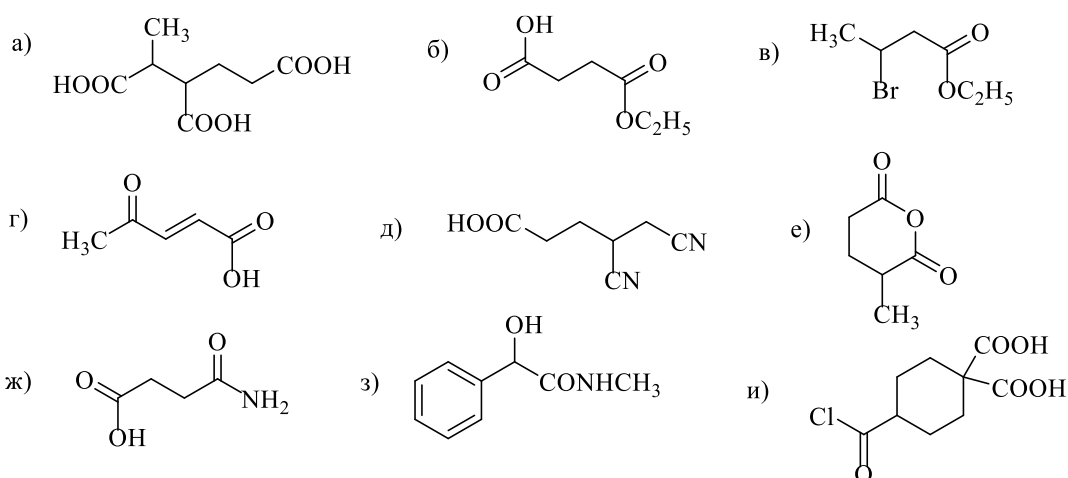


Многоосновные и замещенные карбоновые кислоты, их производные

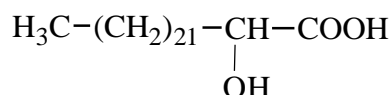
специалисты: № 1, 8, 11, 18, 19, 24, 26, 30, 34, 45

бакалавры: № 1, 2, 3, 7, 8, 12, 14, 23, 30, 34.

1. Назовите следующие соединения по номенклатуре IUPAC:

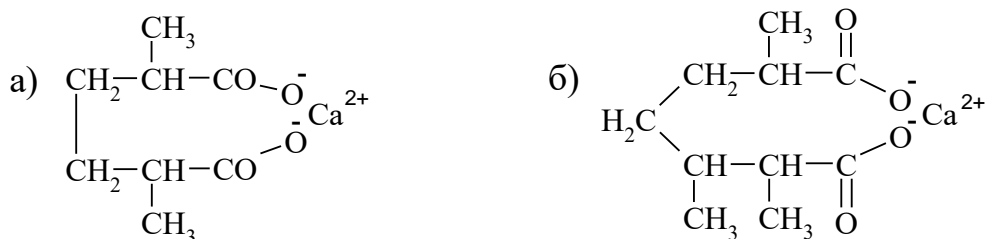


2. Цереброновая кислота (входит в состав гликолипидов мозга) имеет следующее строение:

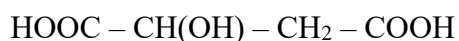


Назовите это соединение по систематической номенклатуре. К какому типу оксикислот и спиртов относится цереброновая кислота? Возможна ли для нее стереоизомерия? Напишите для этой кислоты реакции со следующими реагентами: а) HBr ; б) NaOH ; в) SOCl_2 ; г) Na металлический; д) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (H^+). Укажите тип соединения, образующегося при нагревании цереброновой кислоты (приведите уравнение реакции).

3. Какие циклические соединения образуются при пиролизе следующих солей:

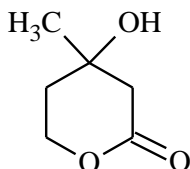


4. Назовите по международной номенклатуре яблочную кислоту

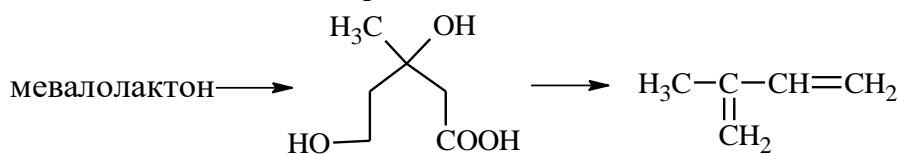


(содержится в яблоках, крыжовнике, барбарисе). Какой продукт образуется при ее нагревании? Укажите механизм превращения S-яблочной кислоты в R-хлорянтарную под действием PCl_5 .

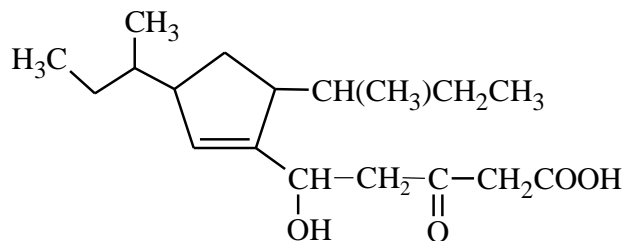
5. Назовите по международной номенклатуре мевалолактон (промежуточное звено при биосинтезе природных веществ изопреноидного строения):



Возможна ли для него стереоизомерия? Укажите, какие процессы необходимы для превращения мевалолактона в изопрен.



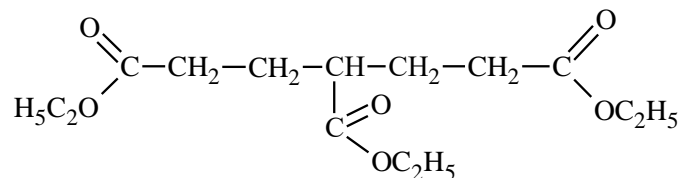
6. Ауксин «б» - стимулятор роста растений:



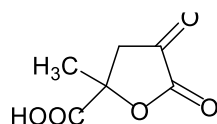
Сколько оптически деятельных изомеров существует для этого соединения? Какая реакция происходит при слабом нагревании (ниже 100°C) ауксина «б», если при этом выделяется газ?

7. Натрийацетоуксусный эфир последовательно обработали бромистым этилом, металлическим натрием, хлористым аллилом, а затем провели кислотное расщепление полученного продукта (укажите условия). Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся соединения.
8. Исходя из ацетоуксусного или малонового эфиров, синтезируйте: а) метилпропилуксусную кислоту; б) димилуксусную кислоту; в) янтарную кислоту; г) метилизоамилкетон; д) ацетилацетон; е) ацетонилацетон; ж) 3,4-диметилгександион-2,5; и) этилянтарную кислоту; к) 1-фенил-4-метилпентандион-1,3; л) этиленкетальметилэтилкетона; м) α -метиллевулиновую кислоту; н) γ -бутиролактон.
9. Из ацетилена и неорганических реагентов получите молочную кислоту (α -оксипропионовую). Приведите примеры селективных реакций по каждой из функциональных групп.

10. Из пропанола-1 и неорганических веществ получите α - и β -бромизомасляные кислоты.
11. Получите 1,3,5-трикарбэтоксипентан (или диэтиловый эфир 4-карбэтоксигептандиовой кислоты), используя малоновый эфир, йодистый метил и неорганические вещества.



12. Напишите схему синтеза N-бромсукцинимиды, исходя из этилена и неорганических реактивов. Приведите примеры его использования в органическом синтезе.
13. Используя сложноэфирную конденсацию и в качестве одного из компонентов диэтилоксалат, получите 3,6-диметилцикло-гександион-1,2.
14. Из этилацетата и неорганических реагентов синтезируйте вещество $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$, содержащее карбоксильную группу, образующее оксим и фенилгидразон, дающее положительную галоформную реакцию и восстанавливаемое в *n*-пентан.
15. На диэтиловый эфир адипиновой кислоты последовательно действовали этилатом натрия, металлическим натрием, йодистым метилом. Часть полученного продукта подвергли кислотному расщеплению, а часть – кетонному расщеплению. Напишите схемы реакций.
16. Почему при алкилировании 1 моля натриймалонного эфира 1 молем йодистого метила, кроме метилмалонного эфира, образуется также диметилмалонный эфир и остается эквивалентное количество неалкилированного малонного эфира?
17. Из ацетоуксусного эфира последовательным действием этилата натрия, *n*-пропилбромида, амида натрия, изопропилбромида, гидроксида бария получили вещество состава $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$. Это вещество дает кристаллические осадки с семикарбазидом, анилином и не реагирует с оксидом серебра. Каково его строение?
18. При длительном стоянии пировиноградная кислота превращается в соединение следующего строения:

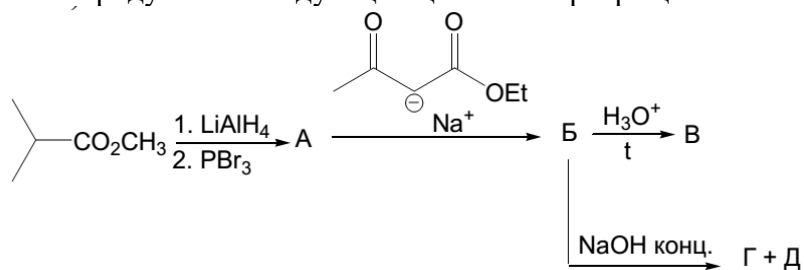


Приведите механизм его образования.

19. Каким образом сказывается добавка краун-эфира (18-краун-6) на соотношение продуктов C- и O-ацилирования натрийацетоуксусного эфира?

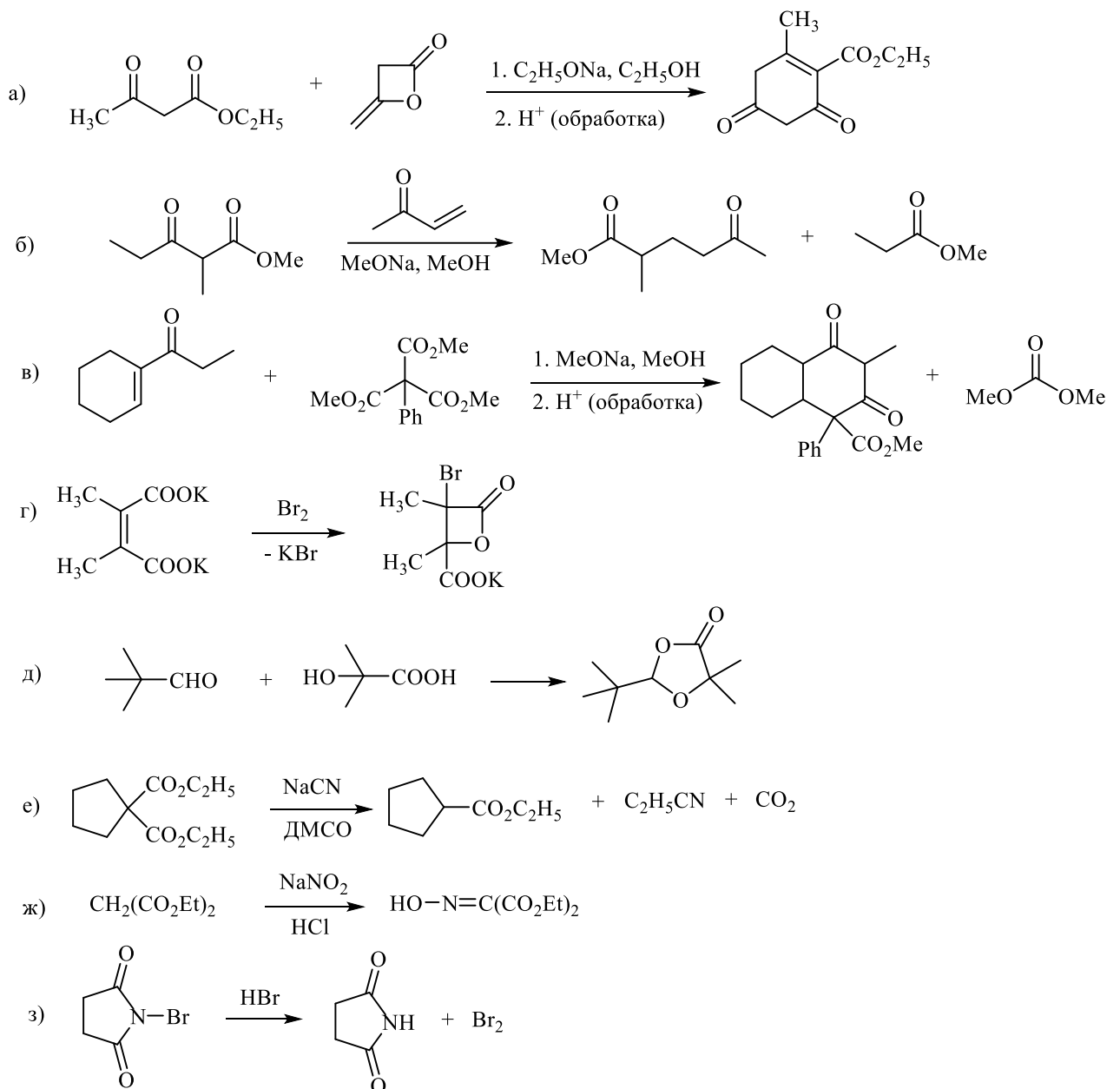
20. Получите метиловый эфир циануксусной кислоты из метанола и любых неорганических реагентов.

