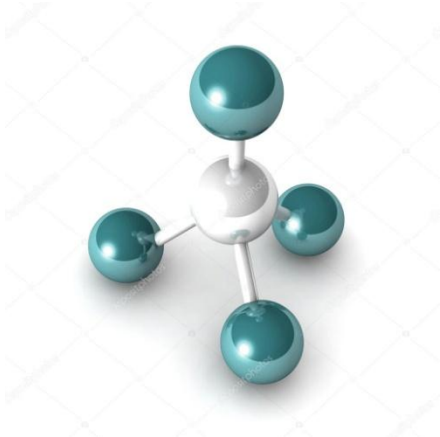
СЕМИНАР

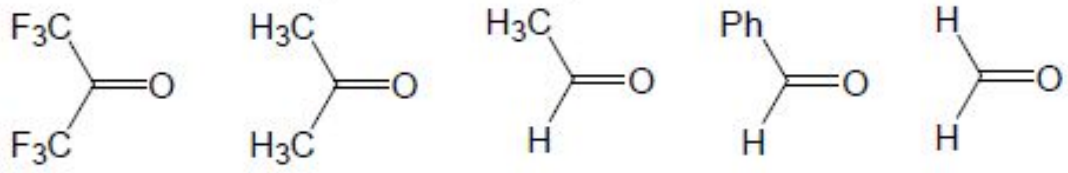
по теме «Альдегиды. Кетоны.»

Лектор: старший преподаватель
Оренбургского государственного университета,
канд. хим. наук
Строганова Елена Алексеевна



Задания

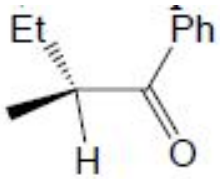
1 Укажите порядок возрастания устойчивости гидратов кар-бонильных соединений (гем-диолов) и дайте пояснения.



2 С помощью каких простых химических реакций можно различить следующие пары соединений (напишите уравнения реакций, укажите, какие наблюдаемые визуально изменения будут происходить):

а) бензальдегид и фенол; б) ацетон и пропаналь; в) акролеин и бутаналь; г) бутаналь и бутанон-2.

3 Объясните, почему кетон, структура которого приведена ниже, претерпевает рацемизацию в присутствии кислоты?



4 Напишите уравнения реакций и назовите все органические продукты, образующиеся при взаимодействии фенилацетальдегида со следующими реагентами (со всеми ли реагентами он будет реа-гировать?):

а) реактив Толленса;

б) CrO_3/H_2SO_4;

в) холодн. разбавл. $KMnO_4$;

г) $KMnO_4$, H^+, нагревание;

д) H_2, Ni, 1 атм., 30 °C;

е) $LiAlH_4$;

ж) $NaBH_4$;

з) C_6H_5MgBr, затем H_2O;

и) изопропилмагнийхлорид, затем H_2O;

к) $NaHSO_3$;

л) CN^-, H^+;

м) гидроксиламин;

н) фенилгидразин;

о) 2,4-динитрофенилгидразин;

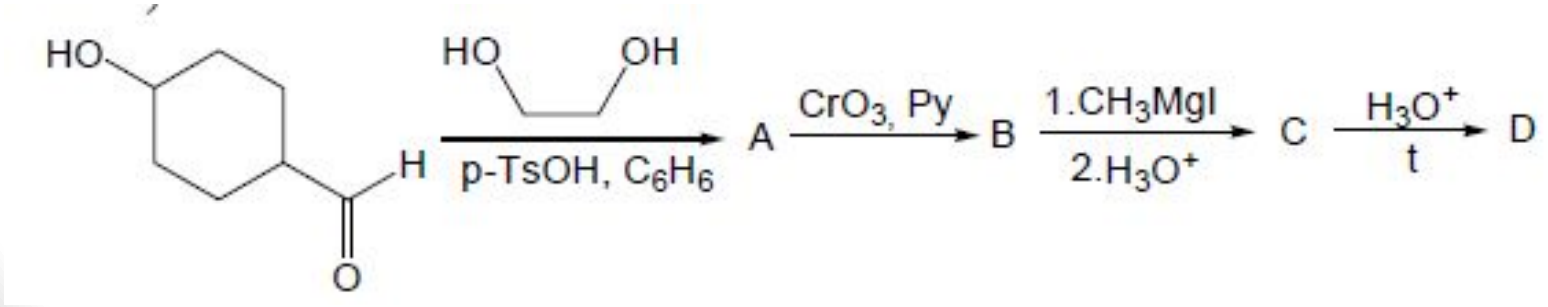
п) семикарбазид;

р) EtOH/HCl (газ).

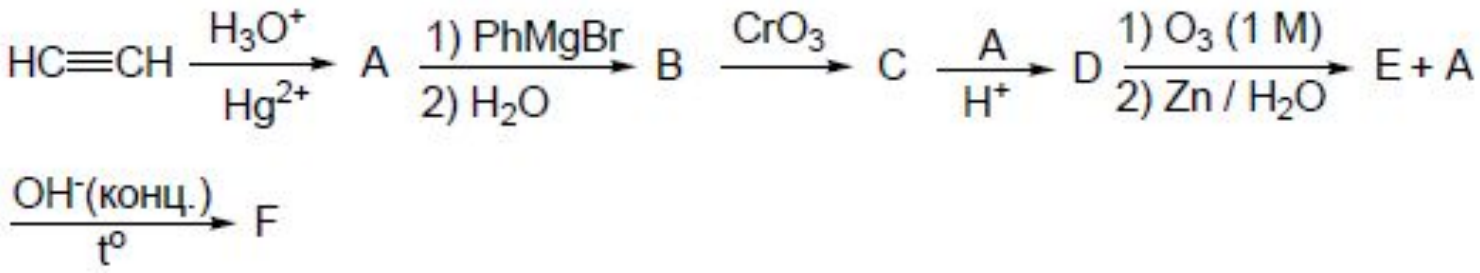
5 Винилалкиловые эфиры RCH=CHOR' очень легко гидролизуются разбавленными водными растворами кислот с образованием спирта R'OH и альдегида RCH_2CHO. Гидролиз в $H_2{}^{18}O$ дает спирт R'OH, не содержащий ^{18}O. Укажите все стадии наиболее вероятного механизма гидролиза.

6 Решить цепочки

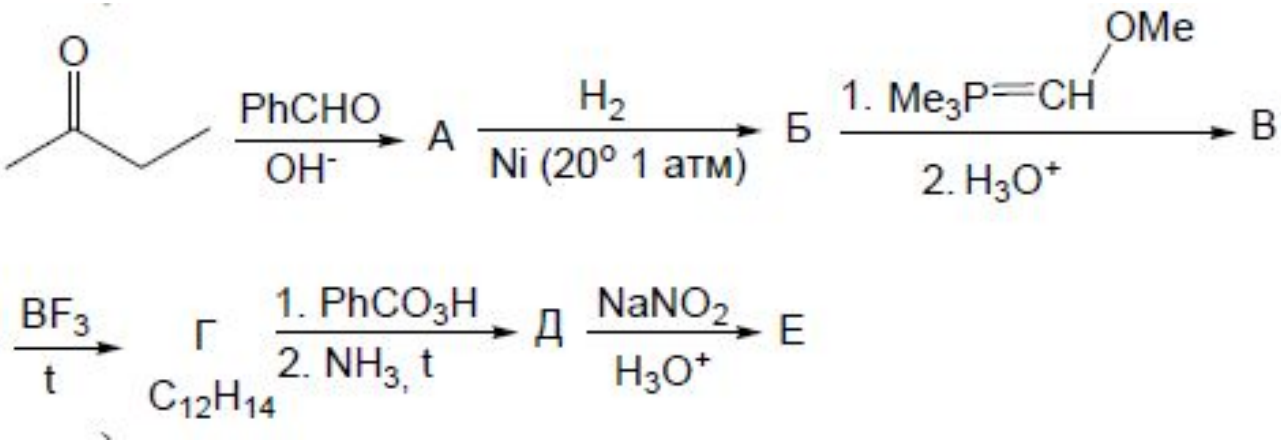
а)



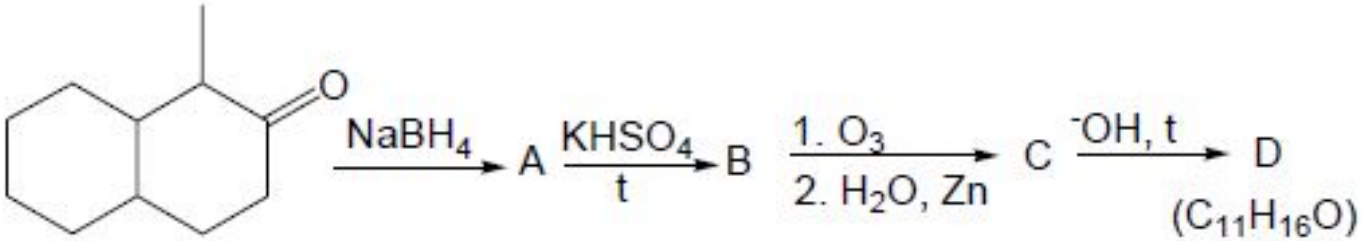
б)

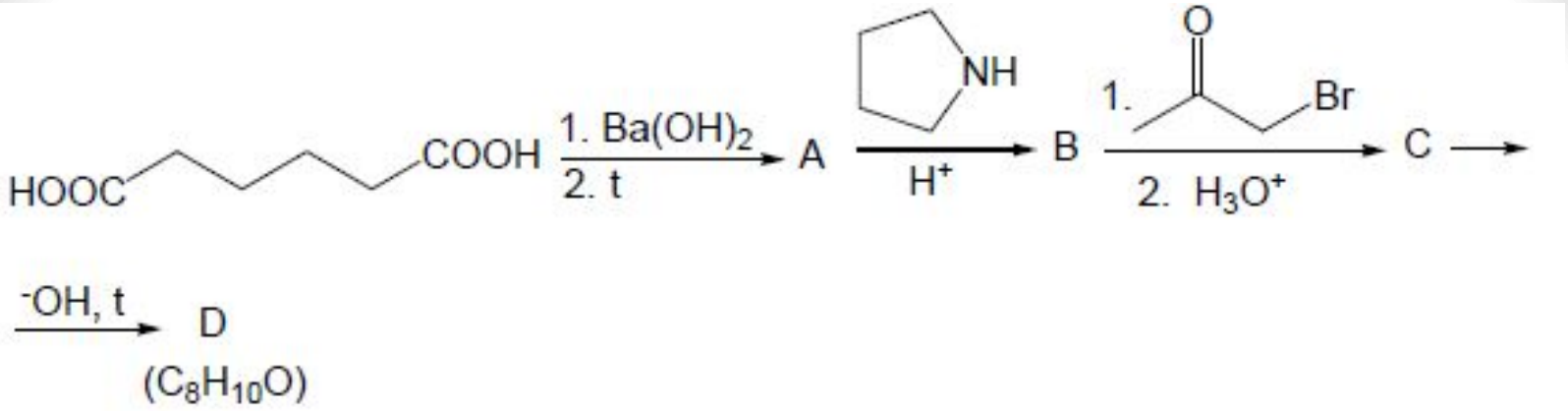

HC≡CH
H3O+
Hg2+
A
1) PhMgBr
2) H2O
B
CrO3
C
A
H+
D
1) O3 (1 M)
2) Zn / H2O
E + A
OH-(конц.)
t°
F

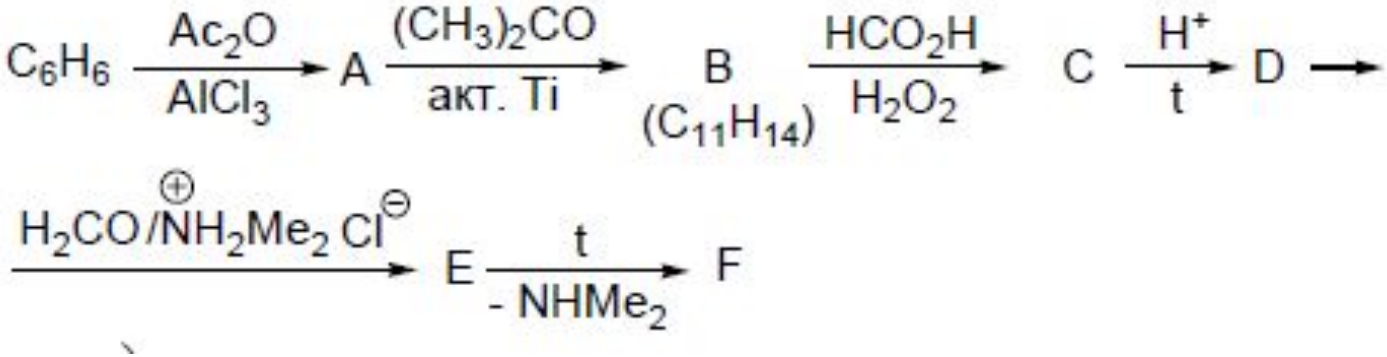
в)

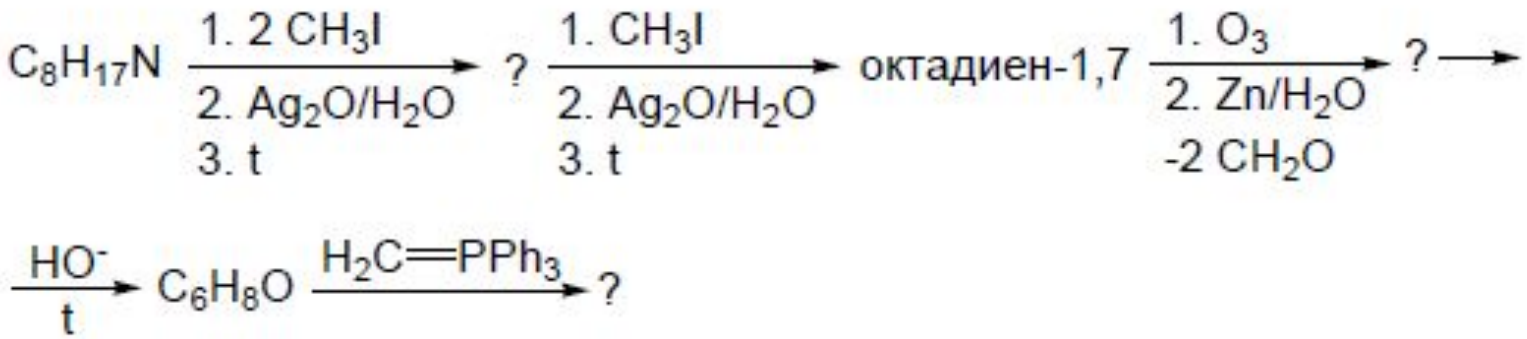

O
PhCHO
OH-
A
H2
Ni (20° 1 атм)
Б
OMe
1. Me3P=CH
2. H3O+
В
BF3
t
Г
C12H14
1. PhCO3H
2. NH3, t
Д
NaNO2
H3O+
Е

г)

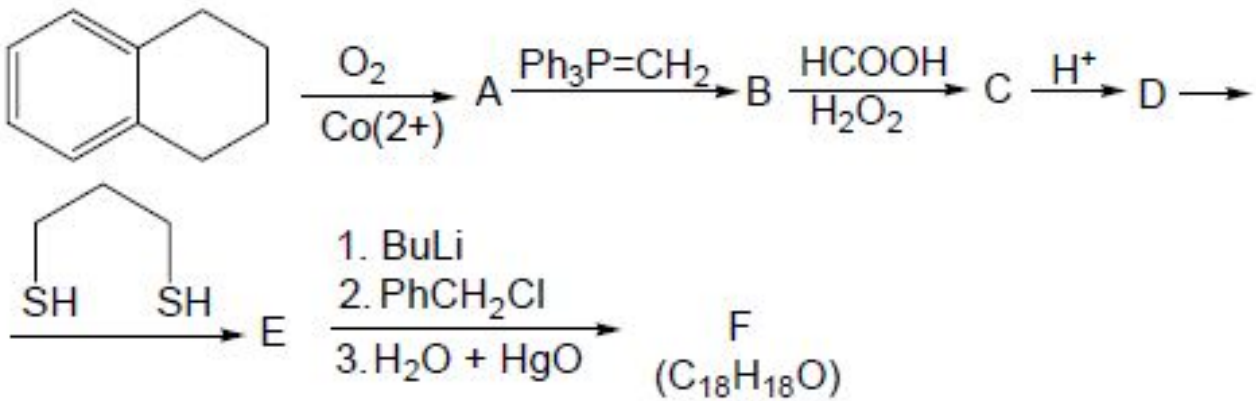

O
NaBH4
A
KHSO4
t
B
1. O3
2. H2O, Zn
C
-OH, t
D
(C11H16O)

д) 
HOOC
COOH
1. Ba(OH)2
2. t
A
NH
H+
B
1.
O
Br
2. H3O+
C
-OH, t
D
(C8H10O)

е) 
C6H6
Ac2O
AlCl3
A
(CH3)2CO
акт. Ti
B
(C11H14)
HCO2H
H2O2
C
H+
t
D
H2CO/NH2Me2 Cl
E
t
- NHMe2
F

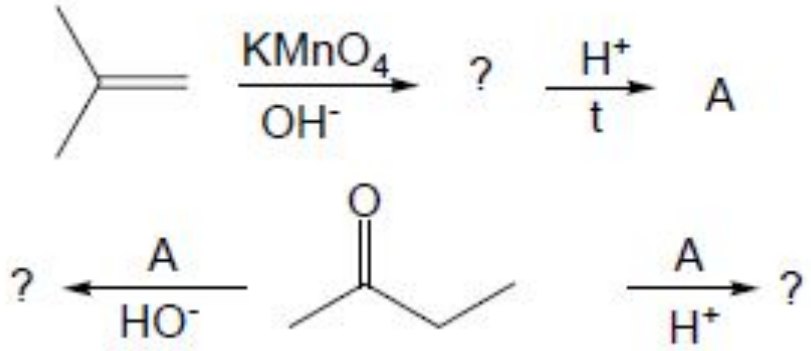
ж) 
C8H17N
1. 2 CH3I
2. Ag2O/H2O
3. t
?
1. CH3I
2. Ag2O/H2O
3. t
октадиен-1,7
1. O3
2. Zn/H2O
-2 CH2O
?
HO-
t
C6H8O
H2C=PPh3
?

3)

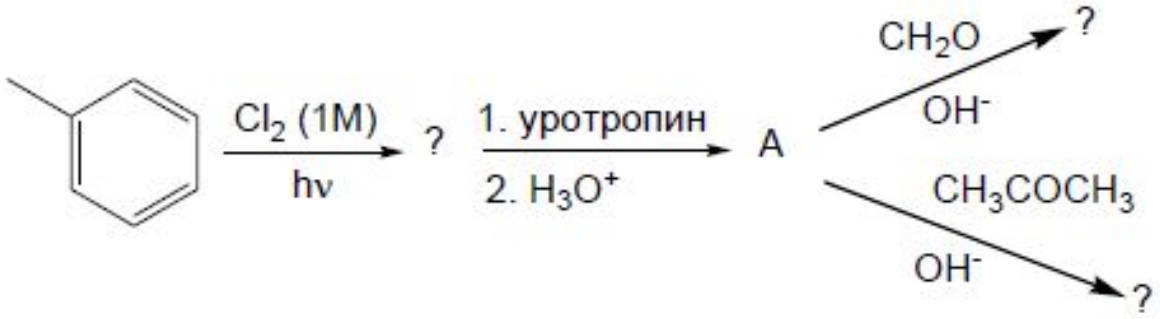


7 Установить структуру соединения А и продуктов его дальнейших превращения.

а)

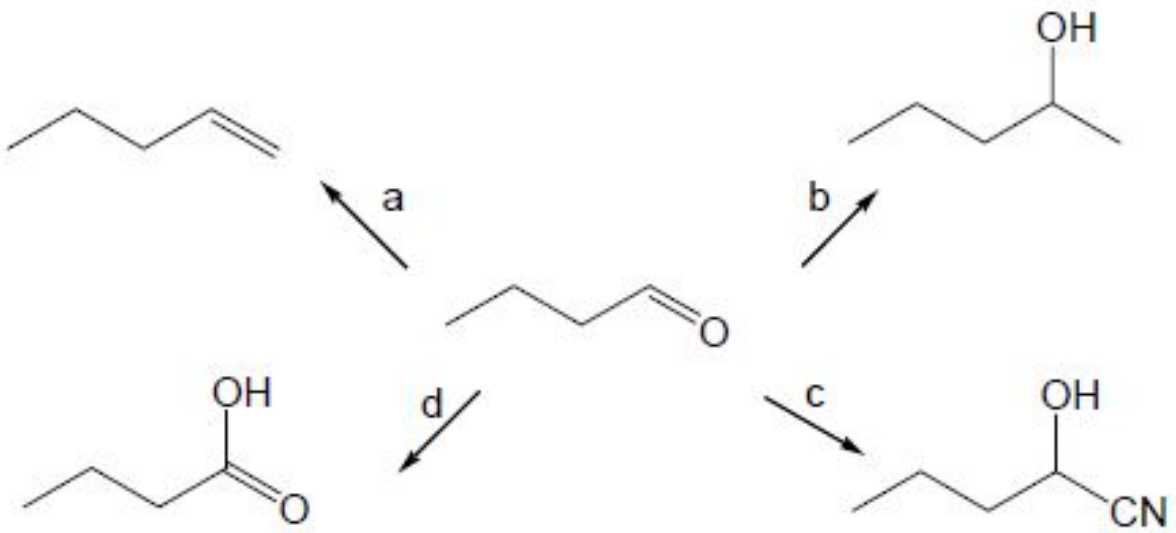


б)

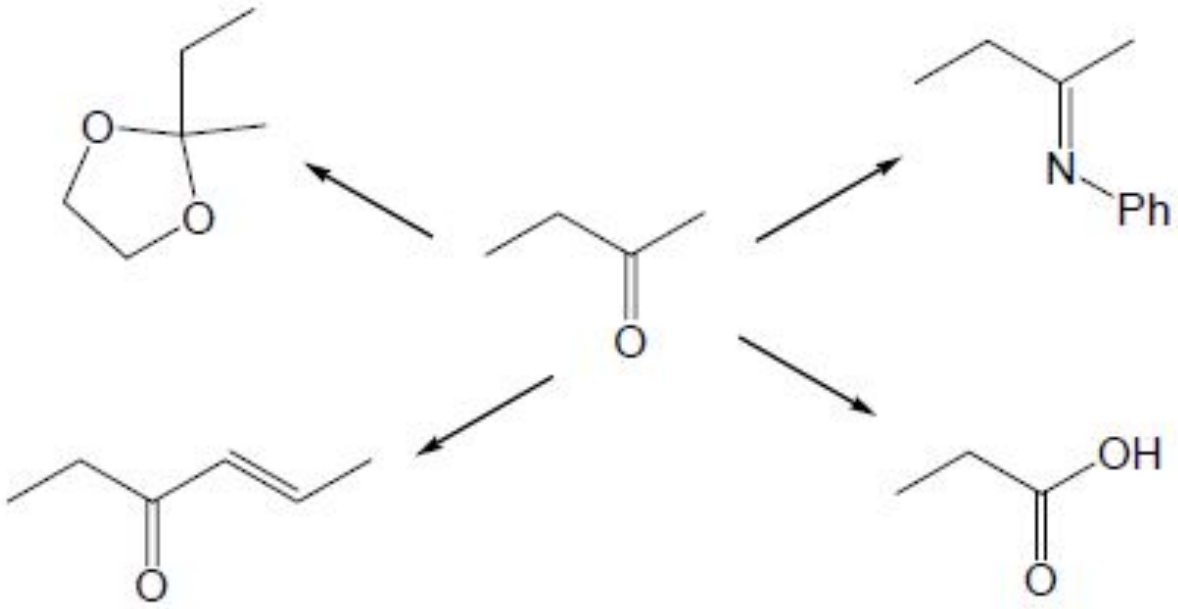


8. Напишите уравнения превращений, указывая реагенты и условия. Приведите механизмы реакций.

а)

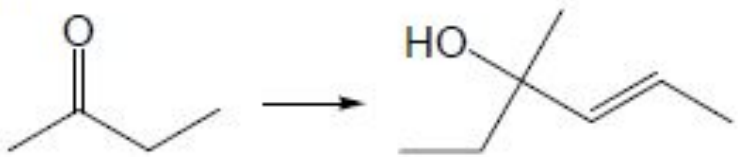


б)



9. Укажите, каким образом можно осуществить следующие превращения:

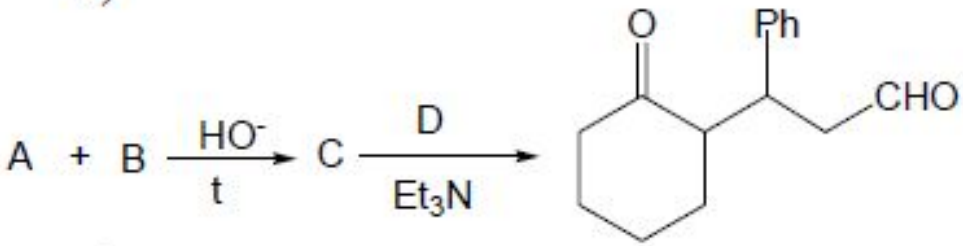
а)



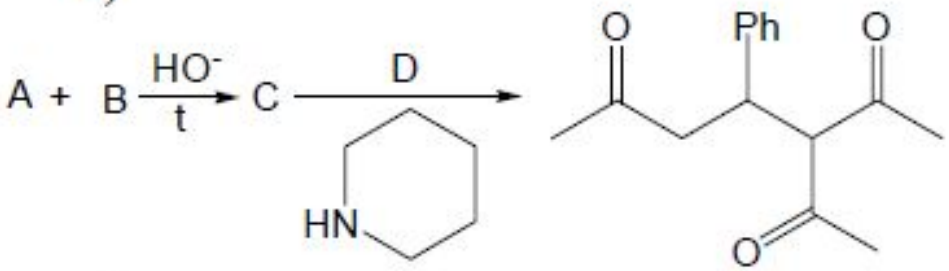
б)

10. Имея в виду, что **A**, **B** и **D** – карбонильные соединения, определите строение **C**. Восстановите всю цепочку превращений. Опишите механизм второй стадии схемы.

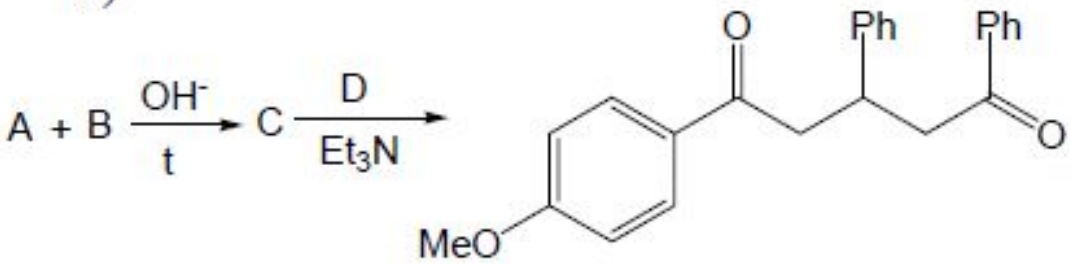
а)



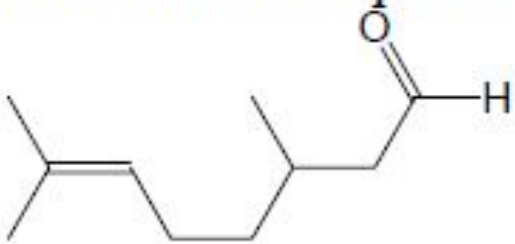
б)

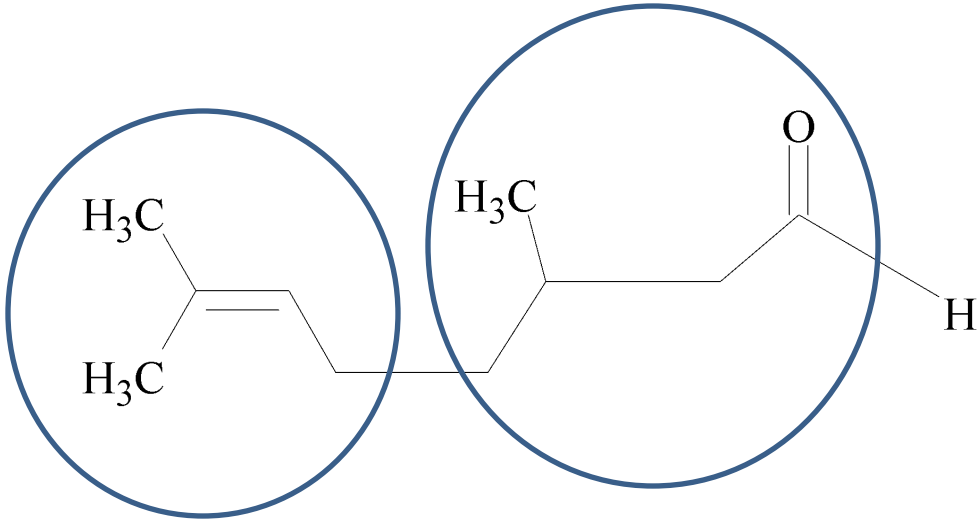


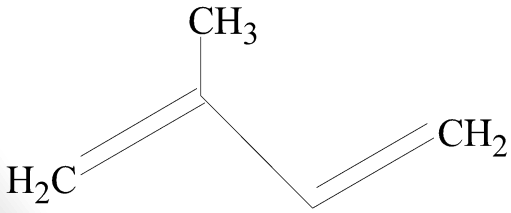
в)

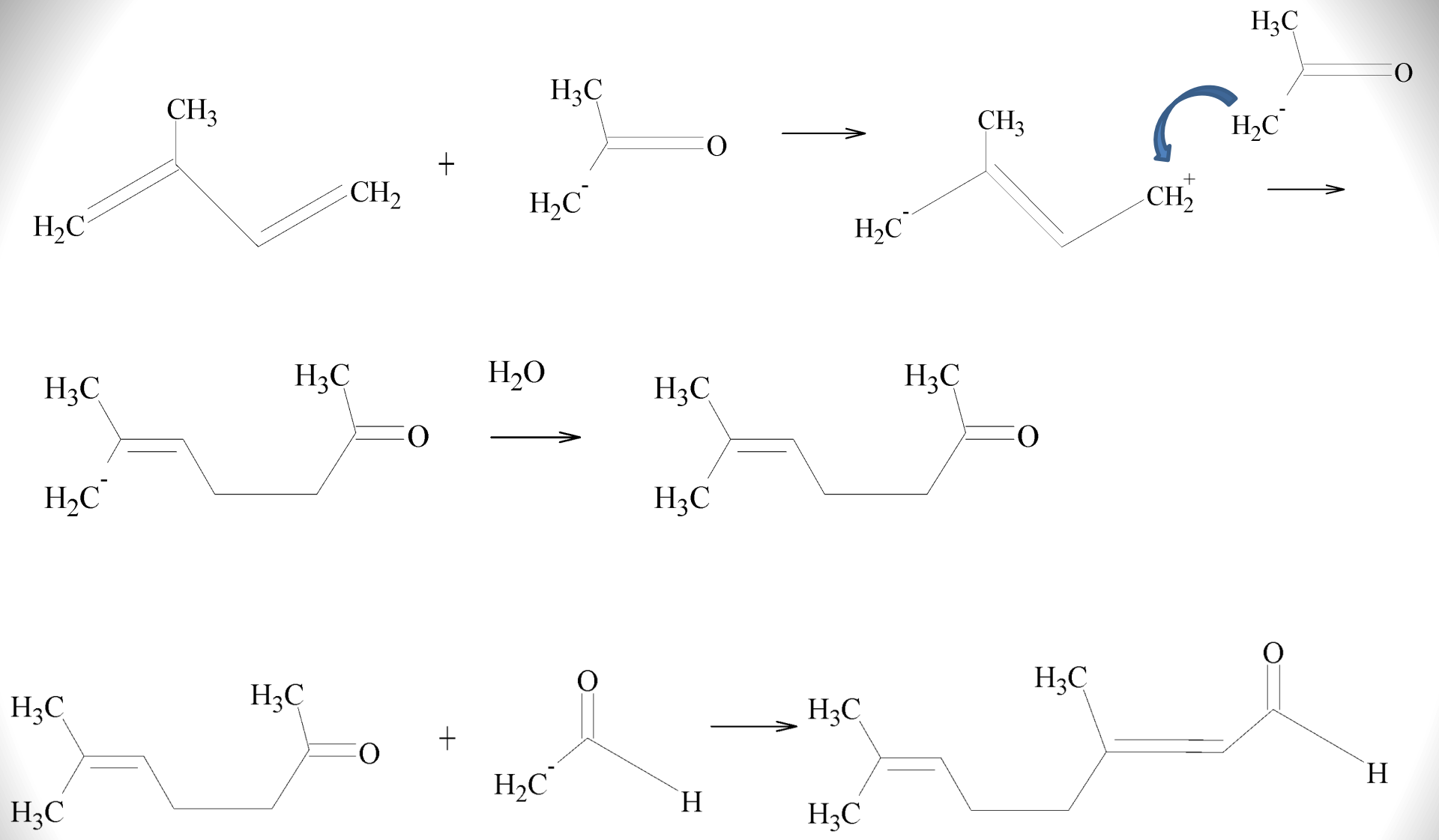


11. Предложите метод синтеза цитронеллаля (структура представлена ниже) с использованием изопрена.



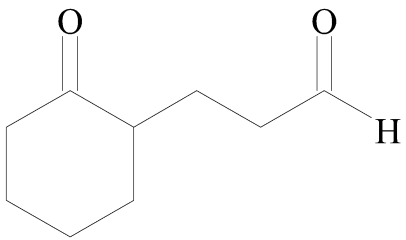





CH3
CH2
H2C
+
H3C
O
H2C-
H3C
O
H2C-
CH3
H2C-
CH2+
H3C
H3C
O
H2C-
H2O
H3C
H3C
O
H3C
H3C
H3C
H3C
O
+
O
H2C-
H
H3C
H3C
O
H3C
H3C
H

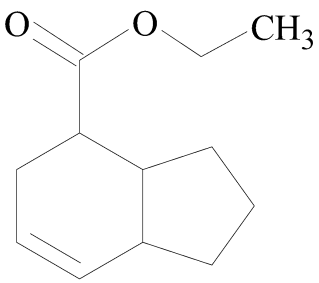
12. Осуществить ретросинтез

а)



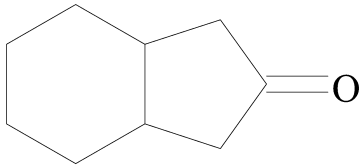
Исходя из циклогексанона и акролеина

б)



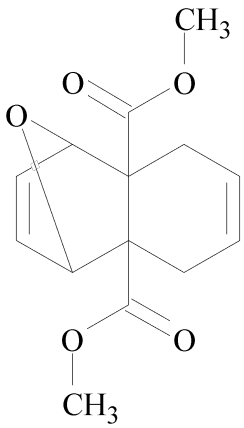
Исходя из трифенилфосфина, этилбромацетата, циклогексена,аллилбромида (использовать внутримолекулярную циклизацию Дильса-Альдера

в)



Исходя из ацетона и пирролидина

г)



Исходя из фурана, ацетилена, формальдегида, бутадиена-1,3

д) Исходя из ацетофенона, акролеина и других необходимых реагентов, получить 5-оксо-5-фенилпентаналь. При последующей обработке 5-оксо-5-фенилпентаналя концентрированным раствором KOH при нагревании выделено соединение с брутто-формулой $C_{11}H_{14}O_{3.}$ Установить структуру и механизм образования $C_{11}H_{14}O_{3.}$