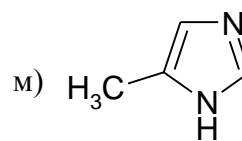
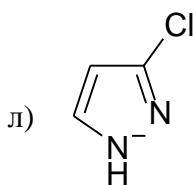
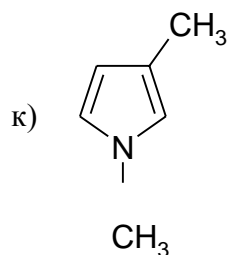
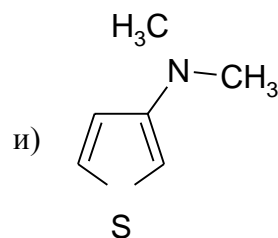
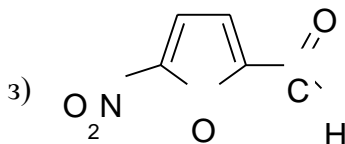
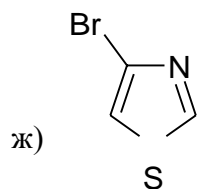
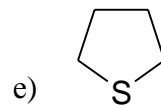
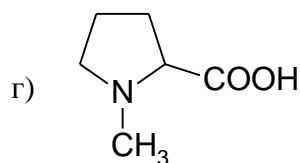
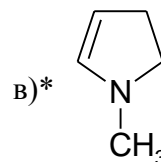
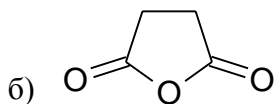
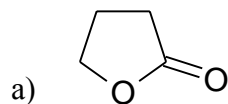


Практическое занятие № 25

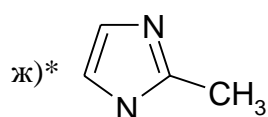
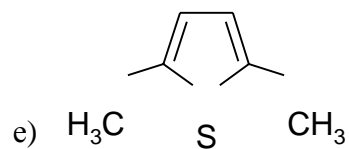
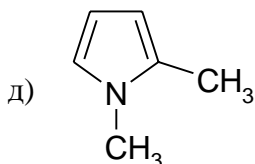
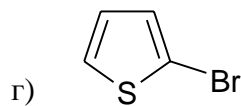
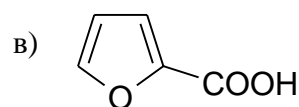
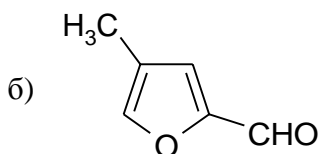
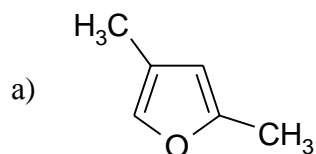
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Пятичленные гетероциклы

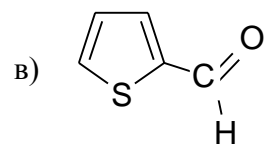
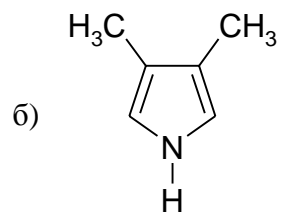
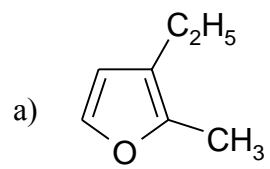
602. Назовите следующие соединения:



603. Назовите следующие гетероциклические соединения:



604. Назовите следующие гетероциклические соединения:



б)* 3,4-дигидро-2H-пиррол;

618. Какие дикарбонильные соединения надо использовать, чтобы при их гетероциклизации получить:

а) 3,5-диметилтиофен; б) 2,3,5-трифенилтиофен?

619. Предложите путь получения 3-метилпиррола из метилантарной кислоты.

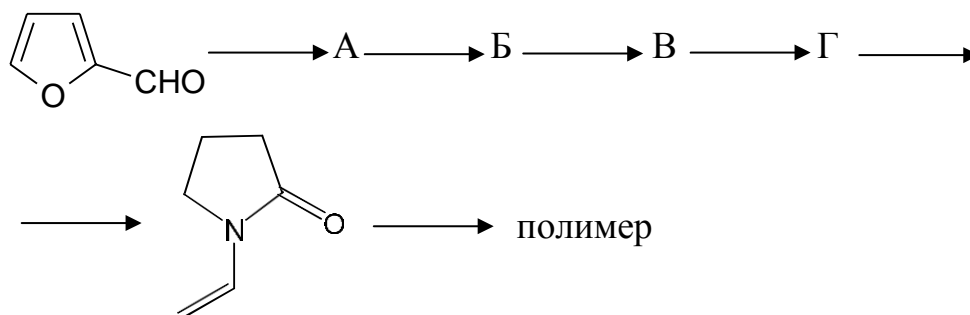
620. Какие гетероциклические соединения можно получить при нагревании

а) сахарной кислоты; б) ее аммонийной соли?

621. Предложите схему образования 2,5-диметилпиррола по реакции Паалы–Кнорра.

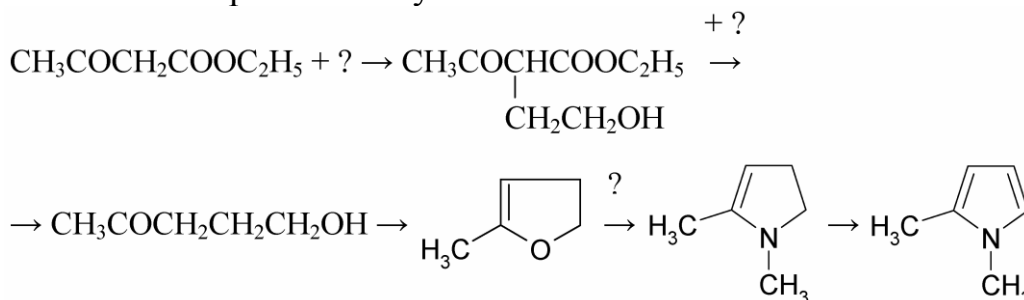
622. Предложите пример синтеза производного пиррола по реакции Кнорра.

623. * Назовите промежуточные продукты в синтезе поли-N-винилпирролидона (синтетического заменителя плазмы крови):



624. Как с помощью реакции Юрьева получить 2-метилтиофен, α -метилпиррол, 1-фенил-2-метилпиррол?

625. Укажите реагенты и условия синтеза:



626. Какие вещества образуются при взаимодействии в условиях реакции Юрьева:

а) α -метилтиофена и метиламина;
 б) 2,5-диметилпиррола и сероводорода?

Напишите соответствующие уравнения реакций.

627. Какие вещества образуются при взаимодействии в условиях реакции Юрьева:

а) α -метилпиррола и воды;
 б) β -метилфурана и этиламина?

Напишите соответствующие уравнения реакций.

628. Как из Ca^{14}C_2 получить меченый 1-фенил-3,4- ^{14}C -пиррол?

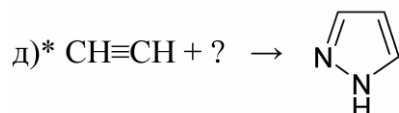
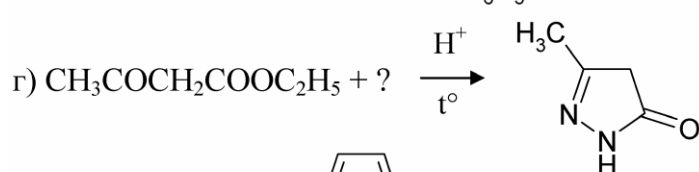
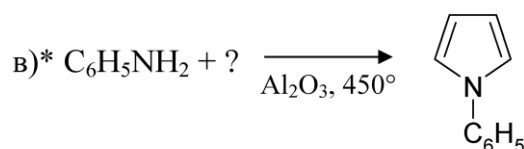
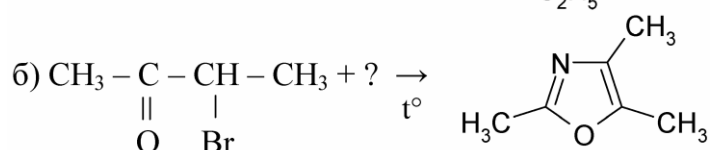
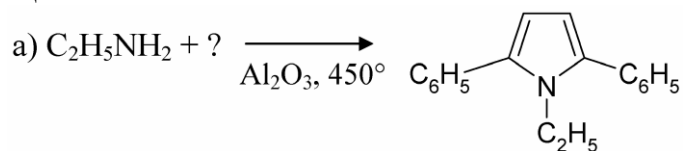
629. Напишите уравнения реакций получения гетероциклов, которые образуются при действии на диацетилен ($\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$):

а) аммиака (в присутствии CuCl);

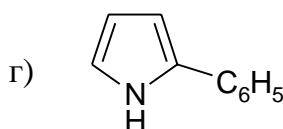
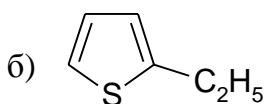
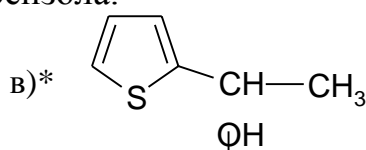
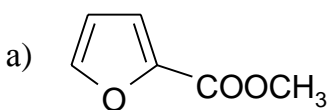
б) сероводорода (в присутствии этилата натрия).

Назовите полученные гетероциклы.

630. Проставьте недостающие реагенты и назовите конечные продукты реакций:



631. Предложите путь синтеза следующих веществ, исходя из соединений с открытой цепью и производных бензола:



632. Сравните основность пиррола и пирролидина. Дайте объяснение различию свойств.

633. Сравните на примере галогенирования (например, иодирования) реакционную способность ядра пиррола, тиофена.

634. Перечислите реакции, характеризующие ароматические свойства тиофена.

635. Как влияют электронодонорные и электроноакцепторные замести-

тели на реакционную способность пятичленных гетероциклов в реакциях с

электрофильными реагентами? Сравните реакционную способность фурана, 2-метилфурана и фурфурола.

636. Какой из предложенных гетероциклов наиболее легко вступает в реакции с электрофильными реагентами:

- а) пиррол;
- б) 2-нитропиррол;
- в) α-метилпиррол;
- г) 2-пирролкарбоновая кислота?

Укажите схематично в какое положение пойдет электрофил в каждом случае.

637. Почему для сульфирования фурана используется пиридинсульфотриоксид? Каково строение этого реагента? Напишите уравнение реакции сульфирования 2-метилфурана. Рассмотрите механизм действия электрофильных агентов на соединения типа фурана.

638. Напишите уравнения реакций пиррола со следующими веществами:

- а) соляная кислота;
- б) амид натрия;
- в) металлический натрий;
- г) иодидэтилмагния.

639. Напишите уравнения реакций гидрирования:

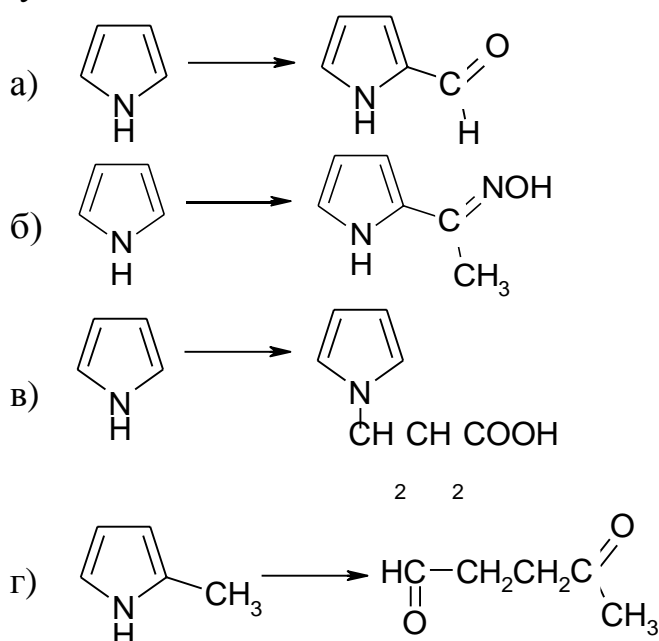
- а) фурана;
- б) 2-этилфурана;
- в) тиофена;
- г) α, α¹-диметилтиофена;
- д) 2,3-диметилпиррола.

Назовите образующиеся продукты.

640. Напишите уравнения реакций, происходящих при пропускании над нагретой окисью алюминия, следующих веществ:

- а) α-метилфурана с метиламином;
- б) тиофена с этиламином;
- в) α-метилпиррола с сероводородом.

641. Действием каких реагентов и в каких условиях можно провести следующие синтезы:



642. * Предложите путь синтеза 2-этилфурана из фурана.

643. Укажите, в какое положение идет электрофильное замещение для следующих гетероциклов:

а) фуран; б) тиофен; в)* 1-фенилпиррол?

644. Почему пиррол в отличие от пиридина не обладает основными свойствами?

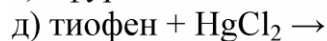
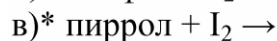
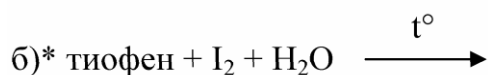
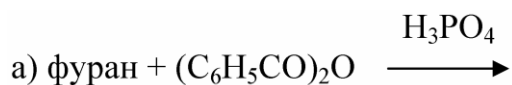
645. Какие вещества образуются при конденсации фурфурола с:

а) пропионовым альдегидом;

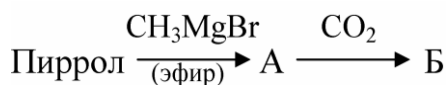
б) ангидридом уксусной кислоты (в присутствии ацетата калия)?

Напишите уравнения данных реакций и назовите полученные соединения.

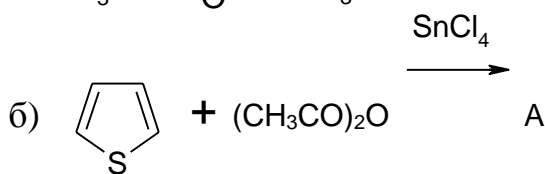
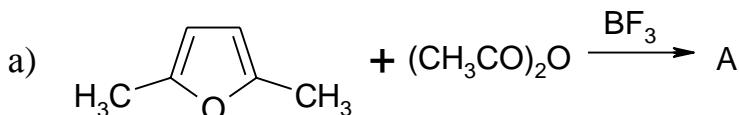
646. Напишите уравнения реакций и назовите получающиеся вещества:



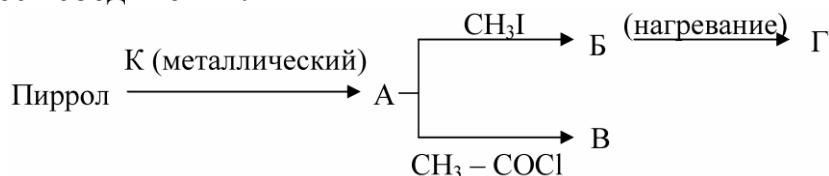
647. Осуществите следующие превращения и назовите все образующиеся соединения:



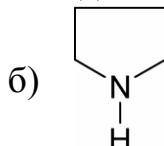
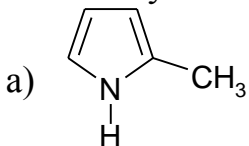
648. Осуществите следующие превращения и назовите все образующиеся соединения:



649. Осуществите следующие превращения и назовите все образующиеся соединения:



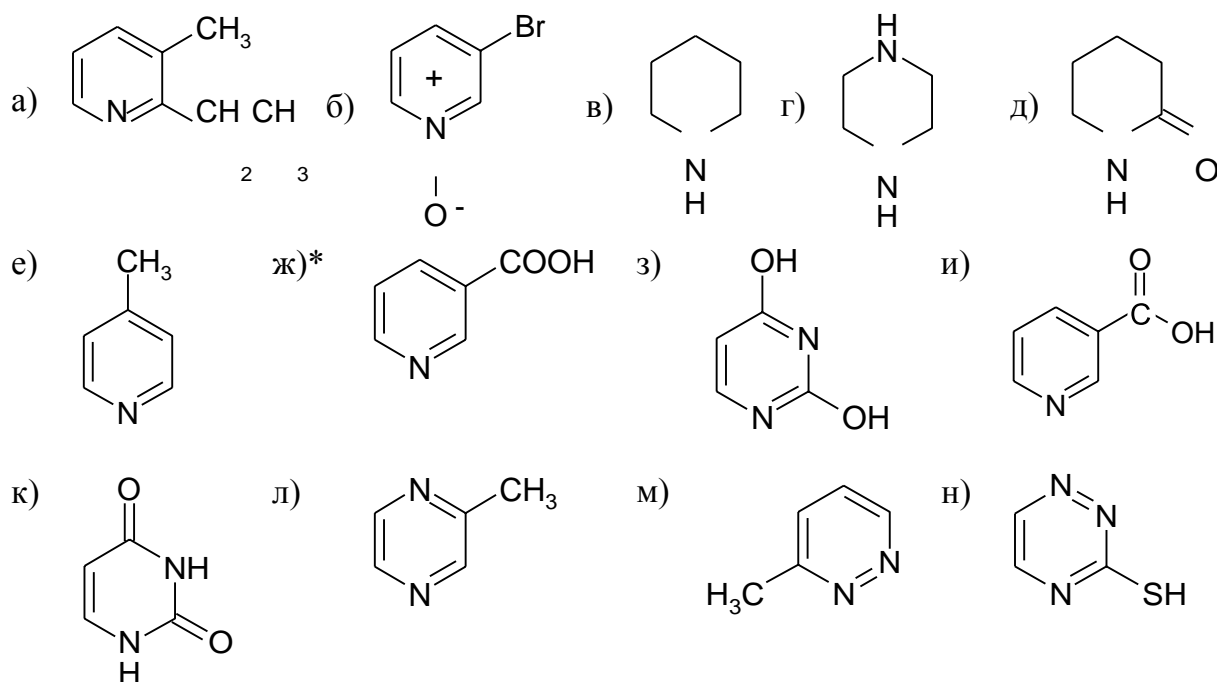
650. Получите из фурана следующие соединения:



Назовите эти продукты.

4.1. Шестичленные гетероциклы

651. Назовите следующие соединения:



652. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) 2-оксипиридин; в) 3-нитропиридин;
б) 2-метил-5-винилпиридин; г) α -аминопиридин.

653. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) γ -метилпиридин; г)* 3-(1-метилпирролидил-2)-пиридин;
б) 5-винил-2-метилпиридин; д) 2-аминопиридин.
в) 2-метилпиридина;

654. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) 2-амино-5-хлорпиридин; в) 2-метилпиримидин;
б) 2,4-дигидропиримидин; г) 2-метилпиридин.

655. Сравните на примере галогенирования (например, иодирования) реакционную способность ядра бензола и пиридина.

656. Сравните пиридин и пиперидин по их основности, отношению к уксусному ангидриду, иодистому метилу, азотистой кислоте.

657. Пиридин более сильное основание, чем пиррол, хинолин – сильнее, чем индол. Объяснение почему.

658. Напишите схемы реакций электрофильного замещения α , γ -диметилпиридина. Образование, какого из изомеров следует преимущественно ожидать и почему?

659. Напишите уравнения реакций:

- а) нитрование пиридина, б) сульфирование пиридина.
Укажите условия этих реакций. Нарисуйте структуры σ -комплексов,

образующихся при электрофильном замещении в положения 2 и 3, сравните их устойчивость.

660. Почему реакция азосочетания идет с пирролом и не идет с пиридином? Напишите резонансные структуры соответствующих промежуточных σ -комплексов.

661. Какие вещества образуются при обработке пиридина (нагревание):

а) амидом натрия, а затем водой;

б) гидроксидом калия (в присутствии окислителя)?

Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся продукты.

662. Напишите схемы реакций окисления:

а) α , α^1 -диметилпиридина; в) α -метилпиридина.

б) β -метилпиридина;

Назовите образующиеся продукты. Какое из этих соединений является никотиновой кислотой?

663. Поставьте в ряд по легкости нитрования следующие соединения: пиридин, *m*-динитробензол, тиофен, *n*-ксилол, бензол.

664. Сравните способность следующих соединений к нуклеофильному замещению атома хлора на группу OH:

а) *n*-нитрохлорбензол;

г) хлорбензол;

б) 2-хлорпиридин;

д) *m*-нитрохлорбензол;

в) 3-хлорпиридин;

е) 2,4-динитрохлорбензол.

665. Нарисуйте таутомерные формы для изомерных оксипиридинов. Какой из них существует преимущественно в полностью ароматизированной форме? Аргументируйте ответ.

666. Как реагирует пиридин со следующими веществами:

а) бромистый водород;

д) азотистая кислота;

б) хлористый бензоил;

е) перекись водорода;

в) амид натрия;

ж) диметилсульфат;

г) едкое кали (300°);

з) иод ($+HNO_3$)?

667. * Напишите уравнение реакции, протекающей при действии водного раствора щелочи на метилпиридиниййодид.

668. Как из пиридина получить следующие вещества:

а) пиридин-N-оксид;

г) 2-метилпиридин;

б) 2-бромпиридин;

д)* 1-метилпиридон-2;

в) 3-бромпиридин;

е) 3-гидроксипиридин?

669. Напишите уравнения реакций образования солей пиридина при действии на него кислот:

а) соляной;

б) серной.

670. Из пиридина получите α -хлорпиридин и напишите уравнения реакций α -хлорпиридина с:

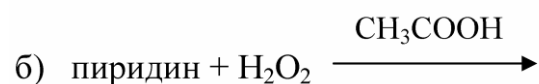
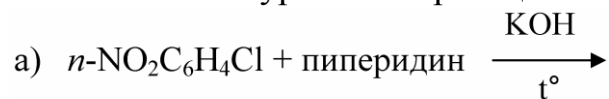
а) CH_3ONa ;

б) $NH_2 - NH_2$;

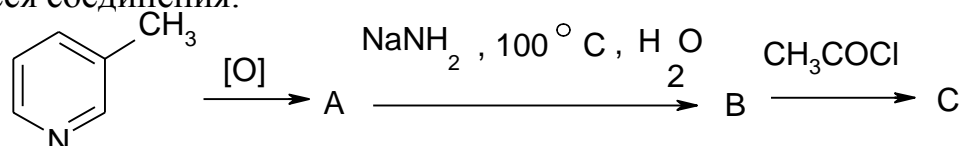
в) NH_3 .

Укажите условия протекания реакций.

671. Напишите уравнения реакций и назовите получающиеся вещества:

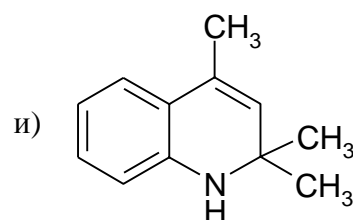
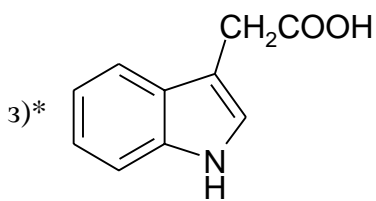
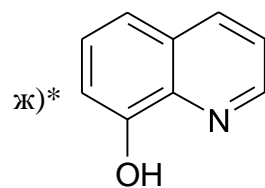
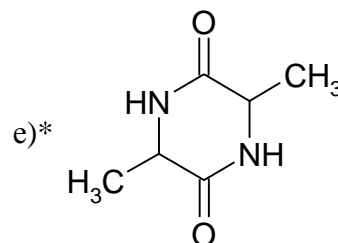
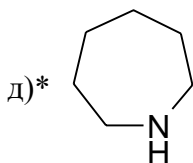
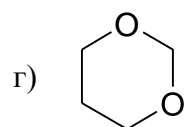
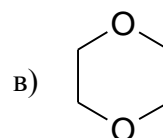
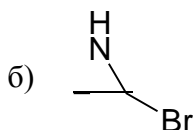
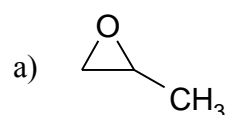


672. Осуществите следующие превращения и назовите все образующиеся соединения:

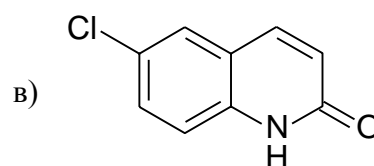
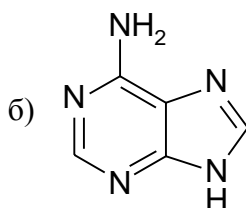
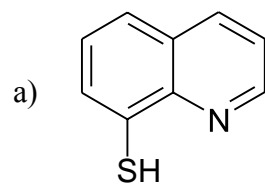


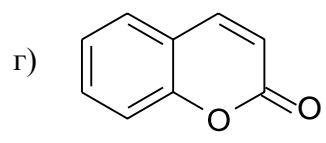
4.2. Другие гетероциклические соединения

673. Назовите следующие соединения:



674. Назовите следующие соединения:





675. Напишите структурные формулы следующих гетероциклов:

- а) хинальдин; г) бензпиридин;
б) хинолиновая кислота; д) цитозин.
в) триптофан;

676. Напишите структурные формулы следующих гетероциклов:

- а) барбитуровая кислота; г) гистидин;
б) урацил; д) аденин.
в) тимин;

677. Напишите структурные формулы следующих гетероциклов:

- а) гуанин; г) метилизохинолин;
б) 2,5-диоксопиперазин; д) 1-фенил-3-метилпиразолон-5.
в) сукцинимид;

678. Напишите структурные формулы следующих гетероциклов:

- а) 3-(2-аминоэтил)индол; в) 5,6-диметилбензимидазол;
б) хинолин-4-карбоновая кислота; г) 3-метилиндол.

679. Напишите структурные формулы следующих гетероциклов:

- а) капролоктам; г) хинолин;
б) N-винилпирролидон; д) индиго.
в) фурфурол;

680. Напишите структурные формулы следующих гетероциклов:

- а) мочева кислота; г) никотин;
б) кофеин; д) изатин.
в) пурин;

681. Напишите структурные формулы всех изомерных метилиндолов.

Назовите их.

682. Напишите структурные формулы всех изомерных метилхинолинов и назовите их.

683. Какие из перечисленных соединений отвечают гетероциклам с ароматической системой связей (учитывая правило Хюккеля $4n + 2$)

- а) C_4H_4O ; д) C_5H_5N ;
б) C_5H_7N ; е) C_8H_6S ;
в) $C_3H_3N_3$; ж) CH_2N_4 .
г) C_3H_3NS ;

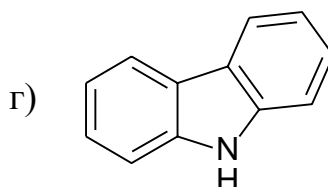
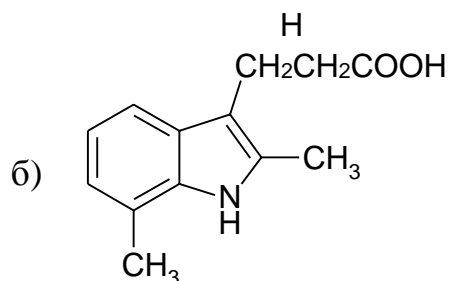
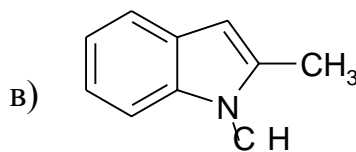
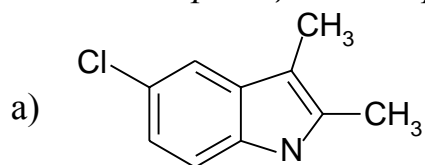
Предложите для них структурные формулы и назовите их.

684. Какое гетероциклическое соединение образуется при дегидратации дикетона $C_6H_5COCH(CH_3)CH(CH_3)COC_6H_5$?

685. При действии минеральных кислот или кислот Льюиса на арилгидразоны альдегидов или кетонов происходит *перегруппировка Фишера*, приводящая к образованию индолов. Какие вещества получатся при такой перегруппировке следующих соединений:

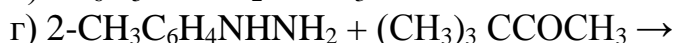
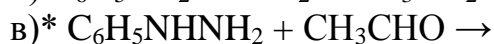
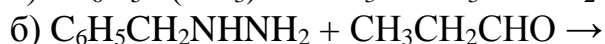
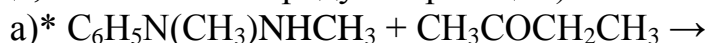
- а) $C_6H_5N(CH_3)N-C(CH_3)_2$; в) $2-CH_3OC_6H_4NHN=C(CH_3)C_6H_5$;
б) $4-CH_3C_6H_4NHN=CHCH_2CH_3$; г)* $4-NO_2C_6H_4NHN=C(COOH)CH_3$?

686. Какие исходные арилгидразины и оксосоединения надо взять, чтобы с помощью *реакции Фишера* получить следующие соединения:



Назовите продукты реакции.

687. Пойдет ли *перегруппировка Фишера* для следующих структур (если да, то напишите продукты реакции):



688. Предложите схему синтеза 2-метил-5-метоксииндола по *методу Фишера*.

689. Предложите схему синтеза 2,5-диметилиндола по *методу Фишера*.

690. Напишите схему *синтеза Скраупа* (образование хинолина при нагревании смеси анилина, глицерина, нитробензола и серной кислоты). Какое соединение можно получить таким путем, если использовать вместо анилина:

а) *n*-толуидин;

б)* *m*-анизидин?

691. * При нагревании ацетальдегида с аммиаком (по А.Е. Чичибабину, 250°, с добавкой CH_3COONH_4) образуется азотистое соединение А, состава $C_8H_{11}N$, при мягком окислении которого получается 5-этилпиколиновая кислота. Напишите схему реакций и назовите вещество А.

692. * При нагревании кротонового альдегида с анилином в присутствии серной кислоты образуется хинальдин. Напишите схему реакции. Какие исходные вещества надо взять, чтобы аналогично синтезировать 3-метил-2-этил-6-метоксихинолин?

693. Напишите схему образования гетероциклических структур при взаимодействии ацетилацетона (пентандион-2,4) со следующими веществами:

а)* *n*-толуидин;

г) *o*-анизидин;

б) гидразин;

д)* фенилгидразин.

в) мочевины;

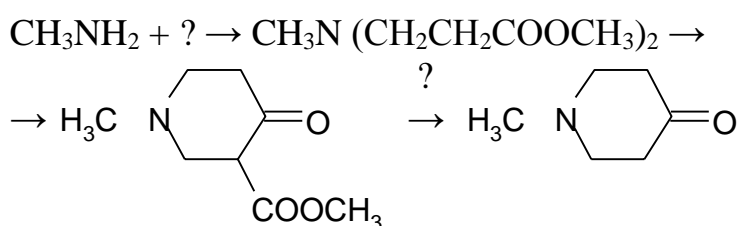
Назовите получающиеся соединения.

694. * Какие гетероциклические структуры получатся при взаимодействии 3-бромбутанона-2 со следующими веществами (укажите условия):

а) *o*-толуидин; б) бензамид; в) ацетамидин?

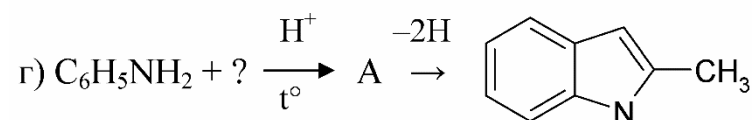
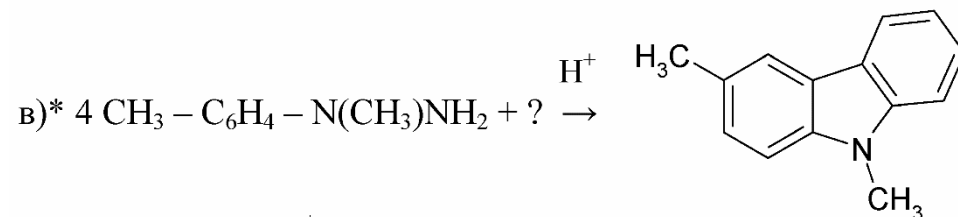
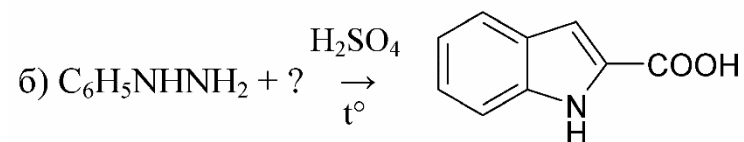
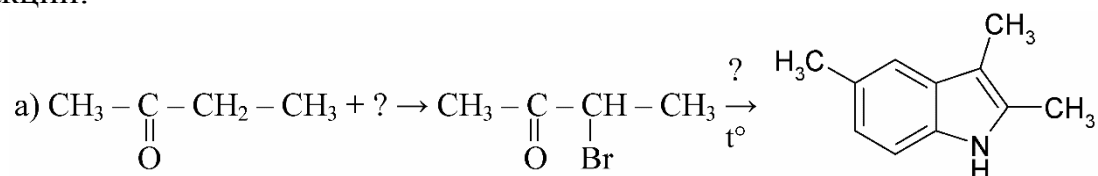
695. * При взаимодействии двух молекул ацетона с анилином в присутствии кислотных агентов образуется гетероциклическое соединение А состава $C_{12}H_{15}N$. В его спектре ПМР имеются сигналы трех групп CH_3 (причем две из них имеют одинаковые химические сдвиги), группы NH и протона у двойной углерод – углеродной связи. При пиролизе А превращается в 2,4-диметилхинолин. При действии уксусного ангидрида А дает *o*-ацетиламиноацетофенон. Предложите структуру вещества А и схему его синтеза.

696. Какие реагенты надо использовать в следующем синтезе?

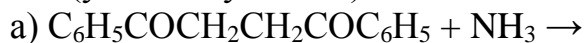


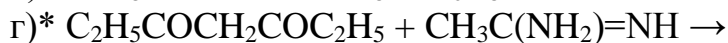
Укажите условия. Нарисуйте конформационные изомеры полученного γ -пиперидона.

697. Проставьте недостающие реагенты и назовите конечные продукты реакций:

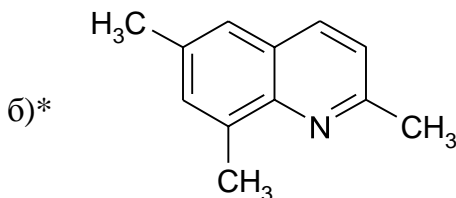
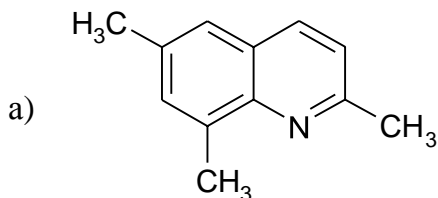


698. Какое гетероциклическое соединение образуется в следующих реакциях (укажите условия):

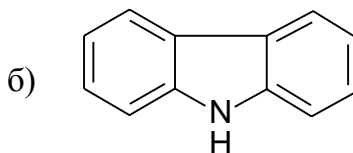
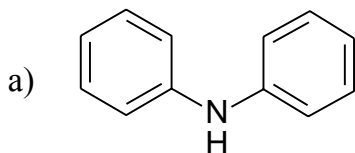




699. Предложите путь синтеза следующих веществ, исходя из соединений с открытой цепью и производных бензола:

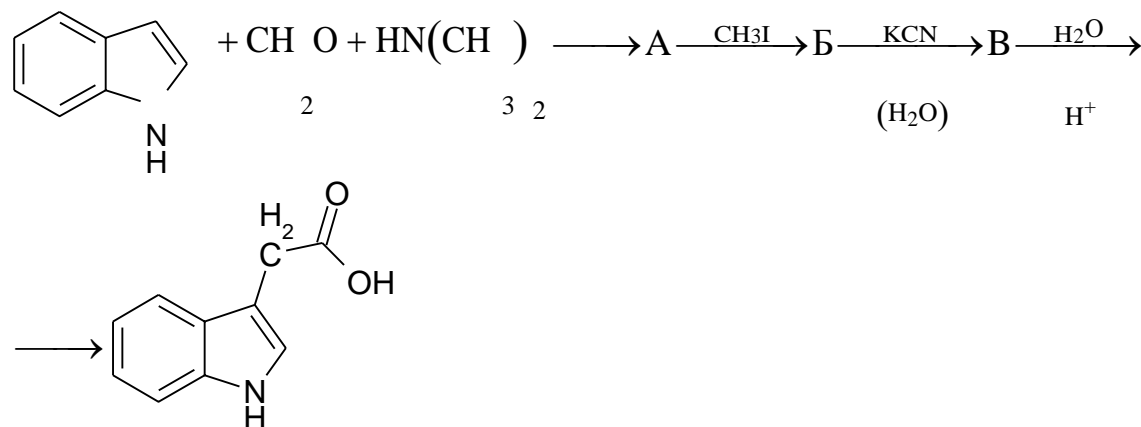


700. Какое из соединений должно быть более сильной кислотой? Почему?



701. Расположите в ряд по возрастанию основности пиридин, α -пиколин и β -пиколин.

702. * Назовите промежуточные продукты при следующем синтезе:



703. Укажите в какое положение идет электрофильное замещение для следующих гетероциклов:

а) индол; б) пиридин; в)* хинолин?

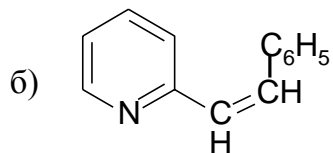
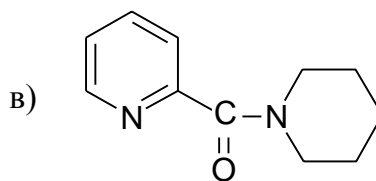
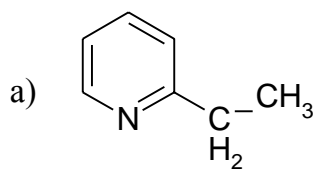
704. Укажите, какой из атомов водорода будет предпочтительно замещаться на дейтерий при действии DCl и D₂O на следующие вещества:

а) анизол; е) бензальдегид;
 б) нитробензол; ж)* тиофен;
 в)* хлорбензол; з) хинолин;

г)* бензотрифторид;
д) N,N-диметиланилин;

и)* индол?

705. Как из α -пиколина получить следующие вещества:



706. Как различить α - и β -пиколины по их химическим реакциям?

707. Осуществите следующие превращения:

