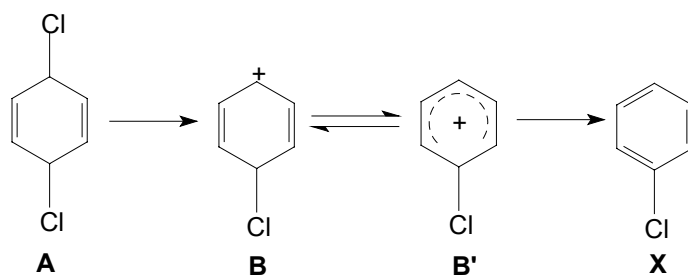
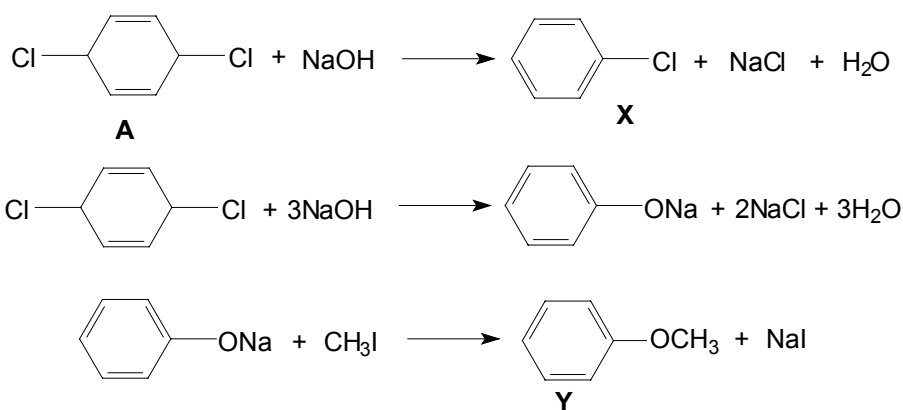


Задача 11-4 (авторы М.Д.Решетова, С.С.Чуранов)

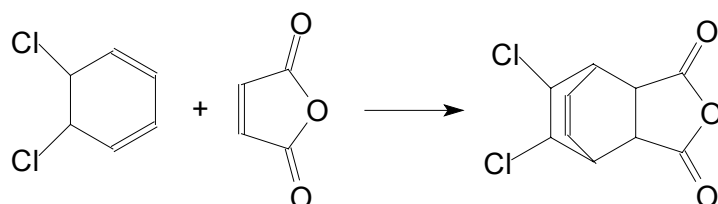
Из массовой доли хлора в соединении **A** находим минимальное значение молекулярной (эквивалентной) массы органического галогенида **A** $35.5 \cdot 100 / 47.65 = 74.5$. Формулу **A** в общем виде можно записать $C_xH_yCl_z$. При $z=1$ (**A** содержит 1 атом хлора) на долю C_xH_y приходится 39, т.е. простейшая формула **A** C_3H_3Cl , однако неопределенные хлориды, соответствующие такой формуле (три изомера), не обладают свойствами, указанными в условии задачи. При $z=2$ имеем формулу **A** $C_6H_6Cl_2$. Этой формуле удовлетворяют дихлорциклогексадиены (ряд C_nH_{2n-4}). Одной из возможных структур может быть 3,6-дихлорциклогекса-1,4-диен, который должен реагировать как с перманганатом калия, так и с бромом, поскольку является неопределенным соединением. **A** - галогенид аллильного типа и при гидролизе может образовывать катион **B**, который фактически является бензолониевым ионом **B'** (или σ -комплексом в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ряду). Такой ион стабилизируется выбросом протона у C_6 с образованием хлорбензола (соединения **X**), который тяжелее воды (нижний слой) и устойчив к действию окислителей (перманганата и брома). Его состав подтверждается масс-спектром: образование молекулярных ионов $C_6H_5^{35}Cl$ (M^+ 112) и $C_6H_5^{37}Cl$ (M^+ 114) (природное соотношение изотопов хлора 3:1); третий ион C_6H_5 (M^+ 77) образуется за счет выброса атома хлора.



Второй путь превращения **A** - бимолекулярное нуклеофильное замещение хлора на гидрокси-группу (первая стадия превращения). Вторая стадия превращения аналогична предыдущему процессу - образование бензолониевого иона, содержащего гидрокси-группу. Конечный продукт этого направления - фенолят-ион, который легко реагирует с перманганатом и бромом (окисление ароматической структуры), а при действии метилиодида превращается в анизол **Y**. Последний устойчив к окислению (к раствору перманганата), но бромится в орто- и пара-положения.



Таким образом, структура 3,6-дихлорциклогекса-1,4-диена отвечает условию задачи. Вторым соединением, также отвечающим всем условиям задачи, является 5,6-дихлорциклогекса-1,3-диен. Выбор между обоими соединениями может быть сделан на основании анализа их способности вступать в реакцию диенового синтеза с диенофилом - малеиновым ангидридом. В эту реакцию могут вступать только сопряженные диены. Поэтому с малеиновым ангидридом может реагировать только 5,6-дихлорциклогекса-1,3-диен, а 3,6-дихлорциклогекса-1,4-диен в эту реакцию не вступает. Таким образом, соединение А может иметь структуру как 5,6-дихлорциклогекса-1,3-диена, так и 3,6-дихлорциклогекса-1,4-диена (условию задачи отвечают обе структуры).



Циклогексадиены с атомами хлора при двойной связи (галогениды винильного типа) не смогут образовывать фенол и хлорбензол, а диен, содержащий одновременно атомы хлора аллильного и винильного типа, а также гемдигалогенид не смогут образовывать одновременно и фенол, и хлорбензол.