

АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРО- И АМИНОСОЕДИНЕНИЯ

Раздел А. Изомерия и номенклатура

А-1. Приведите структурные формулы изомерных аминов состава C_7H_9N и назовите их.

А-2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

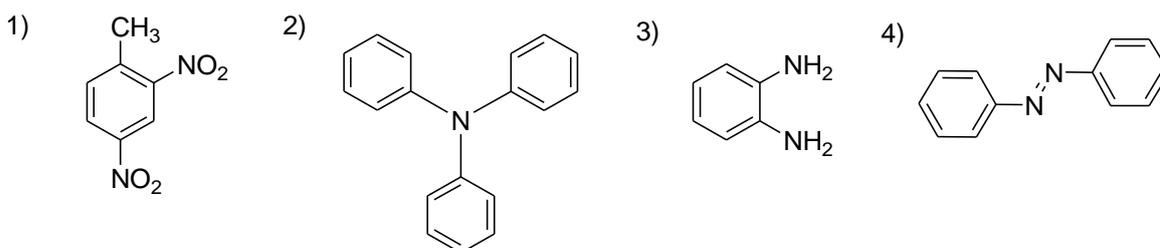
- пикриновая кислота;
- o*-нитрозотолуол;
- m*-фенилендиамин;
- дифениламин.

А-3. Приведите структурные формулы изомерных нитросоединений состава $C_7H_7NO_2$ и назовите их.

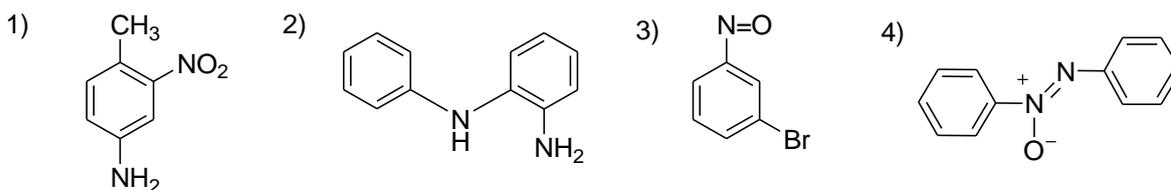
А-4. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- N*-метил-*n*-фенилендиамин;
- n*-нитрозофенилгидроксиламин;
- N,N,N*-триметиланилиний иодид;
- фенилнитрометан.

А-5. Назовите следующие соединения:



А-6. Приведите названия следующих азотсодержащих соединений:



А-7. Напишите структурные формулы следующих азотсодержащих соединений:

- а) *p*-семидин;
- б) *o*-бензидин;
- в) *p*-бромазобензол;
- г) *p*-нитрозо-*N*-метиланилин.

А-8. Приведите структурные формулы всех изомерных ароматических аминов состава $C_{12}H_{11}N$, содержащих два бензольных кольца и назовите их.

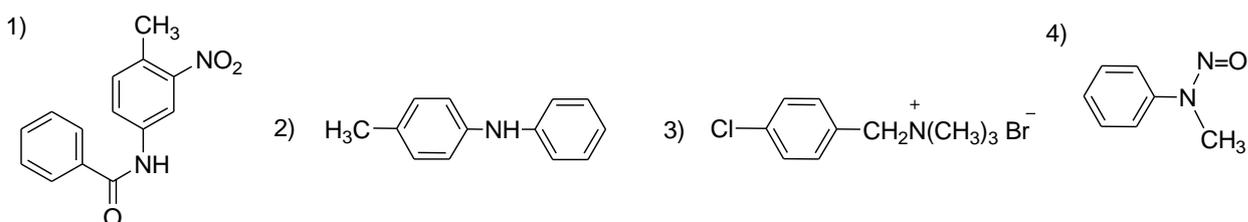
А-9. Приведите структурные формулы следующих соединений:

- а) *p*-толуидин;
- б) *m*-анизидин;
- в) бензидин;
- г) *N*-хлорацетанилид.

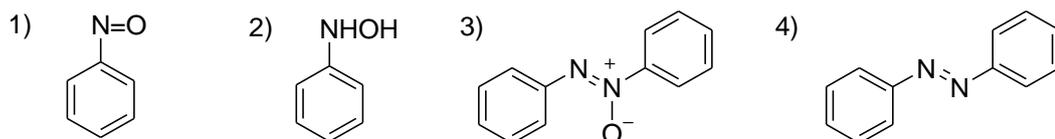
А-10. Приведите структурные формулы следующих соединений:

- а) ди-*o*-толиланилин;
- б) бензиламин;
- в) *N,N*-диметиланилин;
- г) β -фенилэтиламин.

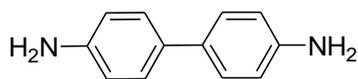
А-11. Назовите азотсодержащие соединения:



А-12. Приведите названия промежуточных восстановленных форм нитросоединений:



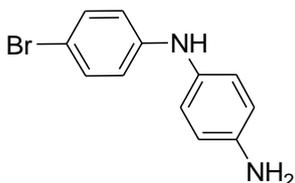
А-13. Изобразите четыре амина, изомерных бензидину, назовите их.



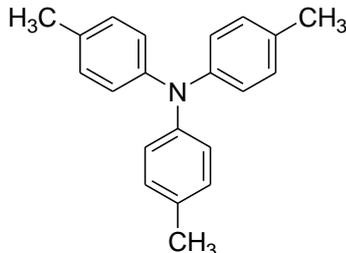
бензидин

А-14. Назовите приведенные ниже соединения. Отметьте первичные, вторичные и третичные амины.

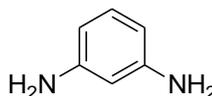
1)



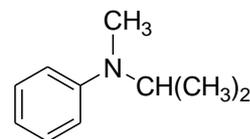
2)



3)



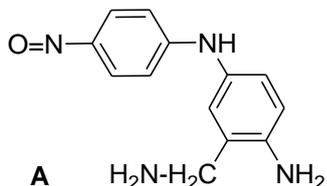
4)



А-15. Изобразите все возможные структуры изомерные фенилгидроксиламину, назовите их.

Раздел Б. Структура и реакционная способность

Б-1. Расположите по убыванию основности атомы азота в соединении А. Аргументируйте свой ответ.



Б-2. Расположите по убыванию основности изомерные нитроанилины. Аргументируйте свой ответ.

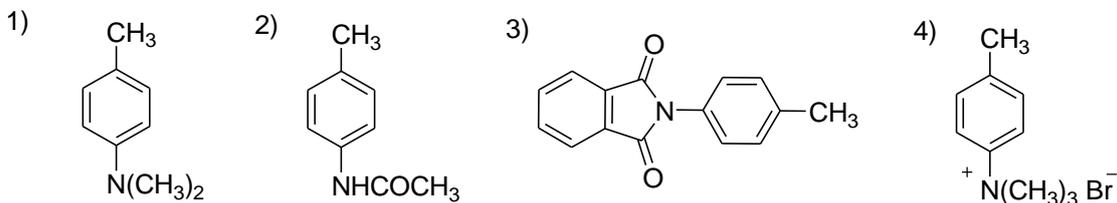
Б-3. Объясните меньшую величину дипольного момента у 4-нитро-2,3,5,6-тетраметиланилина ($\mu = 4,98 D$) по сравнению с *n*-нитроанилином ($\mu = 6,18 D$). Сравните их по основности.

Б-4. Расположите приведенные ниже амины по убыванию основности, аргументируйте свой ответ:

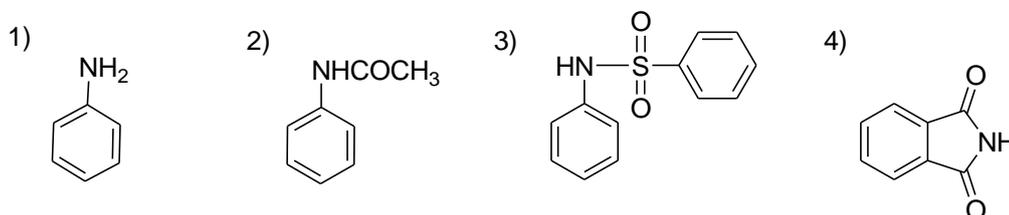
- N-этиланилин;
- дибензиламин;
- дифениламин;

г) N-бензиланилин.

Б-5. Какие продукты реакции могут образоваться при нитровании следующих соединений, поясните свой ответ:



Б-6. Расположите следующие азотсодержащие соединения по убыванию основности, поясните свой ответ:



Б-7. Расположите приведенные соединения в ряд по убыванию реакционной способности с электрофильными реагентами, аргументируйте свой ответ:

- а) анилин;
- б) 2,6,N,N-тетраметиланилин;
- в) 3,5,N,N-тетраметиланилин;
- г) *o*-нитроанилин.

Б-8. Приведите таутомерные формы фенилнитрометана, а также строение их общего мезомерного аниона.

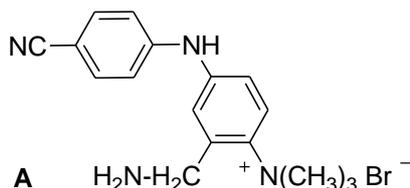
Б-9. Расположите в порядке убывания кислотных свойств следующие СН-кислоты:

- а) α -нитро- α -фенилэтан;
- б) β -нитро- α -фенилэтан;
- в) α -нитро- α -(*n*-нитрофенил)этан;
- г) α -нитро- α -(*n*-метоксифенил)этан.

Аргументируйте свой ответ, приведите таутомерные формы этих соединений.

Б-10. Сравните отношение к действию щелочи фенолнитрометана и *o*-нитротолуола. Что образуется при осторожном подкислении щелочного раствора?

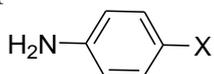
Б-11. Расположите по убыванию основности атомы азота в соединении **A**. Аргументируйте свой ответ.



Б-12. Сравните основность азота в каждой паре соединений. Дайте объяснение.

- а) анилин и бензиламин;
- б) анилин и дифениламин;
- в) бензиламин и бензонитрил;
- г) анилин и ацетанилид.

Б-13. Отнесите значения $pK_{a(BH^+)}$ 4,62; 5,34; 5,10; 4,65; 3,98; 1,74; 1,00 к следующим замещенным анилинам, аргументируйте свой выбор:



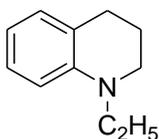
$X = \text{H}, \text{NO}_2, \text{CN}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{F}, \text{Cl}$

Б-14. Расположите перечисленные ниже амины по убыванию реакционной способности в реакции ацилирования бензоил-хлоридом. Поясните свой ответ, используя представления о механизме реакции ацилирования.

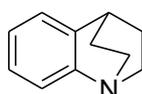
- а) *n*-толуидин;
- б) *n*-нитроанилин;
- в) *n*-анизидин;
- г) анилин.

Б-15. Расположите следующие соединения в порядке увеличения основности, ответ аргументируйте:

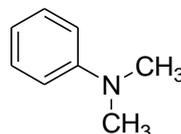
1)



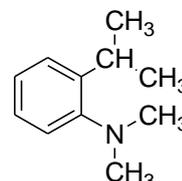
2)



3)

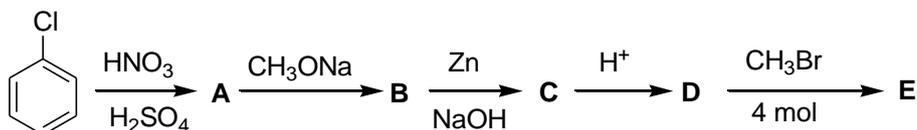


4)



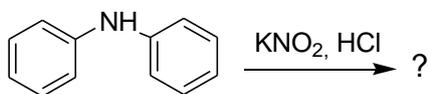
Раздел В. Способы получения и химические свойства

В-1. а) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит *бензидиновая перегруппировка*:

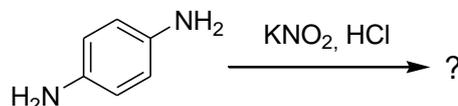


б) Закончите уравнения реакций:

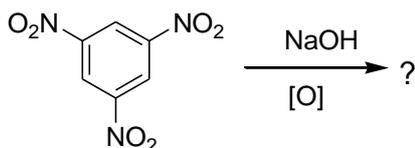
1)



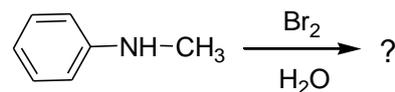
2)



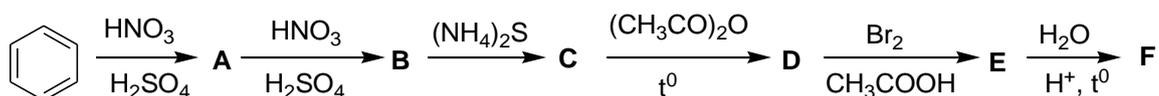
3)



4)



В-2. а) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит *частичное восстановление*:



б) Закончите уравнения реакций:

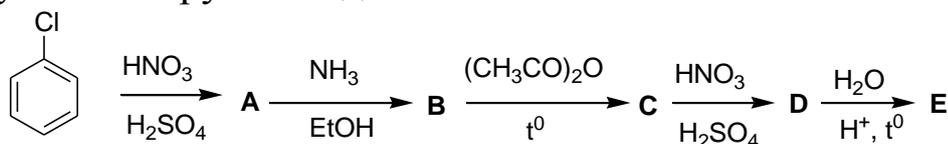
1) нитробензол + анилин \rightarrow ?

2) бензолсульфохлорид + анилин \rightarrow ?

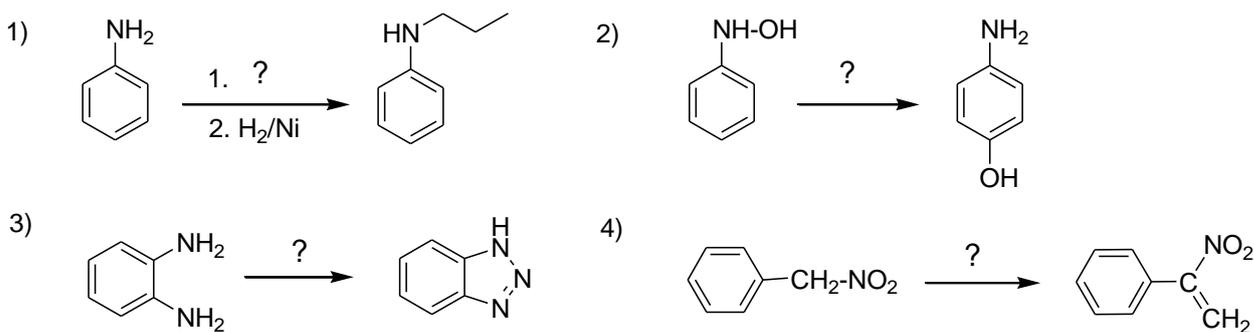
3) бензальдегид + анилин \rightarrow ?

4) тетрафенилгидразин + $\text{H}^+(\text{t}^0)$ \rightarrow ?

В-3. а) Выполните схему превращений. На какой стадии вводят «защиту» аминогруппы и для чего?



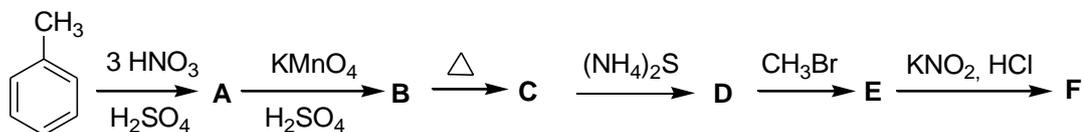
б) Проставьте недостающие реагенты:



В-4. а) Проставьте пропущенные реагенты в схеме превращений:
 нитробензол → анилин → ацетанилид → N-хлорацетанилид →
 → *n*-хлорацетанилид → *n*-хлоранилин.

б) Предложите химические реакции определения анилина в наборе с N-метиланилином и N,N-диметиланилином. Каким образом могут быть разделены эти амины, если они находятся в смеси?

В-5. а) Выполните схему превращений. На какой стадии реализуется нитрозирование амина?

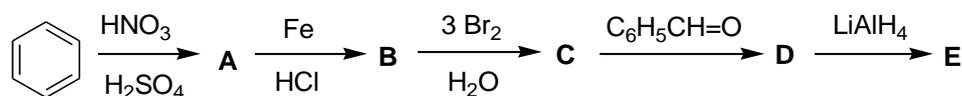


Поставить 1 моль

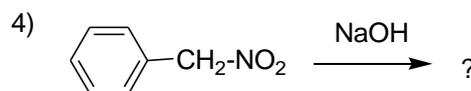
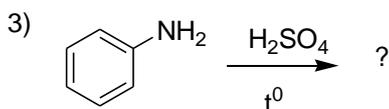
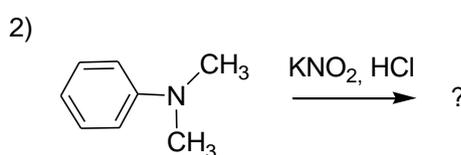
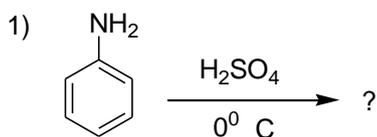
б) Приведите реакции, с помощью которых можно различить следующие пары соединений:

- 1) *n*-толуидин и бензиламин;
- 2) *n*-нитротолуол и фенилнитрометан;
- 3) анилин и бензол;
- 4) анилин и фенол.

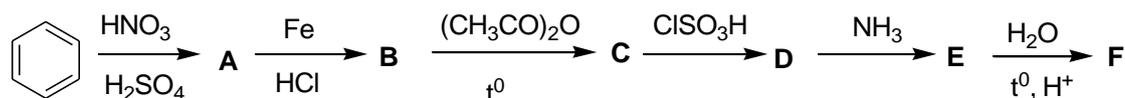
В-6. а) Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии образуется *основание Шиффа*.



б) Закончите уравнения реакций:



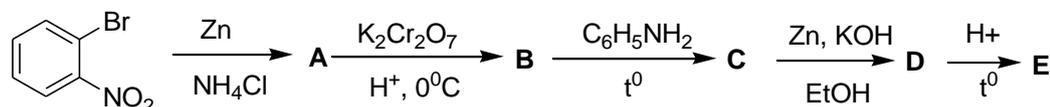
В-7. а) Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит реакция ацилирования аминогруппы.



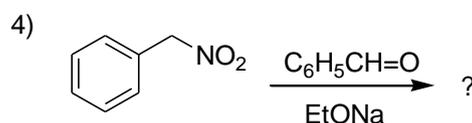
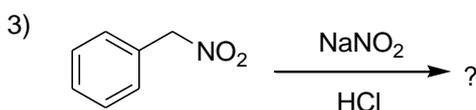
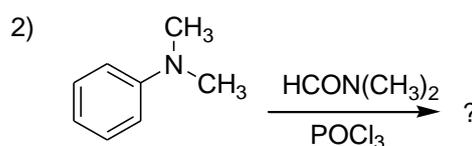
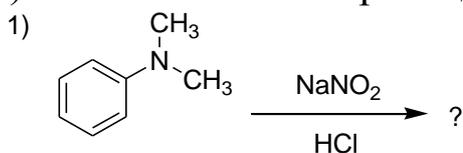
б) Проставьте пропущенные соединения в схемах реакций:

- 1) *m*-динитробензол + ? → *m*-нитроанилин;
- 2) ? + H⁺ → 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенил;
- 3) фенилгидроксиламин + ? → нитрозобензол;
- 4) *n*-толуидин + бензальдегид → ?

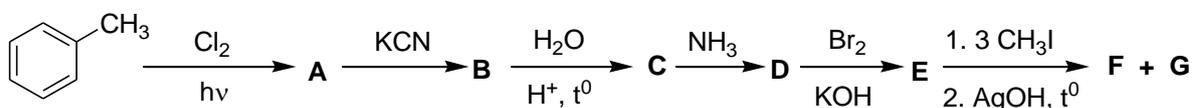
В-8. а) Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит бензидиновая перегруппировка:



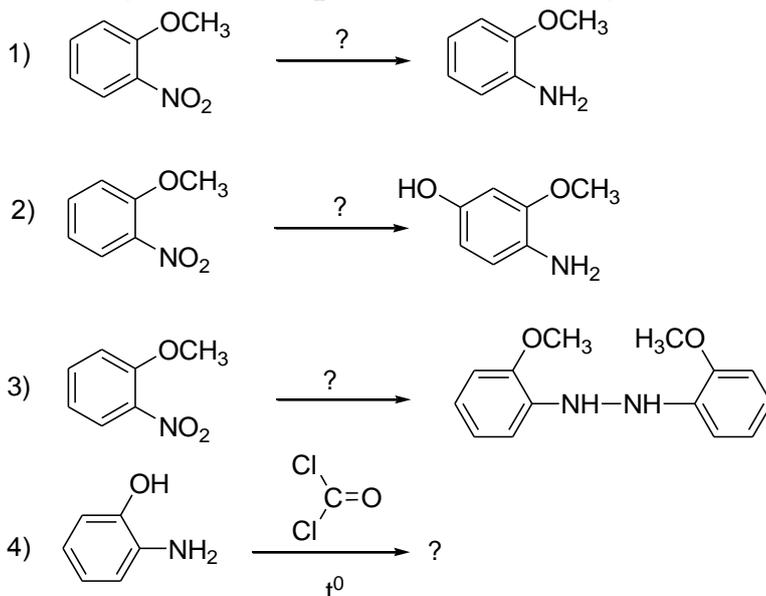
б) Закончите схемы реакций:



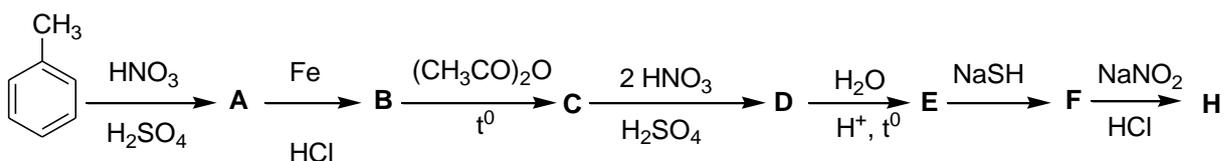
В-9. а) Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит расщепление амида по Гофману:



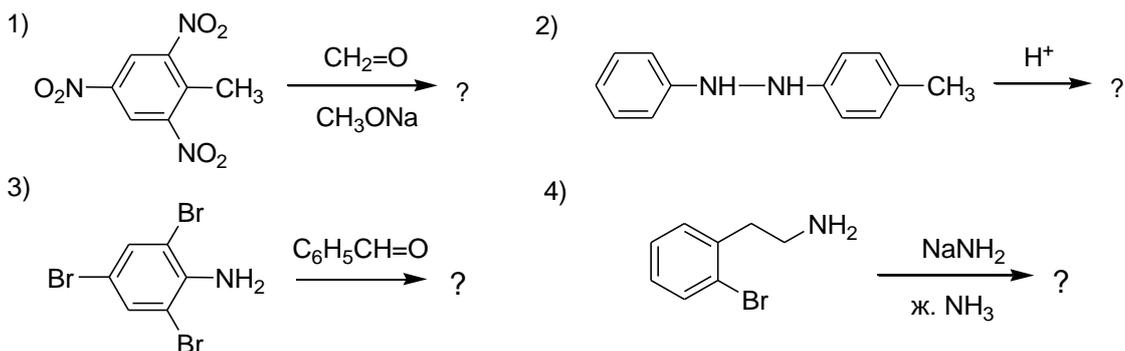
б) Укажите условия и реагенты для осуществления превращений:



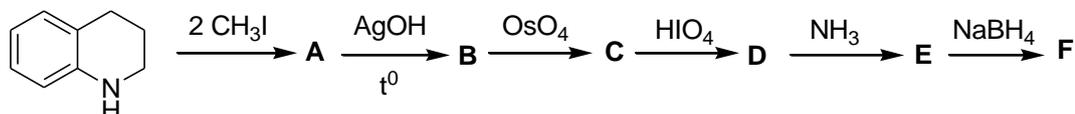
В-10. а) Выполните схему превращений, на какой стадии происходит реакция диазотирования:



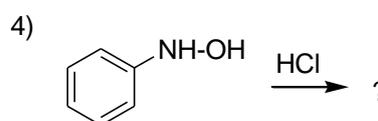
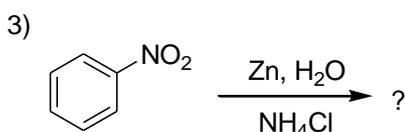
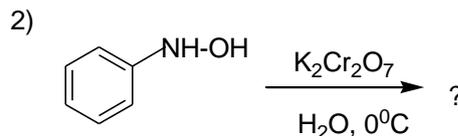
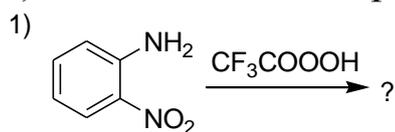
б) Закончите схемы реакций:



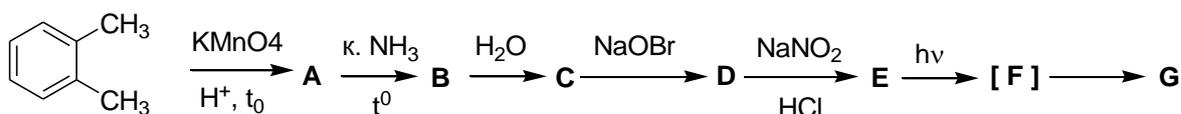
В-11. а) Выполните схему превращений. На какой стадии происходит расщепление тетраалкиламмонийного основания по Гофману?



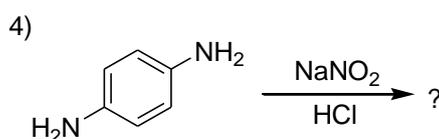
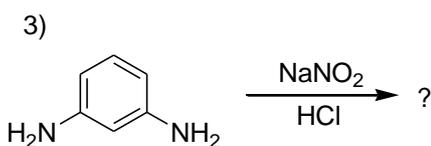
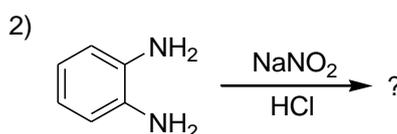
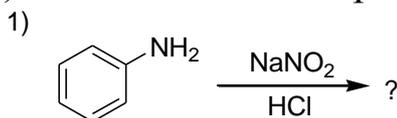
б) Закончите схемы реакций:



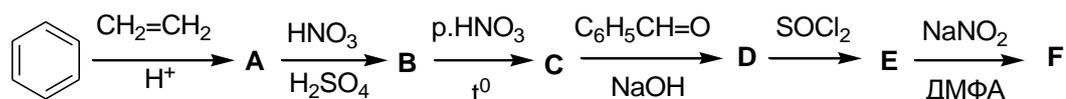
В-12. а) Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии образуется арин.



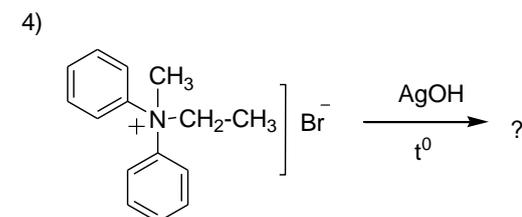
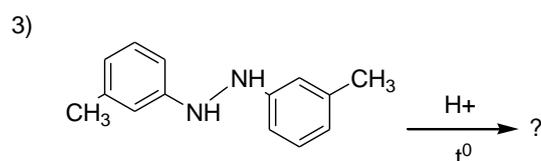
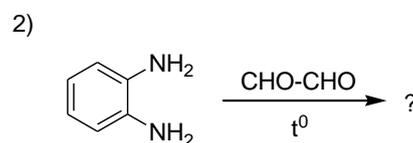
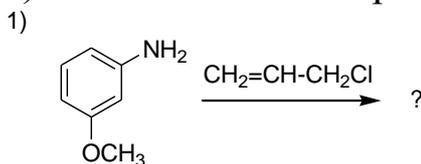
б) Закончите схемы реакций:



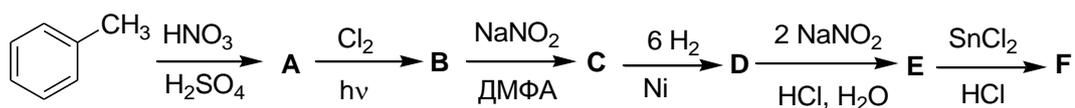
В-13. а) Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии происходит реакция конденсации по типу альдольно-кратоновой.



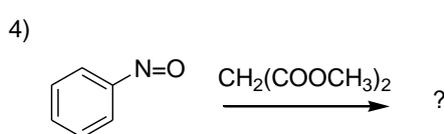
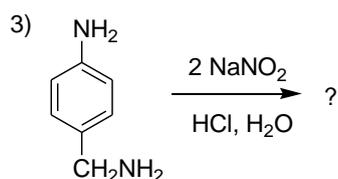
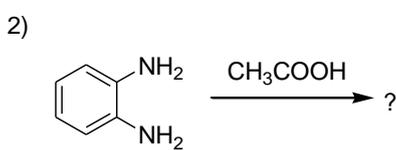
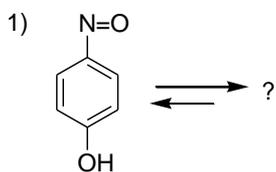
б) Закончите схемы реакций:



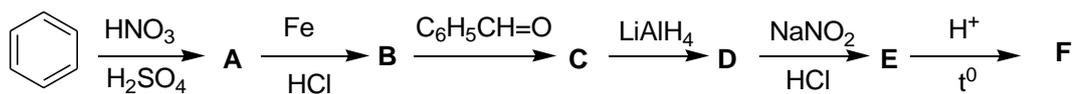
В-14. а) Выполните схему превращений:



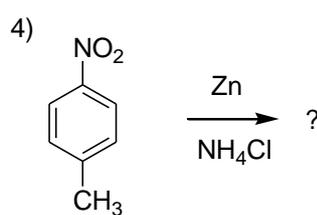
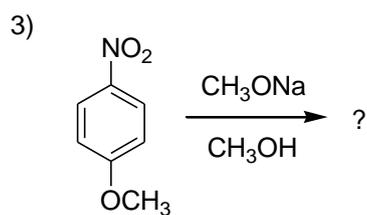
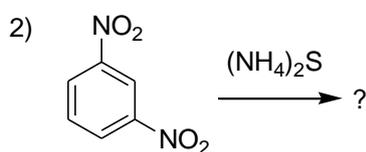
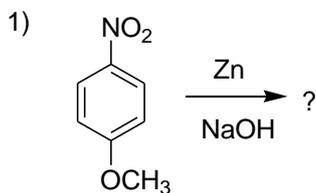
б) Закончите схемы реакций:



В-15. а) Выполните схему превращений:

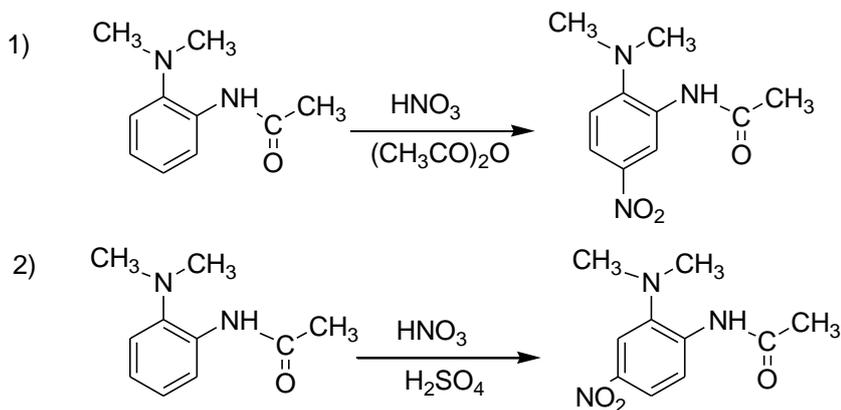


б) Закончите схемы реакций:



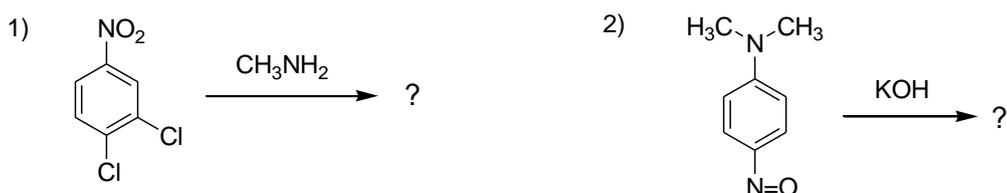
Раздел Г. Механизмы реакций

Г-1. Дайте объяснение следующим фактам, приведите механизмы реакций:



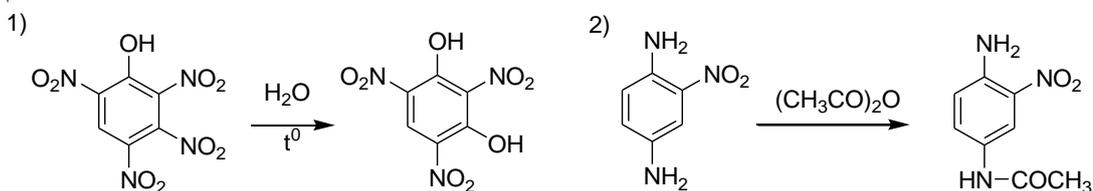
Г-2. Какие продукты образуются при действии концентрированной серной кислоты на фенолгидроксиламин и *p*-толилгидроксиламин? Приведите механизмы реакций.

Г-3. К какому типу реакций относятся приведенные ниже превращения? Приведите механизмы этих реакций.

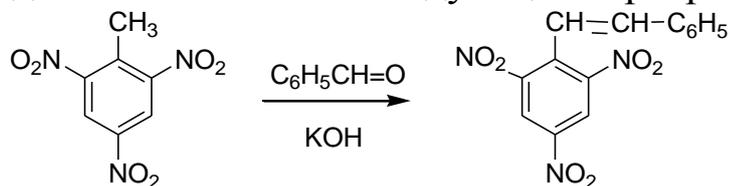


Г-4. Ацилирование аминов уксусным ангидридом ускоряется при добавлении небольшого количества сильной кислоты. Дайте объяснение этому факту, приведите механизм реакции ацилирования.

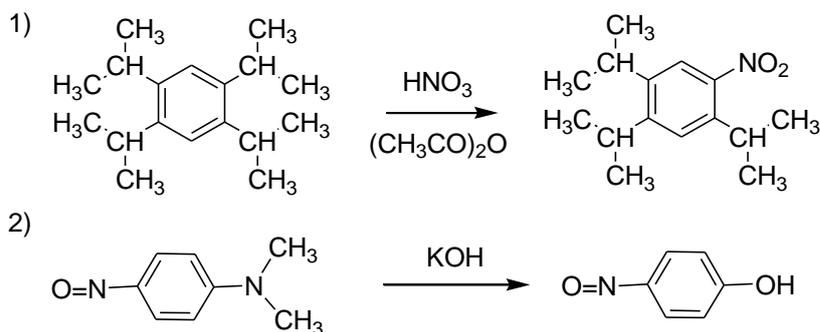
Г-5. Дайте объяснение следующим фактам, приведите механизмы реакций:



Г-6. Предложите механизм следующего превращения:



Г-7. Объясните результаты следующих реакций, приведите механизмы:

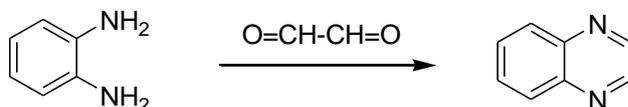


Г-8. Используя представления о механизме бензидиновой перегруппировки, предскажите строение продуктов образующихся из 2,4,2',4'-тетраметилгидразобензола при действии кислоты.

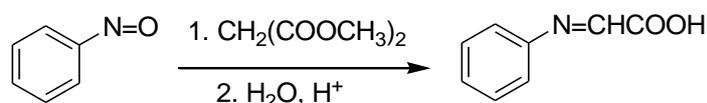
Г-9. Ароматические нитрозосоединения димерны в твердом состоянии: $2 \text{ Ar-N=O} \rightarrow (\text{Ar-NO})_2$. Приведите структуру димера. Предскажите, в какое соединение может димеризоваться *o*-динитрозобензол за счет внутримолекулярного взаимодействия нитрозо-групп.

Г-10. Используя представления о механизме бензидиновой перегруппировки, предскажите строение продуктов образующихся из тетрафенилгидразина при действии кислоты.

Г-11. Приведите механизм реакции глиоксаля с *o*-фенилендиаминном, продуктом которой является гетероциклическое соединение.

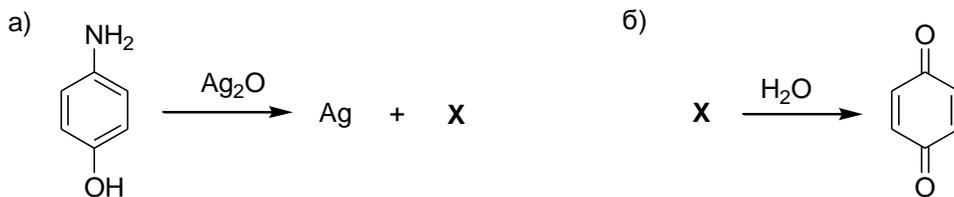


Г-12. Приведите механизм конденсации нитрозобензола с малоновым эфиром.

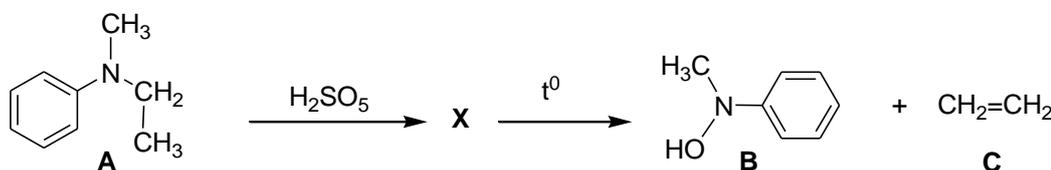


Г-13. Предложите структуру промежуточного продукта **X**, который образуется в результате реакции *n*-аминофенола с оксидом се-

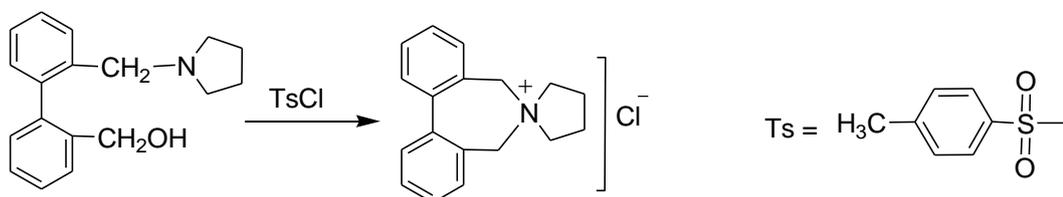
ребра («серебряное зеркало»). Приведите механизм, объясняющий образование *p*-бензохинона из **X** при гидролизе.



Г-14. Предложите структуру промежуточного продукта **X**, который образуется в результате окисления амина **A** кислотой *Каро*. Приведите механизм, объясняющий образование соединений **B** и **C** из **X** при нагревании. Как называется эта реакция?

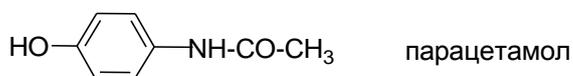


Г-15. Предложите механизм для приведенного ниже превращения. Объясните, почему реакция практически не идет в отсутствие тозилхлорида?

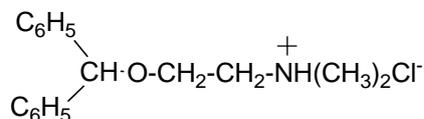


Раздел Д. Целевые синтезы

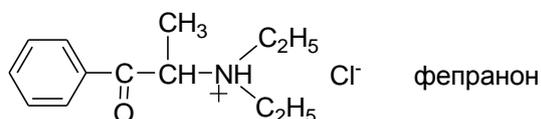
Д-1. Предложите путь синтеза известного жаропонижающего препарата – *парацетамола*, используя в качестве исходных реагентов бензол, уксусную кислоту и любые неорганические вещества.



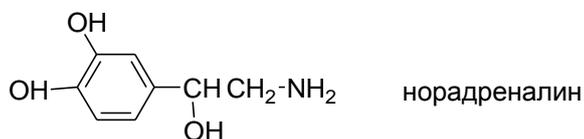
Д-2. Предложите путь синтеза известного успокоительного и антиаллергического препарата – *димедрола*, используя в качестве исходных реагентов бензол, иодистый метил, этилен и любые неорганические вещества.



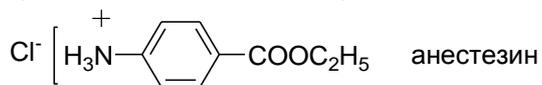
Д-3. Предложите путь синтеза *фепранона* - препарата, применяемого как анорексигенное лекарственное вещество, способствующее понижению аппетита, используя в качестве исходных реагентов бензол, *n*-пропанол, этилен и любые неорганические вещества.



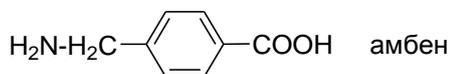
Д-4. Предложите путь синтеза *норадреналина* - препарата, применяемого для повышения артериального давления, используя пирокатехин (1,2-дигидроксибензол), хлороформ и любые неорганические вещества.



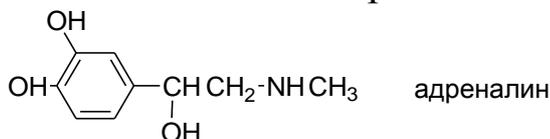
Д-5. Предложите путь синтеза известного обезболивающего препарата - *анестезина*, используя в качестве исходных реагентов бензол, иодистый метил, этанол и любые неорганические вещества.



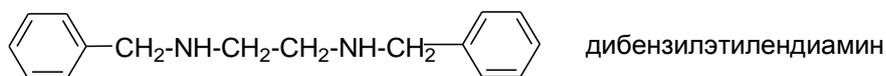
Д-6. Предложите путь синтеза *амбена* – кровеостанавливающего препарата, применяемого при хирургическом вмешательстве, используя в качестве исходных реагентов бензол, иодистый метил и любые неорганические вещества.



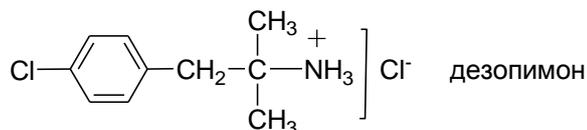
Д-7. Предложите путь синтеза известного амина – *адреналина*, обладающего возбуждающим действием на нервную систему, используя в качестве исходных реагентов пирокатехин, иодистый метил, этанол и любые неорганические вещества.



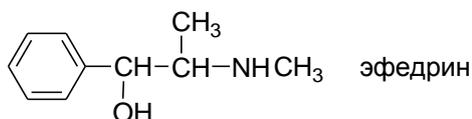
Д-8. Предложите путь синтеза дибензилэтилендиамина, являющегося составной частью известного антибиотика *бициллина*, используя в качестве исходных реагентов бензол, иодистый метил, этилен и любые неорганические вещества.



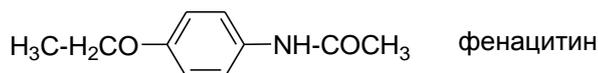
Д-9. Предложите путь синтеза *дезопимона* – психотропного препарата, повышающего кровяное давление, используя в качестве исходных реагентов бензол, изобутилен и любые неорганические вещества.



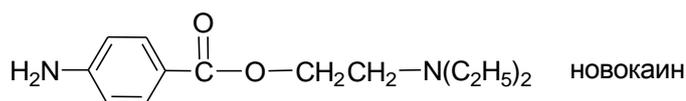
Д-10. Предложите путь синтеза известного сосудорасширяющего препарата - *эфедрина*, используя в качестве исходных реагентов бензол, иодистый метил, пропилен и любые неорганические вещества.



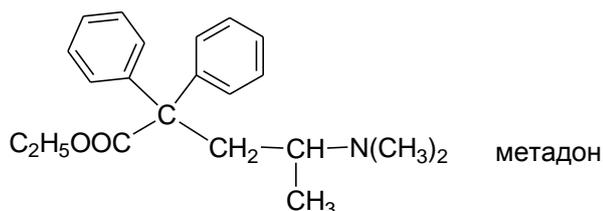
Д-11. Предложите путь синтеза известного жаропонижающего средства - *фенацитина*, используя в качестве исходных реагентов бензол, этанол и любые неорганические вещества.



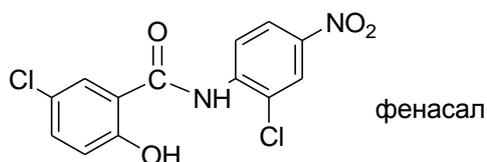
Д-12. Предложите путь синтеза известного анальгетика – *новокаина*, используя в качестве исходных реагентов толуол, этилен и любые неорганические вещества.



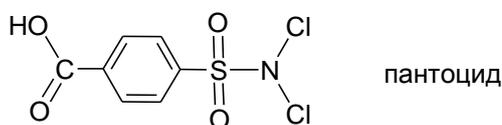
Д-13. Предложите путь синтеза известного анальгетика – *метадона*, используя в качестве исходных реагентов бензальдегид, бензол, пропилен и диметиламин, а также любые неорганические вещества.



Д-14. Предложите путь синтеза *фенасала* – антигельминтного средства, используя в качестве исходных реагентов бензол, салициловую кислоту и любые неорганические вещества.



Д-15. Предложите путь синтеза антисептического средства – *пантоцида*, применяемого для обеззараживания воды, используя в качестве исходных реагентов бензол и любые неорганические вещества.



Раздел Е. Определение структуры по химическим свойствам

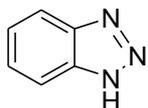
Е-1. Определите структуру соединения состава $C_8H_{10}N_2O$, которое при нагревании со щелочью превращается в диметиламин и *p*-нитрофенол.

Е-2. Предложите структуру соединения состава $C_7H_8N_2O$, которое не проявляет свойств основания, а при нагревании с кислотой превращается в *n*-нитрозо-*N*-метиланилин.

Е-3. Определите структуру соединения состава C_8H_9NO , которое лишено основных свойств, но легко гидролизуется (одним из продуктов гидролиза является уксусная кислота).

Е-4. Определите структуру соединения состава $C_7H_3N_3O_8$, которое растворяется в водном растворе щелочи, при нагревании выделяет газообразный продукт, превращаясь в симметрично замещенное производное бензола $C_6H_3N_3O_6$ известное как взрывчатое вещество.

Е-5. Определите структуру соединения состава $C_6H_8N_2$, которое под действием азотистой кислоты превращается в бензотриазол:



Е-6. Предложите структуру соединения состава $C_{13}H_{11}N$, которое при восстановлении превращается в фенилбензиламин. Предложите способ его получения.

Е-7. Установите строение бесцветного соединения состава $C_{12}H_{12}N_2$, которое: а) не образует диазосоединения; б) легко окисляется в желтый продукт состава $C_{13}H_{10}N_2$; в) под действием минеральной кислоты переходит в вещество того же состава, дающее бисдиазосоединение.

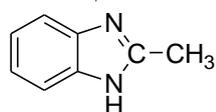
Е-8. Установите строение соединения состава $C_{14}H_{14}N_2O_3$, которое легко восстанавливается цинком в щелочной среде сначала до соединения $C_{14}H_{14}N_2O_2$, а затем – до соединения $C_{14}H_{16}N_2O_3$. Последнее, под действием минеральной кислоты, образует 3,3-диметоксибензидин.

Е-9. Установите структуру соединения состава $C_{13}H_{14}N_2$, которое при действии минеральной кислоты превращается в *N*-(*n*-толил)*n*-фенилендиамин.

Е-10. Определите структуру соединения состава $C_{12}H_{10}N_2O$, которое изомеризуется в кислой среде, при восстановлении продукта изомеризации образуется смесь *n*-аминофенола и анилина.

Е-11. Определите структуру соединения состава $C_{12}H_8Br_2N_2O$, которое существует в виде двух геометрических изомеров, а при восстановлении оловом в соляной кислоте превращается в *n*-броманилин.

Е-12. Определите структуру соединения состава $C_6H_8N_2$, которое при нагревании с уксусной кислотой превращается в метилзамещенный бензimidazol:



Е-13. Установите структуру известного фотопроявителя – метола (C_7H_9NO), если его можно получить нагреванием фенилгидроксиламина в кислой среде с последующим метилированием.

Е-14. Напишите структурную формулу соединения $C_8H_8N_2O_3$, которое не дает солей с кислотами, а при восстановлении и последующим ацетилировании образует диацетильное производное *n*-фенилендиамина.

Е-15. Напишите структурную формулу соединения $C_8H_{11}N$, обладающего ярко выраженным основным характером и дающего при действии азотистой кислоты нейтральное соединение $C_8H_{10}O$; окисление последнего приводит к изофталевой кислоте.