22. Укажите строение продуктов в следующих цепочках превращений:



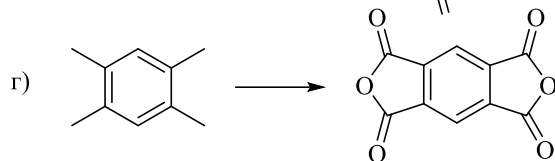
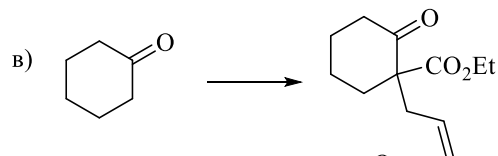
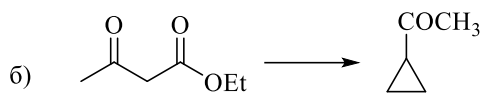
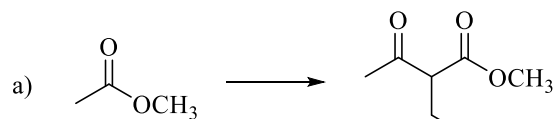
23. В результате окисления кетокислоты **A** состава $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ KMnO_4 в кислой среде при нагревании была получена смесь уксусной, янтарной и малоновой кислот. При восстановлении кетокислоты **A** NaBH_4 получено соединение, которое при нагревании (160°C) образует циклический продукт. Напишите упомянутые в задаче вещества и реакции.

24. Приведите механизмы следующих реакции:



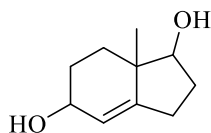
25. При действии на синильную кислоту водного раствора пероксида водорода образуется диамид щавелевой кислоты. Приведите механизм реакции. Каким образом диамид можно превратить в дициан?

26. Каким образом можно осуществить следующие превращения:

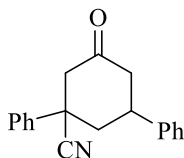


27. Из циклогексанола и любых неорганических реагентов получите *транс*-циклогексан-1,2-дикарбонитрил.

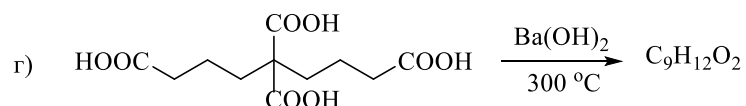
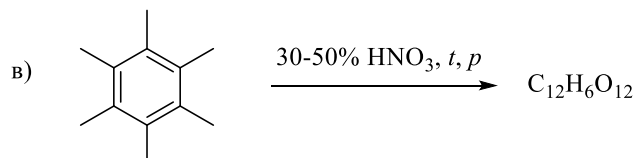
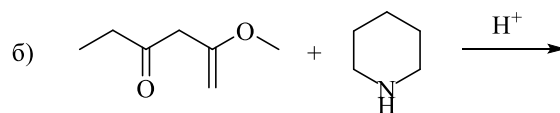
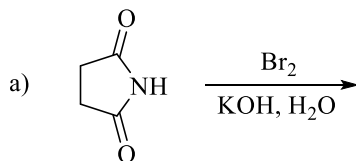
28. Из любых ациклических соединений получите диол следующего строения:



29. Из ацетоуксусного эфира и любых органических соединений, содержащих не более 8 атомов углерода, получите



30. Напишите уравнения реакций:

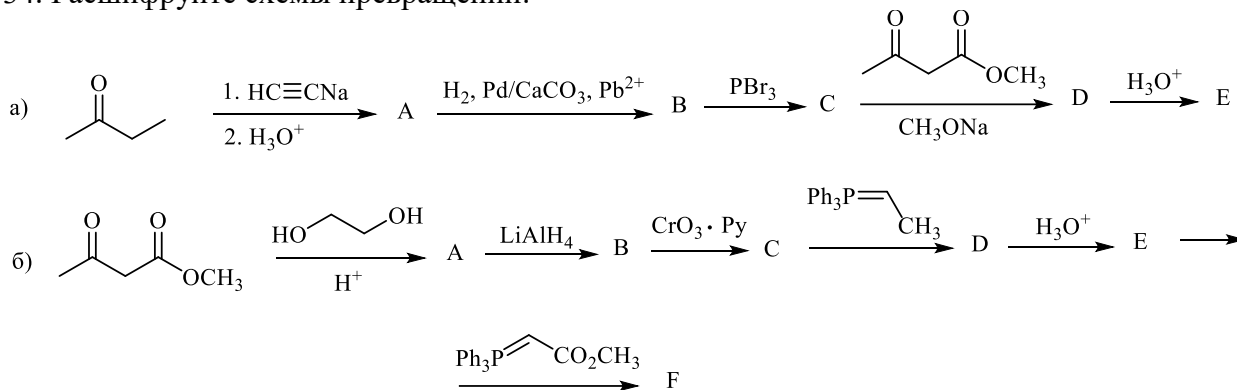


31. Предложите способ получения фенилмалонового эфира.

32. Используя в качестве исходного соединения диэтилмалонат и любые неорганические соединения, получите циклобутан.

33. Каким образом с использованием малонового эфира можно превратить *n*-бромбензойную кислоту в *n*-бромацетофенон.

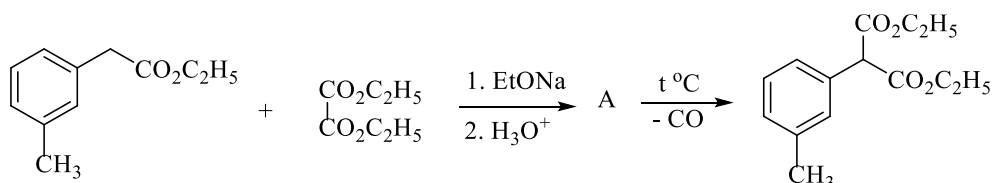
34. Расшифруйте схемы превращений:



35. Получите 3-фенилбутановую кислоту из бензальдегида, малонового эфира и иодметана.

36. Получите лимонную кислоту из неорганических веществ.

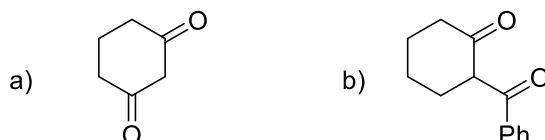
37. Предложите механизмы обеих стадий образования *m*-толилмалонového эфира.



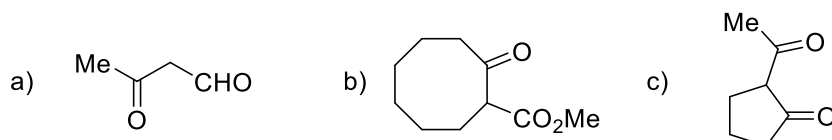
38. Получите циклопентан-1,1-дикарбоновую кислоту и получите на ее основе: а) 1,1-диметилциклопентан; б) метилциклопентан; в) циклопентан.

39. Приведите формулы следующих соединений: а) пируваткалия; б) диэтиловый эфир мезоксалевой кислоты; в) диэтилмалонový эфир; г) 2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая кислота; д) γ -валеролактон; е) изопропилсалицилат; ж) моноадфталевая кислота.

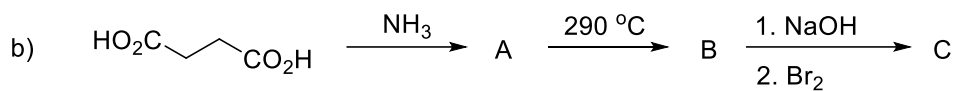
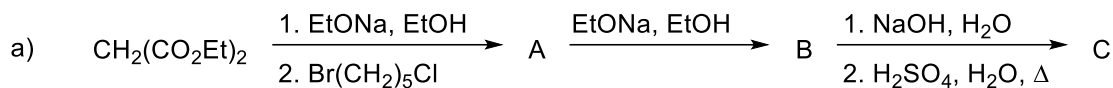
40. Какие исходные вещества необходимо взять, чтобы получить в результате конденсации Кляйзена следующие соединения:



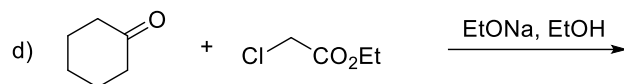
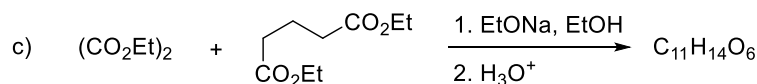
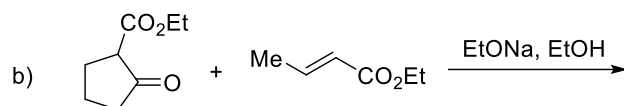
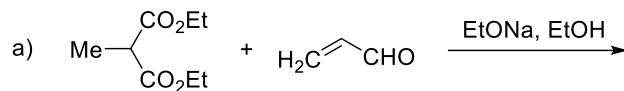
41. С помощью конденсаций Кляйзена или Дикмана получите:



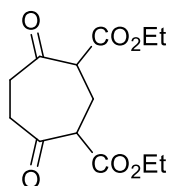
42. Расшифруйте схемы превращений:



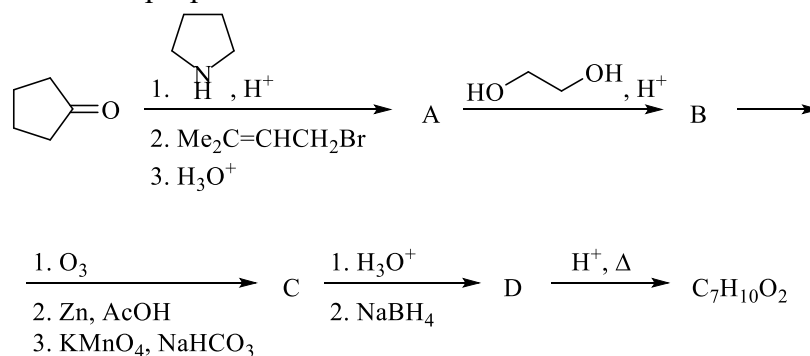
43. Напишите продукты реакций:



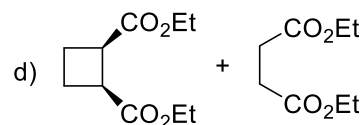
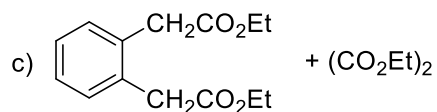
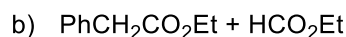
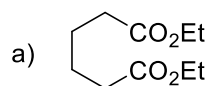
44. Предложите способ синтеза следующего соединения:



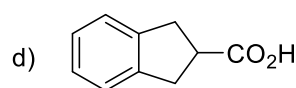
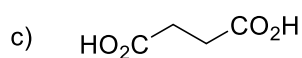
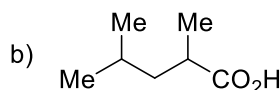
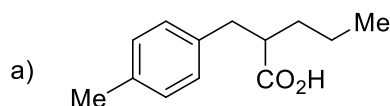
45. Расшифруйте схемы превращений:



46. Какие продукты следует ожидать при обработке следующих соединений этилатом натрия в этаноле с последующим подкислением:

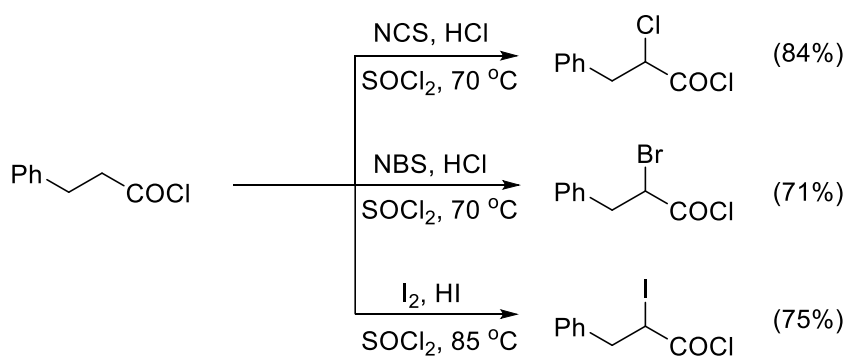


47. С использованием малонового эфира и любых необходимых реагентов получите следующие соединения:



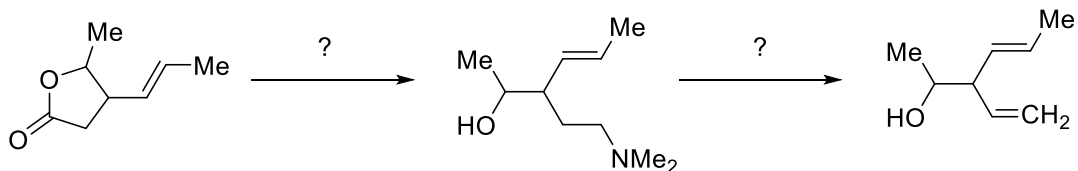
48. При попытке получения галогенангидридов из 1,4- и 1,5-дикарбоновых кислот под действием SOCl_2 или PBr_3 образуются соответствующие циклические ангидриды. Приведите механизм их образования.

49. В реакции Гелля-Фольгарда-Зелинского образуются α -бромкарбоновые кислоты. Однако в модифицированном методе ацилхлориды могут быть также превращены в α -хлор- и α -бромацилхлориды под действием NCS или NBS соответственно. Реакция с иодом приводит к 2-иодацилхлоридам (SOCl_2 используется как растворитель для сохранения функциональной группы хлорангидрида). Предложите механизмы этих процессов.

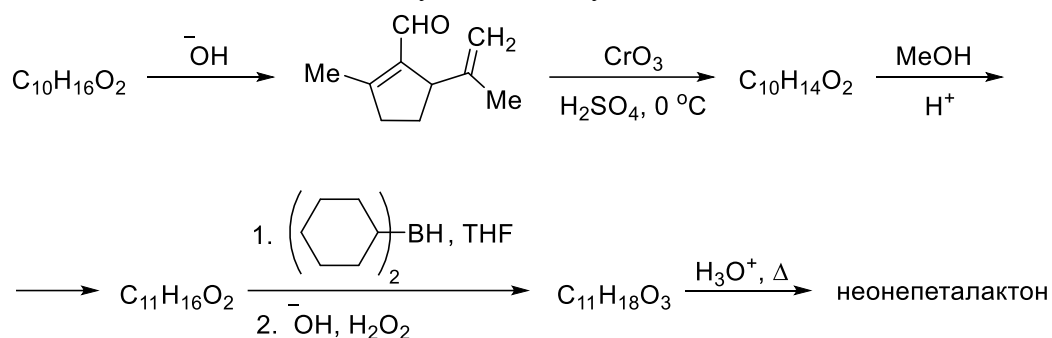


50. При попытке окисления 1,4-бутандиола до бутандиовой кислоты под действием CrO_3 в значительном количестве получается γ -бутиролактон. Приведите механизм его образования.

51. Предложите реагенты для осуществления следующих превращений:

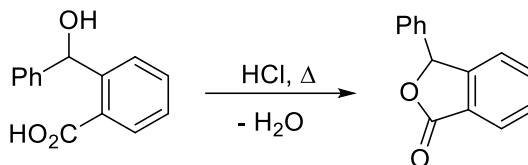


52. Неонепеталактон может быть получен по следующей схеме:

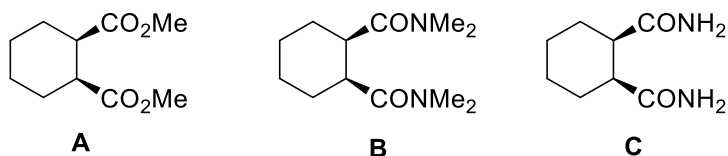


Расшифруйте структуры промежуточных, исходного и конечного соединений.

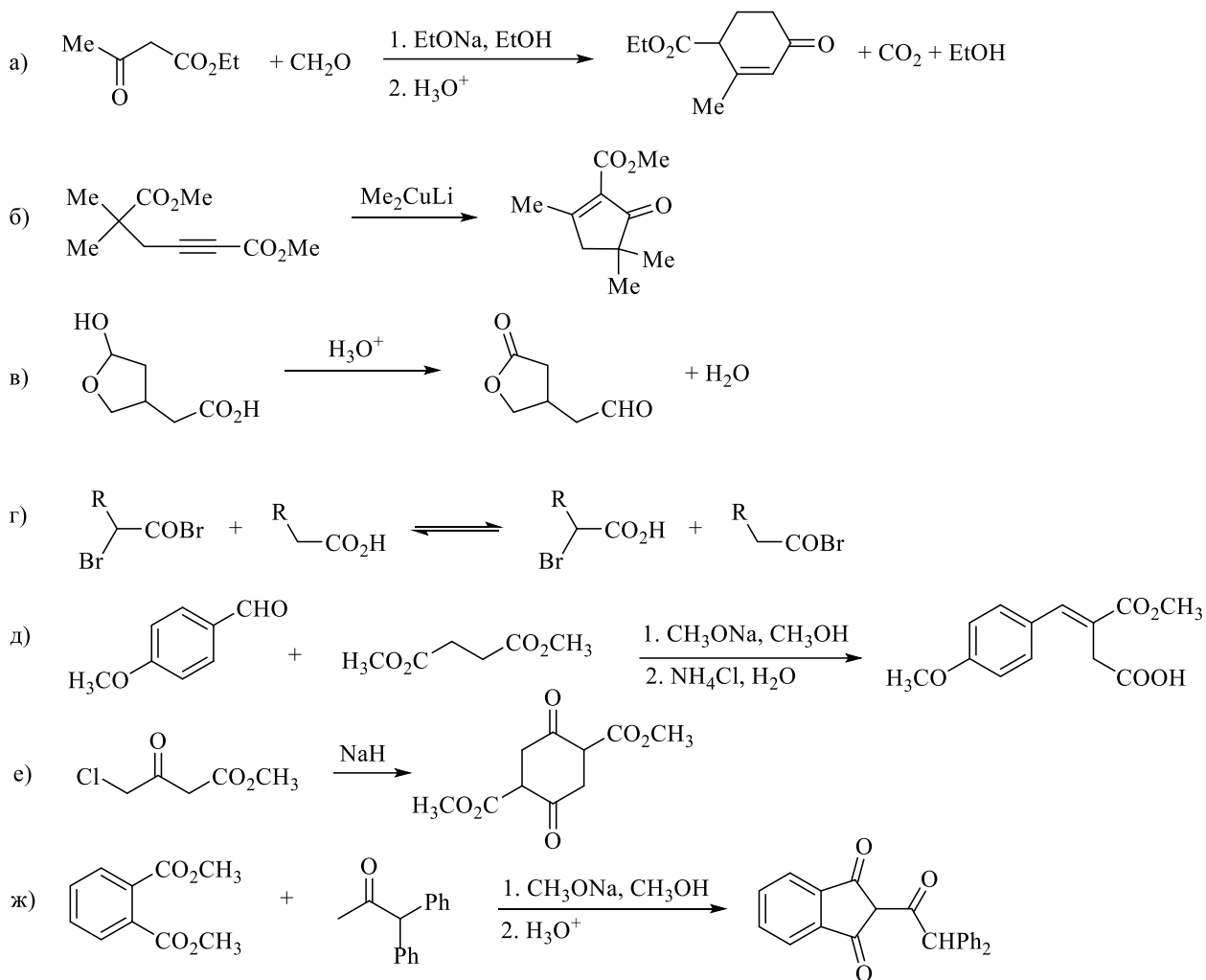
53. Для приведенной реакции можно предложить два возможных механизма. Предложите эксперимент с использованием изотопных меток, позволяющий различить эти два механизма.



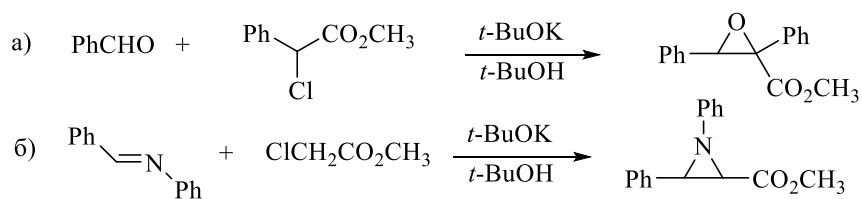
54. Соединения **A** и **B** под действием сильных оснований подвергаются *цис-транс*-изомеризации, а соединение **C** – нет. Объясните данное различие в реакционной способности.



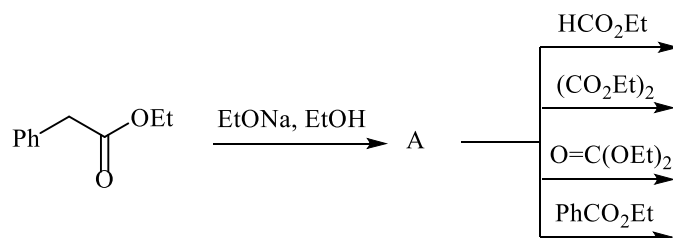
55. Напишите механизмы следующих превращений:



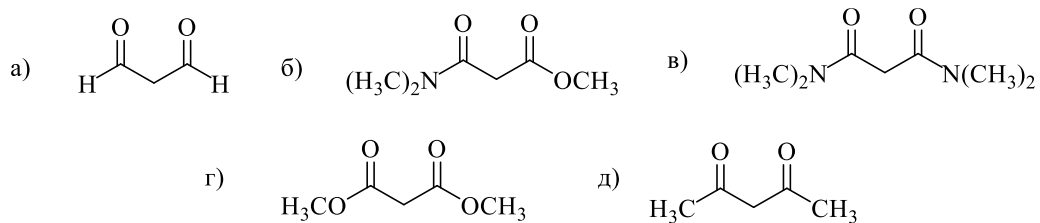
56. Представленные ниже реакции являются примерами конденсации Дарзана. Приведите их механизм.



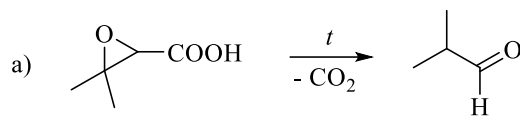
57. Напишите сложноэфирные конденсации Кляйзена с участием этилового эфира фенилуксусной кислоты:



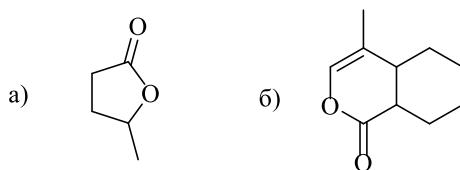
58. Расположите соединения в порядке увеличения содержания енольной формы:



59. Предложите механизмы следующих реакций:



60. . Какие продукты образуются при щелочном гидролизе следующих лактонов:



61. Приведите механизмы следующих реакции:

