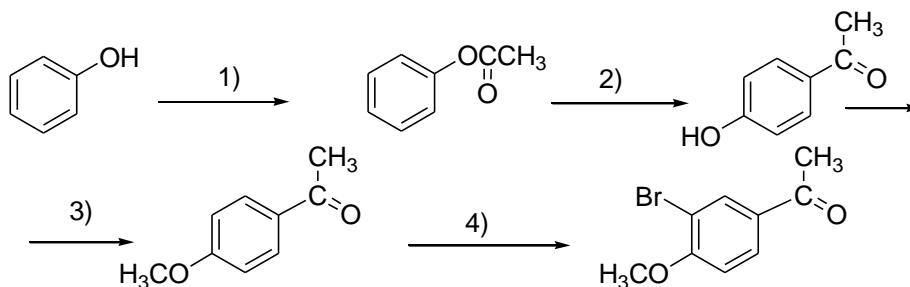


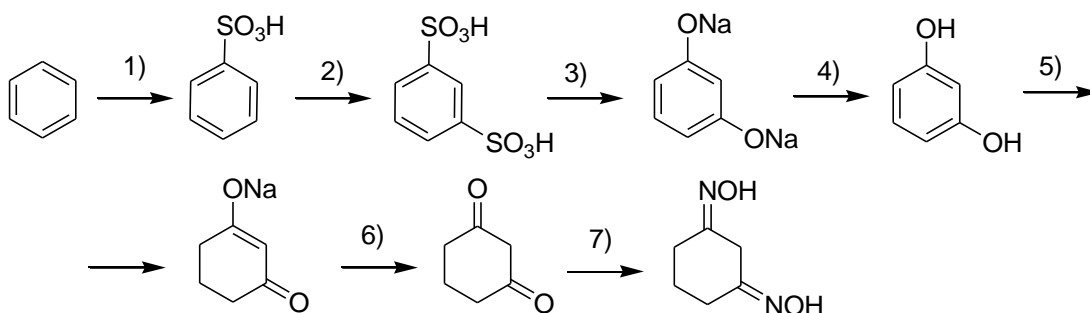
ФЕНОЛЫ И ХИНОНЫ

Раздел А. Способы получения и химические превращения

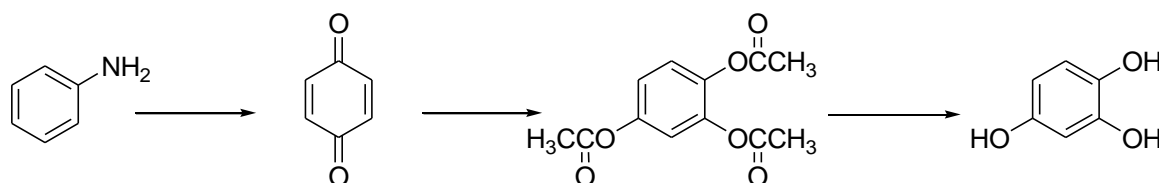
А-1. В схеме превращений укажите реагенты и условия проведения реакций. Укажите перегруппировку *Фриса*, приведите ее механизм.



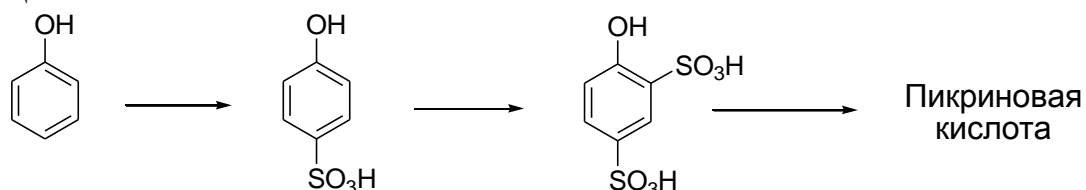
А-2. Осуществите последовательность реакций. Укажите, на какой стадии осуществляется таутомерное превращение.



А-3. Осуществите превращения. Укажите, на какой стадии реализуется реакция присоединения, приведите ее механизм.

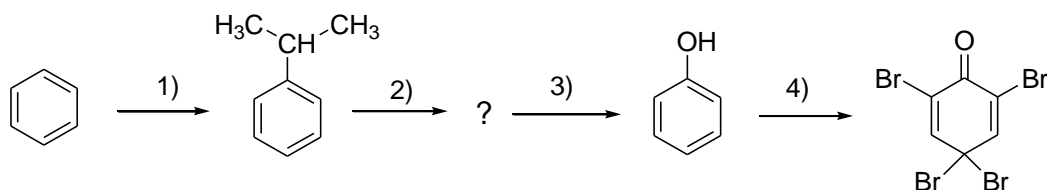


А-4. В схеме превращений укажите реагенты и условия проведения реакций:



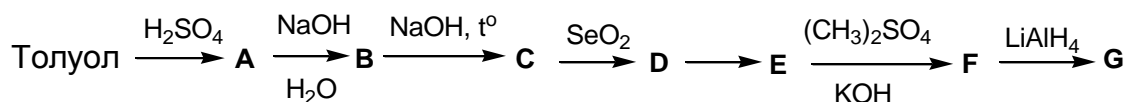
Укажите, на какой стадии реализуется *ipso*-замещение.

A-5. Осуществите превращения:

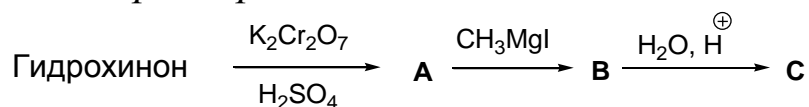


Укажите, на какой стадии образуется гидроперекись кумола, приведите механизм ее перегруппировки.

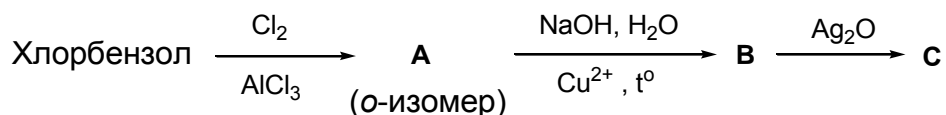
A-6. Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии образуется эфир фенола.



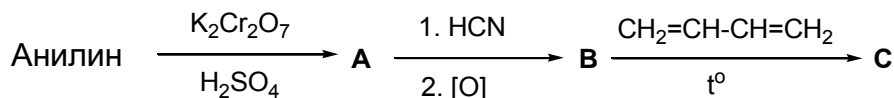
A-7. Осуществите превращения. Представьте механизм реакции с реактивом Гриньяра.



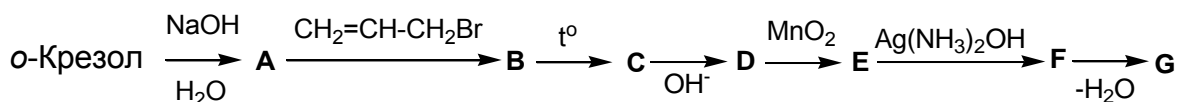
A-8. Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии реализуется нуклеофильное замещение.



A-9. Выполните схему превращений. Укажите реакцию Дильса - Альдера.

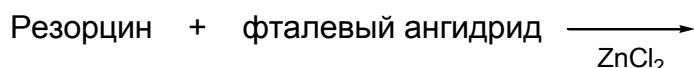


A-10. Выполните схему превращений:

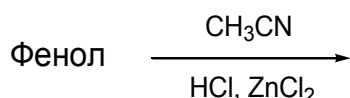


Укажите, на какой стадии происходит перегруппировка Клайзена, приведите ее механизм.

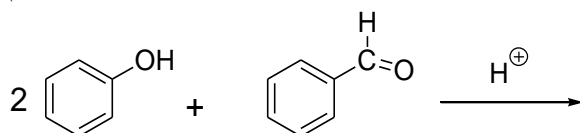
A-11. Закончите уравнение реакции. Опишите превращения продукта реакции в щелочной среде



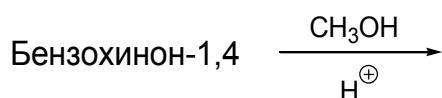
A-12. Закончите уравнение реакции. Приведите именное название реакции и ее механизм.



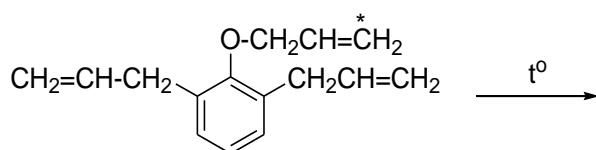
A-13. Выполните схему превращения. Приведите механизм реакции.



A-14. Напишите уравнение реакции. Приведите механизм реакции.



A-15. Осуществите превращение. Приведите именное название реакции и ее механизм.



Раздел Б. Химические свойства

Б-1. Напишите схемы взаимодействия *n*-гидроксибензилового спирта с указанными реагентами:

- | | |
|-------------------------|--|
| а) Na; | д) CH ₃ OH, H ⁺ ; |
| б) NaOH; | е) CH ₃ I, OH ⁻ ; |
| в) NaHCO ₃ ; | ж) CH ₃ COOH, H ⁺ ; |
| г) HBr; | з) C ₆ H ₅ COCl, OH ⁻ . |

Б-2. Для каждой пары соединений приведите химическую реакцию, позволяющую отличить эти соединения:

- а) *n*-крезол и бензиловый спирт;
- б) анизол и *o*-крезол.

Б-3. Для каждой пары соединений приведите химическую реакцию, позволяющую отличить эти соединения:

- а) фенолацетат и *n*-гидроксиацетофенон;
- б) фенол и бензойная кислота;
- в) пикриновая кислота и фенол.

Б-4. Сравните отношение к действию окислителей следующих соединений:

- а) бензола;
- б) толуола;
- в) бензилового спирта;
- г) фенола;
- д) гидрохинона;
- е) пирокатехина.

Б-5. Сравните реакционную способность фенола, бензола и фенолята натрия в реакциях электрофильного замещения:

а) приведите условия бромирования, нитрования и сульфирования фенола и бензола;

б) укажите какое из перечисленных выше соединений взаимодействует с фенилдиазонием, формальдегидом в кислой и щелочной среде, CO_2 , $\text{CHCl}_3 + \text{NaOH}$.

Б-6. Приведите реакции, протекающие между *n*-аминофенолом и следующими реагентами:

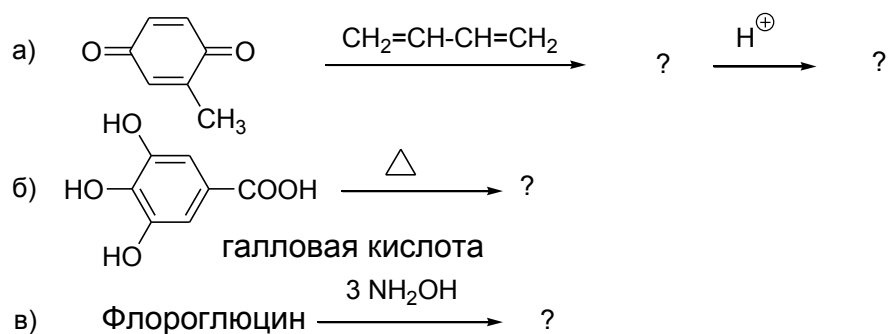
- а) NaOH ;
- б) HCl ;
- в) CH_3I ;
- г) CH_3COCl ;
- д) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, OH^- .

Б-7. Приведите реакции, протекающие между *n*-аминофенолом и следующими реагентами:

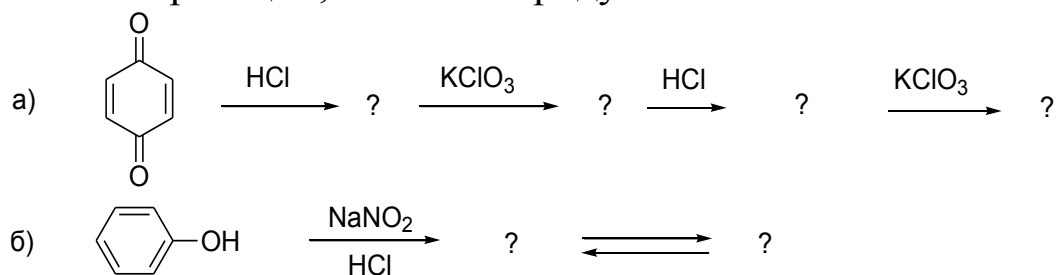
- а) CrO_3 , H_2O ;
- б) HNO_3 , H_2SO_4 ;

в) C_6H_5COCl .

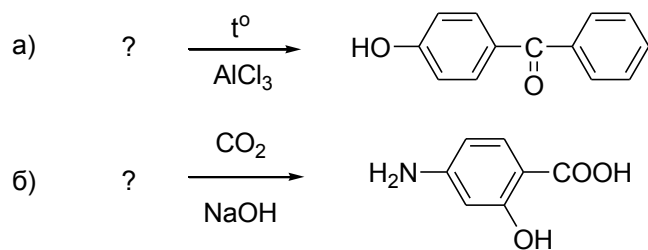
Б-8. Напишите реакции, назовите продукты:



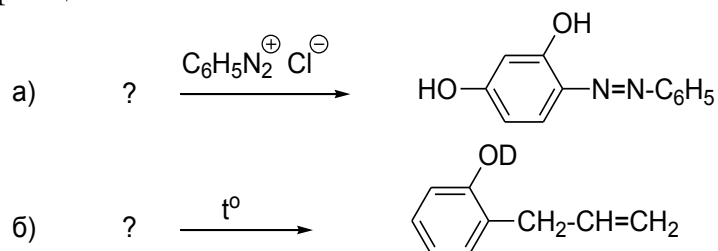
Б-9. Напишите реакции, назовите продукты:



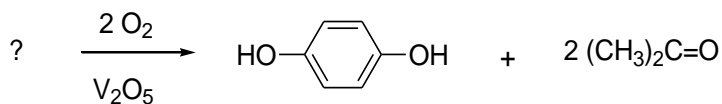
Б-10. Проставьте структуру исходного соединения в следующих превращениях:



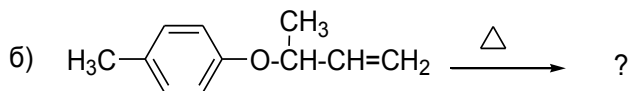
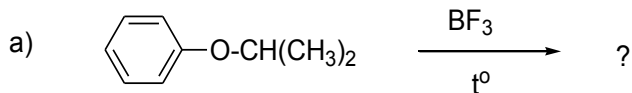
Б-11. Укажите структуру исходного соединения в следующих превращениях:



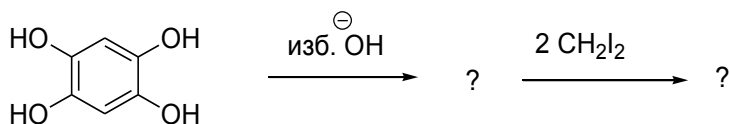
Б-12. Какое соединение образует следующие продукты в реакции:



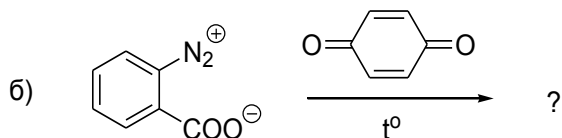
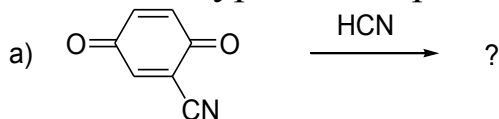
Б-13. Закончите уравнения реакций, назовите продукты:



Б-14. Закончите уравнения реакций, назовите продукты:



Б-15. Закончите уравнения реакций, назовите продукты:



Раздел В. Синтезы с участием фенолов и хинонов

В-1. Из фенола получите:

- а) циклогексанол;
- б) циклогексанон;
- в) адипиновую кислоту.

В-2. Получите из бензола:

- а) *n*-нитроанизол;
- б) *m*-бромфенол;
- в) 3-ацетил-4-гидрокситолуол.

В-3. Исходя из хлорбензола, напишите схемы получения:

- а) 2,4-динитрофенола;
- б) пирокатехина;
- в) салициловой кислоты.

В-4. Исходя из фенола получите:

- а) хлоранил;
- б) *n*-ацетиланизол;
- в) фенолфталеин.

В-5. Напишите схемы получения из нитробензола:

- а) *n*-аминофенола;
- б) *n*-аминосалициловой кислоты;
- в) салицилового альдегида.

В-6. Получите из резорцина:

- а) 4-этил-1,3-дигидроксибензол;
- б) 1,3-циклогександион;
- в) 1,3-дигидрокси-4,6-диацетилбензол.

В-7. Напишите реакции, с помощью которых можно осуществить превращение бензохинона в:

- а) *n*-нитрозофенол;
- б) 1,2,4-тригидроксибензол;
- в) 1,4-дигидроксинафталин.

В-8. Получите из кумола:

- а) пикриновую кислоту;
- б) 2,4,4,6-тетрабромциклогексадиен;
- в) 2,3-дихлоргидрохинон.

В-9. Превратите *o*-крезол в:

- а) 2-гидрокси-5-хлорбензальдегид;
- б) 2-гидрокси-5-ацетилбензойную кислоту;
- в) 2-метил-6-аллилфенол.

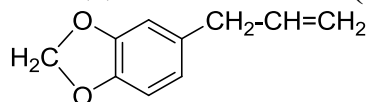
В-10. Получите из фенола:

- а) *n*-аллиланизол (анисовое масло);
- б) *n*-этоксиацетанил (*фенацетин*);
- в) 2,4-дихлорфеноксисуксуную кислоту (*гербицид «2,4-Д»*).

- В-11.** Исходя из бензола, спланируйте синтезы:
- а) 4-гидроксиазобензол-4'-карбоновой кислоты;
 - б) *p*-гидроксиацетофенона;
 - в) ацетилсалициловой кислоты (*аспирина*).

- В-12.** Как из фенола получить:
- а) *N*-метил-*p*-аминофенол (*метол*);
 - б) *p*-аминофенол (*родиол*);
 - в) 2,4-диаминофенол (*амидол*)?

- В-13.** Получите из анизола:
- а) *o*-метоксифенол (*гваякол*);
 - б) *p*-аллиланизол (*эстрагол*);
 - в) 4-аллил-1,2-метилендиоксибензол (*сафрол*):



- В-14.** Из нитробензола получите:
- а) бензохинон-1,4;
 - б) диметилвый эфир гидрохинона;
 - в) салициловой альдегид.

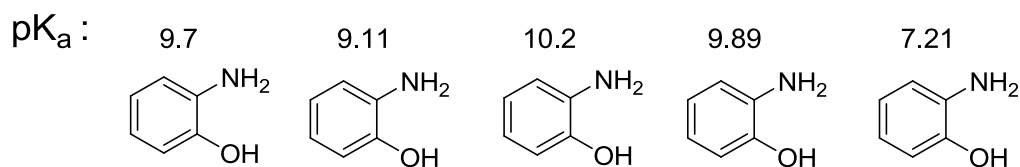
- В-15.** Спланируйте органический синтез из анилина:
- а) бензохинона-1,4;
 - б) 1,2,4-тригидроксибензола;
 - в) фенолфталеина.

Раздел Г. Структура и реакционная способность

Г-1. Сравните по легкости расщепления под действием HI следующие эфиры фенолов:

- а) аллиловый эфир;
- б) дифениловый эфир;
- в) *трет*-бутиловый эфир;
- г) анизол.

Г-2. Сравните кислотность следующих фенолов, дайте объяснения:



Г-3. Расположите следующие фенолы по возрастанию кислотности:

- а) пикриновая кислота; г) *n*-нитрофенол;
 б) *n*-аминофенол; д) фенол;
 в) *m*-нитрофенол; е) *n*-крезол.

Г-4. Расположите следующие фенолы по возрастающей реакционной способности в реакции ацилирования уксусным ангидридом:

- а) фенол;
 б) *n*-крезол;
 в) *n*-нитрофенол;
 г) 2,6-диметилфенол;
 д) пикриновая кислота.

Г-5. Объясните изменение величин нормальных потенциалов E_0 для следующих хинонов:

	E_0, V
1) Бензохинон-1,4	0.79
2) Нафтохинон-1,4	0.47
3) Антрахинон-1,4	0.40
4) Антрахинон-9,10	0.15

Г-6. Расположите следующие хиноны в ряд по возрастанию их окислительных свойств:

- а) цианбензохинон-1,4;
 б) 1,4-бензохинон;
 в) метоксибензохинон-1,4;
 г) тетрахлорбензохинон-1,4 (хлоранил).

Г-7. Расположите приведенные ниже соединения в порядке возрастания скорости их взаимодействия с электрофильными реагентами:

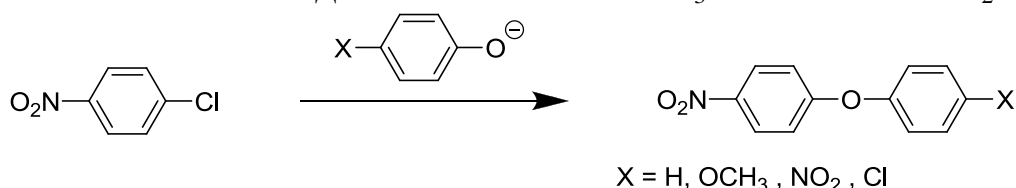
- а) фенол;
 б) *o*-метоксифенол;
 в) *o*-крезол;

- г) *o*-хлорфенол;
 д) пирокатехин.

Г-8. Расположите по убыванию кислотности:

1) бензиловый спирт; 2) фенол; 3) угольную кислоту; 4) бензолсульфо кислоту.

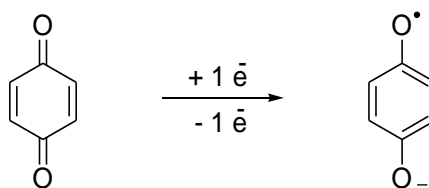
Г-9. Объясните, почему скорость образования *n*-нитродифениловых эфиров изменяется в зависимости от природы используемого фенолята в такой последовательности: $-\text{OCH}_3 > -\text{H} > -\text{Cl} > -\text{NO}_2$?



Г-10. Объясните изменение величины нормального потенциала E_0 в ряду следующих хинонов:

	E_0, V
1) Бензохинон-1,2	0.79
2) Нафтохинон-1,2	0.56
3) Антрахинон-1,2	0.49

Г-11. Электрохимическое восстановление хинонов протекает через стадию образования *семихинонов* (ион-радикалов).



Подкисление раствора вызывает диспропорционирование радикалов, приводящее к образованию хинона и гидрохинона. Объясните механизм этого превращения.

Г-12. Расположите перечисленные ниже хиноны в порядке возрастания величины нормального потенциала E_0 :

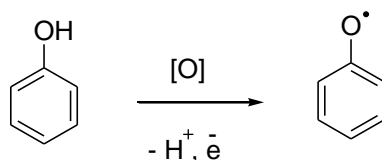
- 1) *n*-бензохинон;
- 2) 4,4-дифенохинон;
- 3) *цис*-2,2-дифенохинон;
- 4) 9,10-антрахинон;
- 5) 1,4-нафтохинон.

Примите во внимание различия в степени стабилизации хинонов и гидрохинонов с учетом пространственных факторов.

Г-13. Сравните реакционную способность гидрохинона, резорцина и пирокатехина в условиях реакции Кольбе. В каком положении будет преимущественно происходить монозамещение?

Г-14. *О*- и *п*-нитрофенолы существенно различаются по летучести (Почему?). Будут ли наблюдаться такие различия для *о*- и *п*-гидроксibenзойных кислот, *о*- и *п*-цианфенолов и *о*- и *п*-метоксибензальдегидов?

Г-15. Окисление фенола на воздухе начинается с образования фенокси-радикала, который может затем димеризоваться или диспропорционировать.

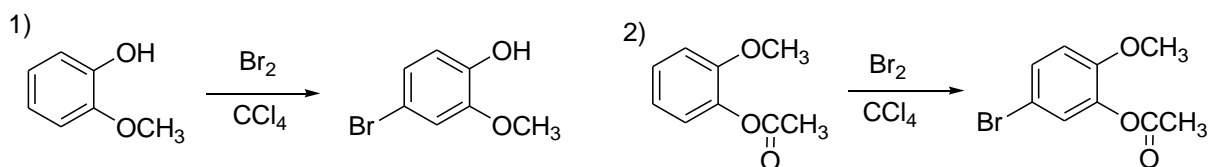


Напишите эти реакции для следующих фенокси-радикалов: 2,6-ди-*трет*-бутилфенокси- и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-изопропилфеноксирадикала.

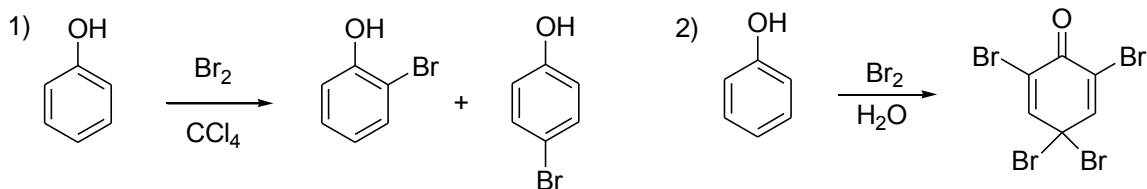
Объясните, почему 2,4,6-ди-*трет*-бутилфенокси-радикал не претерпевает подобных превращений.

Раздел Д. Механизмы реакций с участием фенолов и хинонов

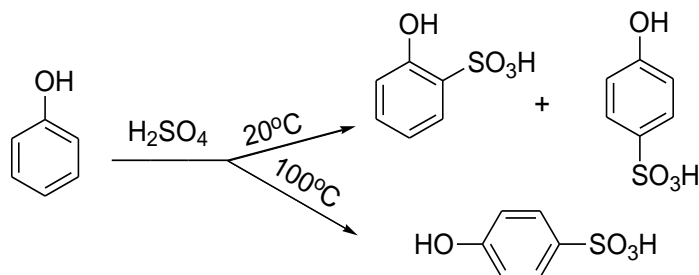
Д-1. Предложите свои объяснения, основанные на знании механизмов реакций, следующим фактам:



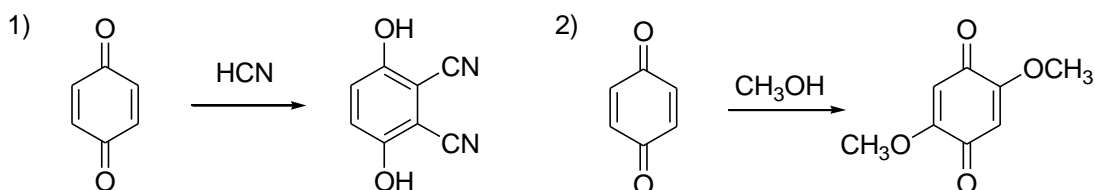
Д-2. Объясните различия в протекании реакций бромирования:



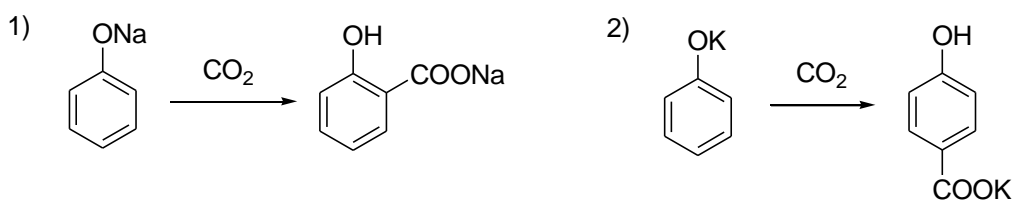
Д-3. Чем обусловлены различия при сульфировании фенола:



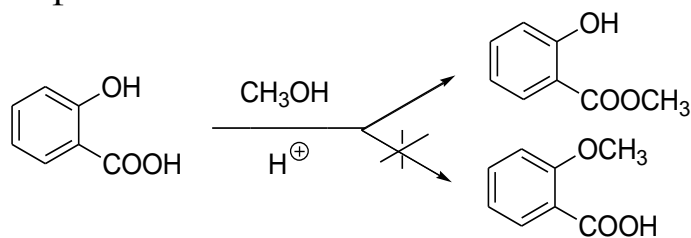
Д-4. Дайте объяснения, основанные на знании механизмов реакций, следующим фактам:



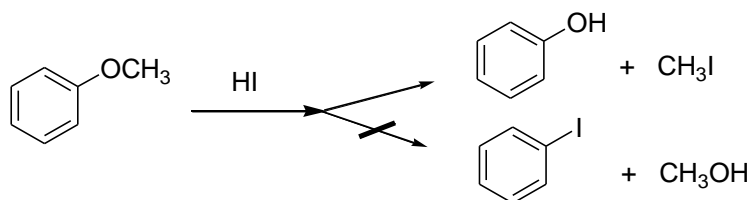
Д-5. Объясните различия:



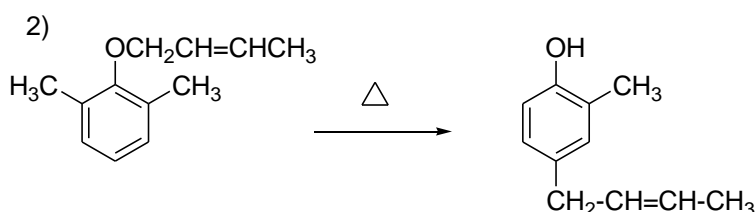
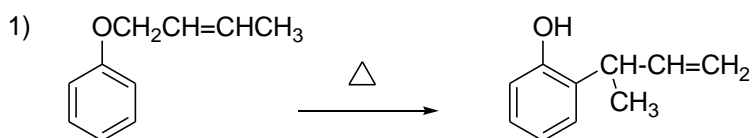
Д-6. Дайте объяснения, основанные на знании механизмов реакций, следующим фактам:



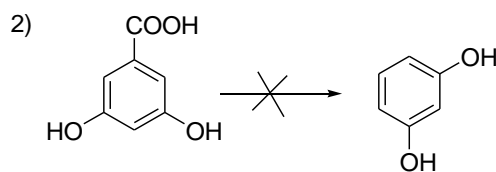
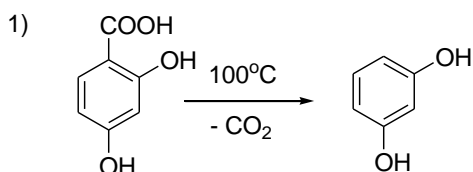
Д-7. Дайте объяснения, основанные на знании механизмов реакций, следующим фактам:



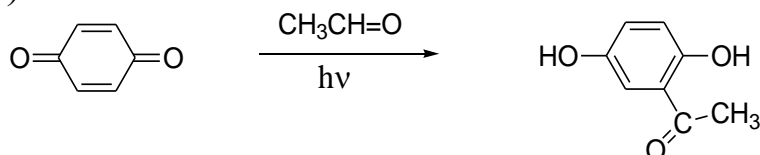
Д-8. Объясните различия в протекании реакций:



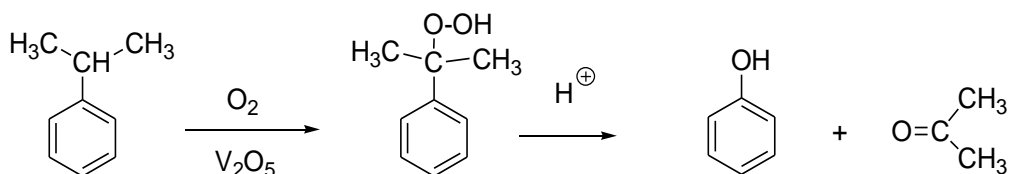
Д-9. Дайте объяснения, основанные на знании механизмов реакций, следующим фактам:

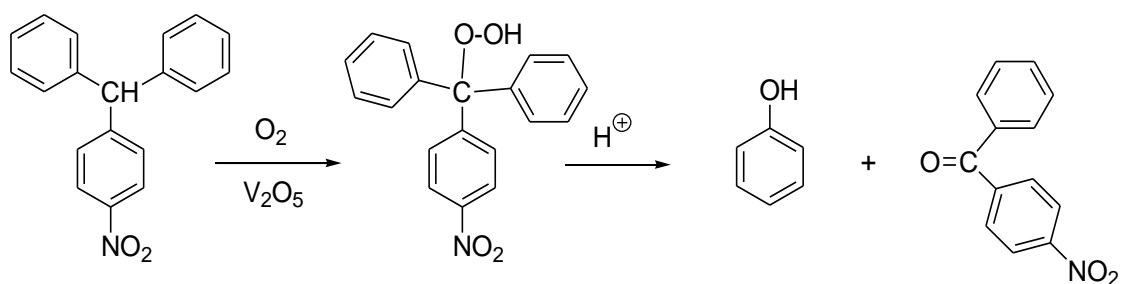


Д-10. Предложите механизм для протекания реакции (на солнечном свете):

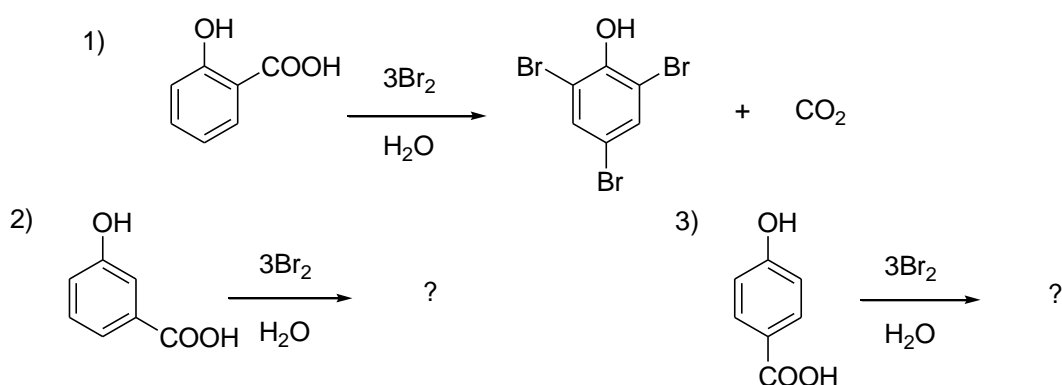


Д-11. Разложение гидроперекиси кумола кислотой приводит к образованию фенола и ацетона (кумольный способ получения фенола – реакция Удриса-Сергеева). Разложение гидроперекиси *n*-нитрофенилдиметилметана приводит к фенолу и *n*-нитробензофенону. Почему в этой реакции не получился *n*-нитрофенол?



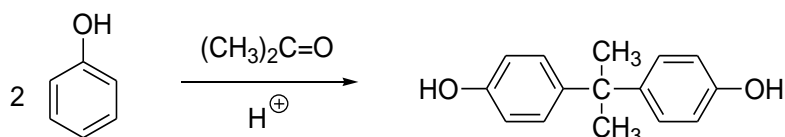


Д-12. При обработке салициловой кислоты избытком брома в водном растворе она легко образует трибромфенол. Можно ли ожидать, что *m*- и *p*-гидроксibenзойные кислоты будут реагировать подобным образом?

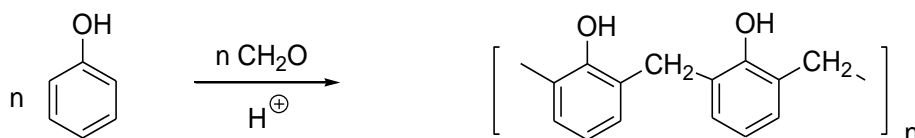


Д-13. Фенилгидроксиламин в сернокислой среде превращается в *p*-аминофенол, в солянокислой – в *p*-хлоранилин и *p*-аминофенол, в присутствии HBr – в *p*-броманилин и *p*-аминофенол. Каков механизм этих превращений? Какие образуются соединения, если реакцию вести в метаноле в присутствии H_2SO_4 ?

Д-14. Рассмотрите механизм нижеприведенной реакции конденсации. Почему не происходит реакция поликонденсации?



Д-15. Рассмотрите механизм реакции поликонденсации. Что образуется, если взять *o*-крезол и уксусный альдегид?



Раздел Е. Определение структуры по химическим свойствам

Е-1. Определите структуру соединения состава $C_6H_6O_2$, которое при обработке оксидом серебра превращается в бензохинон-1,2, а при взаимодействии с йодистым метиленом в щелочном растворе превращается в бициклическое соединение состава $C_7H_6O_2$.

Е-2. Определите структуру соединения состава $C_6H_6O_2$, которое при взаимодействии с гидросиламином превращается в диоксим ($C_6H_8N_2O_2$), а при взаимодействии с эквимолярным количеством водорода над никелевым катализатором – в циклогександион-1,3.

Е-3. Определите структуру соединения состава $C_9H_9O_2$, которое не растворяется в водном растворе $NaOH$, а после нагревания с $AlCl_3$ изомеризуется, превращаясь в соединение, растворимое в водном растворе щелочи, которое дает иодоформную реакцию, образуя при этом 4-гидрокси-2-метилбензойную кислоту.

Е-4. Определите структуру соединения $C_7H_6O_2$, которое дает окрашивание с $FeCl_3$, вступает в реакцию "серебряного зеркала", превращаясь в соединение $C_7H_6O_3$, а при бромировании (Br_2 в CCl_4) образует только одно монобромпроизводное.

Е-5. Определите структуру соединения $C_6H_4O_2$, которое при взаимодействии с эквимолярным количеством гидросиламина превращается в соединение $C_6H_5NO_2$, последнее может быть получено при нитровании фенола.

Е-6. Определите структуру соединения состава $C_8H_8O_2$, которое при нагревании с $AlCl_3$ превращается в изомерное соединение, последнее после обработки щелочным раствором брома образует *n*-гидроксибензойную кислоту.

Е-7. Определите структуру соединения состава $C_{11}H_{14}O$, которое обесцвечивает бромную воду, а при нагревании изомеризуется в 3-(2-гидрокси-3-метилфенил)-бутен-1.

Е-8. Определите структуру соединения состава $C_{11}H_{14}O$, которое обесцвечивает бромную воду, а при нагревании превращается в 2,6-диметил-4-аллилфенол.

Е-9. Вещество $C_7H_6ClNO_3$ после восстановления до соединения $C_7H_8ClNO_2$ и дезаминирования превращается в *n*-хлоранизол. Если же исходное вещество нагреть с водным раствором щелочи и подкислить, то получится соединение $C_7H_7NO_4$, которое легко перегоняется с водяным паром. Установите строение всех упомянутых в задаче соединений.

Е-10. Установите строение соединения $C_7H_6O_3$, которое растворяется в содовом растворе с выделением CO_2 , дает цветную реакцию с $FeCl_3$, а при кипячении с уксусным ангидридом образует ацетилсалициловую кислоту.

Е-11. Определите структуру соединения состава C_6H_7NO , которое растворяется и в кислотах и щелочах, а при карбоксилировании (синтез *Кольбе*) образует *n*-аминосалициловую кислоту.

Е-12. Определите структуру соединения $C_6H_4O_2$, которое при взаимодействии с бутадиеном-1,3 образует аддукт состава $C_{10}H_{10}O_2$, последний после изомеризации и дегидрирования может быть превращен в 1,4-дигидроксинафталин.

Е-13. Определите структуру соединения $C_7H_6O_3$, которое при взаимодействии с диметилсульфатом в щелочном растворе образует вещество $C_9H_{10}O_3$, а при нагревании с метанолом в присутствии кислоты превращается в метиловый эфир 3-гидроксибензойной кислоты.

Е-14. Установите структуру соединения $C_4H_2Br_4O$, которое образуется при обработке фенола бромной водой, а при нагревании с водным раствором щелочи превращается в 2,6-дибромбензохинон-1,4.

Е-15. Определите структуру полициклического соединения, легко растворимого в щелочах (при этом появляется малиновое окрашивание, которое при добавлении избытка щелочи исчезает).

Состав соединения $C_{20}H_{14}O_4$, а в ИК-спектре его присутствуют полосы групп $-C=O$ и $-OH$.

