$ ) при нагревании с водным 5 %-ным раствором гидроксида натрия дает соединение **B** ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrO}$ ). Последнее легко окисляется перманганатом калия в воде с образованием соединения **C** ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}_2$ ). Последнее при нитровании дает только одно моонитропроизводное **D**, а при нагревании декарбоксилируется с образованием бромбензола.

Определите строение соединений **A** - **D**, приведите схемы реакций.

**Д-14.** Установите строение соединения **A** ( $C_6H_4Cl_2$ ), если известно, что в результате сульфирования и последующего нагревания получившейся сульфокислоты **B** с 50 %-ным гидроксидом натрия при 200-220° С образуется продукт **C** ( $C_6H_5ClSO_4$ ). Нагревание продукта **C** с водной серной кислотой приводит к образованию 4-хлорфенола.

Укажите также структуру соединений **B** и **C**, приведите схемы реакций, детально обсудите превращение сульфокислоты **B** в соединение **C**.

**Д-15.** *n*-Дихлорбензол сульфировали низкопроцентным олеумом при температуре 80° С. Образовавшуюся, в качестве основного продукта реакции, моносульфокислоту **A** нагревали с раствором метилата натрия в метаноле, полученное при этом соединение **B** обработали амидом натрия в жидком аммиаке, получили аминокпроизводное **C**. Последнее при нагревании с разбавленным раствором кислоты, превратилось в соединение **D** ( $C_7H_9NO$ ). Установите строение соединений **A** - **D**, приведите схемы реакций.

### Раздел Е. Целевые синтезы

**Е-1.** Из бензола получите 1,2,4-бензолтрисульфокислоту.

**Е-2.** Из бензола получите 1,2,4-тринитробензол.

**Е-3.** Из толуола получите 2,6-дибромтолуол.

**Е-4.** Предложите схемы синтеза 1,2- и 1,4-бензолдисульфокислот, исходя из бензола.

**Е-5.** Из бензола получите 1,2- и 1,4-динитробензолы.

**Е-6.** Предложите схему синтеза 2,4-динитробензолсульфокислоты, исходя из бензола.

**Е-7.** Из анилина получите *n*-аминобензолсульфамид, применяемый в медицине как лекарственный препарат под названием «белый стрептоцид».

**Е-8.** Предложите схему синтеза 2,6-дибромфенола из бензола.

**Е-9.** Из толуола получите *o*-, *m*- и *n*-крезолы.

**Е-10.** Предложите схему синтеза пентафторфенола.

**Е-11.** Предложите путь синтеза 1,3,5-тригидроксибензола из фенола.

**Е-12.** Из хлорбензола получите 2,6-дихлоранизол.

**Е-13.** Предложите путь синтеза бензолгексасульфокислоты.

**Е-14.** Предложите путь превращения *o*-фторбромбензола во фталевый ангидрид.

**Е-15.** Предложите путь синтеза дифенил-2-карбоновой кислоты, исходя из *o*-фторбромбензола.