

И. Губен

**Методы органической
химии**

Том 3

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
И11

И11 **И. Губен**
Методы органической химии: Том 3 / И. Губен – М.: Книга по Требованию,
2014. – 530 с.

ISBN 978-5-458-37505-4

ISBN 978-5-458-37505-4

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2014

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2014

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

29. Каталитическое восстановление хлорангидридов кислот по Роземунду	42
30. Восстановление имидхлоридов хлористым оловом	43
31. Восстановление имидхлоридов магнием	44
32. Получение оксикоричных альдегидов (фенолакролеины)	—
33. Аминоальдегиды. Восстановление эфиров аминокислот	45
34. Получение α -пиридинальдегида	46
35. Аминокетоны. Метод Габриеля	47
II. Реакции альдегидов и кетонов	49
1. Отношение альдегидов к фелинговой жидкости	—
2. Реакция Анджели (образование гидроксамовых кислот)	—
3. Реакция Федера (восстановление солей ртути)	—
4. Отношение альдегидов к фуксинсернистой кислоте	50
5. Отношение альдегидов к диазобензолсульфокислоте	—
6. Отношение альдегидов к резорцину	51
7. Реакция на кетоны с гидроксиламином и бромом (образование бромнитрозосоединений)	—
8. Отношение метилкетонов к хлористому нитрозилу	52
9. Продукты присоединения к альдегидам и кетонам	—
а) Кислый сернисто-кислый натрий (бисульфитные соединения)	—
б) Вода (гидраты)	53
в) Спирты (ацетали)	—
г) Натрийалкилы (третичные спирты)	57
д) Циановодород (оксинитрилы)	—
е) Аммиак и амины (альдегидаммиаки)	58
ж) Нитросоединения (β -хлор- β -нитротриметиленгликоли)	60
10. Отношение альдегидов к диметилциклогександрону (димедон)	61
11. Отношение альдегидов и кетонов к фенилгидразину	62
12. Отношение альдегидов и кетонов к семикарбазиду	64
13. Отношение альдегидов и кетонов к тиосемикарбазиду	65
14. Отношение альдегидов и кетонов к амингуанидину	66
15. Отношение альдегидов и кетонов к бензгидразиду и нитробензгидразиду	—
16. Отношение альдегидов и кетонов к оксифениловому эфиру гидразинугольной кислоты (разделение альдегидов и кетонов)	67
17. Отношение альдегидов и кетонов к дитиокарбазиковой (гидразиндитиоугольной) кислоте	68
18. Действие сероуглерода и едкого кали на кетоны	69
19. Отношение альдегидов и кетонов к дифенилметандиметилдигидразину	70
а) Реакция дифенилметандиметилдигидразина с diketонами	72
б) Реакция дифенилметандиметилдигидразина с циклическими кетонами	—
в) Реакция дифенилметандиметилдигидразина с сахаристыми веществами	73
20. Отношение альдегидов и кетонов к гидроксиламину. Оксиминирование. Бекмановская перегруппировка	75
21. Получение кетиминов	77
22. Энолизирование альдегидов и кетонов	78
23. Конденсация кетонов с циануксусным эфиром в присутствии аммиака	—
24. Отщепление окиси углерода от альдегидов	79
25. Конденсация альдегидов и кетонов с различными веществами с отщеплением воды	—
III. Количественное определение альдегидов и кетонов	80
IV. Элиминирование альдегидной и кетонной группы	—
1. Альдегидная группа	—
2. Кетонная группа	—
3. Фитохимическое восстановление альдегидов и кетонов	—
Б. Тиокетоны	82
1. Получение тиокетонов из хлоридов ароматических кетонов и тиоуксусной кислоты	—
2. Получение тиобензофенона	83

В. Полиальдегиды и поликетоны	84
I. Диальдегиды	—
1. Глиоксаль	—
2. Электролиз ацеталей альдегидокислот	85
3. Действие озона на ненасыщенные соединения	87
4. Получение 1,5-диальдегидов и 1,5-кетональдегидов	—
5. Получение диальдегидов каталитическим восстановлением хлорангидридов двусосновых кислот	88
II. α-Дикетоны, или 1,2-дикетоны	—
1. Получение 1,2-дикетонов из изонитрозокетонов	—
2. Получение 1,2-дикетонов конденсацией α-кетональдоксимов с диазосоединениями	90
3. Получение 1,2-дикетонов из вилилидсноксанлида	92
4. Получение 1,2-дикетонов из α, β-ненасыщенных монокетопов	—
5. Реакции 1,2-дикетонов. Образование хиноксалинов	93
6. Отношение 1,2-дикетонов к фенилгидразину. Озаны	—
7. Отношение 1,2-дикетонов к гидроксиламину	94
8. Отношение 1,2-дикетонов к семикарбазиду	—
9. Фитохимическое восстановление 1,2-дикетонов	—
III. β-Дикетоны, или 1,3-дикетоны	95
1. Способы получения 1,3-дикетонов	—
2. Реакции 1,3-дикетонов. Отношение 1,3-дикетонов к фенилгидразину	96
3. Отношение 1,3-дикетонов к семикарбазиду	97
4. Отношение 1,3-дикетонов к гидроксиламину	98
5. Метилирование 1,3-дикетонов	—
IV. γ-Дикетоны, или 1,4-дикетоны	99
V. δ-Дикетоны, или 1,5-дикетоны	100
1. Отличие 1,5-циклогексанолонов от 1,5-дикетонов	101
VI. ε-Дикетоны, или 1,6-дикетоны, и дикетоны с более удаленными друг от друга карбонилами	102
VII. Трикетоны	103
1. Получение трикетонов из β-дикетонов и пирозосоединений	—
2. Получение трикетонов окислением дибензоилметана и его производных окислами азота	104
3. Озонирование ненасыщенных кетопов	105
4. Эфиры α, β-дикетонкислот	—
5. Бензоилирование дикетонов	—
VIII. Тетракетоны	—
Г. Кетоны	106
I. Способы получения кетонов	—
1. Действие металлов на галоидангидриды α-галоидокислот	—
2. Пирогенетическое расщепление уксусного ангидрида	108
3. Пирогенетическое расщепление ацетона	—
4. Расщепление ангидридов малоновых кислот	109
5. Расщепление азобензила	110
6. Расщепление производных дикетоциклобутана	—
II. Реакции кетонов	—
1. Отношение кетонов к воде, аммиаку, аминам и т. д.	111
2. Отношение кетонов к третичным основаниям, как пиридин, хиолин и т. д.	—
3. Отношение кетонов к соединениям с двойной связью	112
4. Отношение кетонов к альдегидам и кетонам	113
5. Отношение кетонов к металлоорганическим соединениям	—
6. Полимеризация кетонов	114
7. Самоокисление кетонов	—
8. Отношение кетонов к галоидам	115
. . . Альдегидо- и кетоналкоголи, углеводы	116
1. Выделение и идентификация альдегидо- и кетоналкоголей в виде фенилгидразонов и фенилозонов	118
2. Выделение и идентификация кетоз при помощи α-метилфенилгидразина	121

3. <i>as</i> -Бензилфенилгидразоны	123
4. <i>p</i> -Бромфенилгидразоны	124
5. <i>o</i> -, <i>m</i> - и <i>p</i> -Нитрофенилгидразоны	125
6. β -Нафтилгидразоны	126
7. <i>p</i> -Бромбензгидразоны	127
8. Брожение гексоз	128
9. Получение глюкозидов гексоз	129
а) Действие алкоголей на гексозы в присутствии хлороводорода	130
б) Действие ацетогалогеноз на фенолы и спирты в щелочном спиртовом растворе	131
в) Действие ацетогалогеноз на фенолы и спирты в присутствии углекислого серебра	132
10. Получение метилимидазола из глюкозы	133
11. Синтетические способы получения моноз. Получение глицерозы и <i>i</i> -фруктозы из глицерина	134
12. Получение <i>i</i> -фруктозы из формальдегида	135
13. Циангидринный синтез	136
14. Действие магнийорганических соединений на эфиры лактонов одно- вых кислот	137
15. Превращение кетоз в альдозы	138
16. Получение низших моноз из высших	139
17. Превращение альдоз в кетозы	140
18. Действие сероводорода на монозы	141
19. α -Глюкозамин	142
Обзор способов получения и реакций альдегидов и кетонов	143

ЛАКТОНЫ

Эрвин Отт, Мюнстер

A. Способы получения лактонов	143
I. β -Лактоны	144
1. Получение β -лактонов из β -галоидкислот	146
2. Получение β -лактонов при реакциях конденсации	147
3. Получение ангидридов диалкилмалоновых кислот	148
II. γ -Лактоны	149
1. Получение γ -лактонов из γ -оксикислот	150
2. Получение γ -лактонов из ненасыщенных кислот	151
3. Получение γ -лактонов из γ -альдегидо- и γ -кетонкислот	152
4. Получение γ -лактонов из ангидридов, хлорангидридов и амидов двухосновных карбоновых кислот	153
5. Получение γ -лактонов синтезами с малоновым и ацетоуксусным эфирами	156
6. Получение γ -лактонкарбоновых кислот ряда янтарной кислоты (па- раконовые кислоты)	157
7. Получение ненасыщенных γ -лактонов	158
8. Получение оптически активных γ -лактонов	160
III. δ -Лактоны	162
1. Получение δ -лактонов из δ -окси- и δ -галоидкислот	163
2. Получение δ -лактонов присоединением кетенов к $\Delta\alpha$, β -кетонам	165
3. Получение δ -лактонов изомеризацией 1, 5-диальдегидов и 1, 5-кетонс- альдегидов	166
4. Получение ненасыщенных δ -лактонов	167
IV. ϵ -Лактоны	168
V. ζ -Лактоны и амбреттолид	169
B. Химические свойства лактонов и применение их для препаративных целей	170
1. Действие на лактоны воды, спиртов, оснований и кислот	171
2. Действие на лактоны металлоорганических соединений	172
3. Действие на γ -лактоны цианистого калия	173
4. Пирогенетическое расщепление β - и γ -лактонов	174
а) Получение ненасыщенных углеводородов	175

б) Получение ациклических фульвенов	173
в) Получение диалкилкетенов	174
г) Получение оксидокиси углерода	175
5. Восстановление лактонов	178
В. Способы определения строения лактонов	—
Г. Распространение и физиологическое значение лактонного цикла в природных продуктах	180

ХИНОНЫ

Проф. д-р И. Губен, Берлин

A. Способы получения хинонов	188
I. <i>o</i> -Хиноны ряда бензола	—
II. <i>p</i> -Хиноны ряда бензола	190
1. Получение хинонов окислением циклических углеводородов	—
2. Получение хинонов окислением ароматических аминов	192
3. Получение хинонов окислением ароматических диаминов	194
4. Получение хинонов окислением фенолов, гидрохинонов и их простых эфиров	195
а) Окисление фенолов в хиноны	—
б) Окисление гидрохинонов в хиноны	196
в) Получение гидрохинонов	198
5. Получение хинонов из <i>p</i> -нитрозофенолов и <i>p</i> -аминофенолов	199
6. Получение хинонов из сульфокислот	201
7. Синтез хинонов из алифатических дикетенов по Пехману	202
8. Синтез хинонов по Фаворскому	—
9. Синтез хинонов из производных янтарной кислоты	203
10. Мнимый синтез хинона из окиси углерода и ацетилена	—
III. Оксид- <i>p</i> -бензохиноны	204
1. Получение оксихинонов из оксигидрохинонов	—
2. Получение оксид- и диоксихинонов из amino-, диамино- и аминооксихинонов	206
3. Синтезы полиоксихинонов из глиоксаля и диоксивинной кислоты	207
4. Синтез диоксихинонов по Фихтеру	209
5. Способы получения отдельных представителей полиоксихинонов. Дихиноил и трихиноил	211
IV. Галогидрированные <i>p</i> -бензохиноны	215
V. Галогидрированные метолухиноны, ксилохиноны и тимохиноны	221
VI. Галогидрированные оксид- <i>p</i> -бензохиноны	223
VII. Нитрохиноны и нитрооксихиноны	224
VIII. Аминобензохиноны, аминооксидбензохиноны и аминогалогидбензохиноны	226
IX. Нафтохиноны	231
1. β -Нафтохинон	232
2. α -Нафтохинон	235
X. Оксипафтохиноны	236
XI. Галогидронафтохиноны и галогидроксинафтохиноны	243
XII. Фенантренихиноны	244
1. 9,10-Фенантренихинон	—
2. 3,4-Фенантренихинон	247
XIII. Антрахиноны	248
XIV. Оксидантрахиноны	254
1. Получение оксидантрахинонов из антрахинона и его производных	—
2. Получение оксидантрахинонов из соединений, не содержащих антраценового ядра	265
XV. Галогидантрахиноны и галогидоксидантрахиноны	269
1. Получение галогидантрахинонов окислением галогидантраценов	—
2. Получение галогидантрахинонов и галогидоксидантрахинонов галогидрованием антрахинона и оксидантрахинонов	—

3. Получение галоидантрахинонов из нитроантрахинонов	273
4. Получение галоидантрахинонов из антрахиносulьфокислот	—
5. Получение галоидантрахинонов из аминокантрахинонов и аминокси-антрахинонов	275
6. Получение галоидантрахинонов из галоид- <i>o</i> -бензоилбензойных кислот и окси- <i>o</i> -бензоилбензойных кислот	276
7. Получение галоидантрахинонов из галоидфталевых кислот	277
XVI. Нитроантрахиноны	278
XVII. Галоиднитроантрахиноны	280
XVIII. Аминоантрахиноны	—
а) Восстановление нитроантрахинонов	—
б) Замена различных заместителей на аминогруппу	282
в) Конденсация аминокбензоилбензойных кислот	284
г) Окисление антрахинонов	285
XIX. Галоидаминоантрахиноны	—
XX. Амионитроантрахиноны	287
а) Непосредственное нитрование аминокантрахинонов	—
б) Частичное восстановление полинитросоединений	288
в) Действие <i>p</i> -толуолсульфамида на галоиднитроантрахиноны	289
XXI. Нитрооксиантрахиноны	—
а) Нитрование эритроксиантрахинона	—
б) Нитрование ализарина	—
в) Нитрование эфиров ализарина	290
г) Нитрование борных эфиров красящих оксиантрахинонов	—
д) Нитрохризизин	—
XXII. Антрапиридинхиноны и их оксипроизводные	—
XXIII. Сульфокислоты антрахинона и его производных	291
XXIV. Другие многоядерные хиноны	292
а) Аценафтенхинон	—
б) Динафта-1,7, 1',7'-дихинон	—
в) 1,4,9,10-Антрадихинон (хинизаринхинон)	—
г) Другие антрадихиноны и антрахиноны	293
д) Пиренхинон	—
е) Пиденхинон, флуарантенхинон и ретенхинон	294
ж) Бензантрахиноны	—
з) Динафтаантрахинон	—
и) Антантрон	295
ю) Диоксинафтоантрадихинон	—
л) Аценафтоантрахинон	—
м) Корулинон, ализариинблаухинон, диантрахинонил	296
н) Антрафлавои	—
о) Индохиноантрон	—
п) Производные 3,4,9,10-перилендихинона	297
р) 4,4'-Диантрафлавои	—
с) Антримид	—
XXV. Камферхинон	298
XXVI. Разноядерные хиноны	300
Б. Химические свойства, качественные реакции и количественное определение хинонов	303
I. Общие химические свойства хинонов	—
II. Цветные реакции хинонов	306
III. Отдельные реакции хинонов	310
1. Восстановление хинонов	—
2. Отношение хинонов к хлороводороду и бромоводороду	—
3. Отношение хинонов к иодоводороду	312
4. Отношение хинонов к сероводороду	313
5. Отношение хинонов к сернистому аммонiu	—
6. Отношение хинонов к гидроперсульфиду	—
7. Отношение хинонов к галоидам	—
8. Отношение хинонов к электролитическому окислению	314
9. Отношение хинонов к марганцовокислому калию	—

10. Отношение хинонов к перекиси водорода в растворе ледяной уксусной кислоты	314
11. Отношение хинонов к хлорной кислоте и четырехокиси осмия	—
12. Отношение хинонов к окиси серебра	—
13. Отношение хинонов к двуокиси хлора	315
14. Отношение хинонов к окислам азота	—
15. Отношение хинонов к сернистой кислоте	316
16. Отношение хинонов к бисульфитам щелочных металлов	—
17. Отношение хинонов к сульфитам щелочных металлов	317
18. Отношение хинонов к гидросульфиту натрия	—
19. Отношение хинонов к серноватистой кислоте	—
20. Отношение хинонов к роданистоводородной кислоте	318
21. Отношение хинонов к азотистоводородной кислоте и азидам	—
22. Отношение хинонов к синильной кислоте	319
23. Отношение хинонов к диазометану	320
24. Отношение хинонов к диазобензолимиду	321
25. Отношение хинонов к гидроксиламину	—
26. Отношение хинонов к гидразинам и гидразидам	326
26а. Отношение хинонов к изопрену	328
27. Отношение хинонов к циклопентадиену и бутадиеву	—
28. Отношение хинонов к бензолу, толуолу и т. д. в присутствии хлористого алюминия	329
29. Отношение хинонов к спиртам	330
30. Отношение хинонов к алкоголям	—
31. Отношение хинонов к малоновому эфиру и вообще соединениям с активной метиленовой группой	331
32. Отношение хинонов к магнийорганическим соединениям	332
33. Отношение хинонов к фенолам	333
34. Отношение хинонов к ксантогенной кислоте	337
35. Отношение хинонов к тиофенолам, меркаптанам и меркаптидам	—
36. Отношение хинонов к карбоновым кислотам и их солям	339
37. Отношение хинонов к тиобензойной кислоте	—
38. Отношение хинонов к сульфоновым кислотам	—
39. Отношение хинонов к аминам	—
40. Отношение хинонов к альдегидам	342
41. Отношение хинонов к кетенам	—
42. Отношение хинонов к хлорангидридам и ангидридам кислот	343
43. Отношение хинонов к альдегидаммиаку	344
IV. Количественное определение хинонов	—

КАРБОКСИЛЬНАЯ ГРУППА

Проф. д-р *Т. Познер* (†), Грейфсвальд

A. Методы определения строения карбоновых кислот	348
I. Реакции карбоксильной группы	—
1. Солеобразование	349
2. Образование сложных эфиров	350
3. Образование амидов кислот	351
4. Отщепление углекислоты от кислот	353
5. Кроскопические свойства кислот	—
II. Количественное определение карбоксильной группы	—
1. Титрование	—
2. Висовой анализ солей кислот	355
3. Определение электропроводности растворов солей кислот	357
4. Этерификация кислот	358
5. Определение основности кислот по составу их амидов	359
6. Косвенные методы определения основности кислот	—
III. Определение констант электролитической диссоциации карбоновых кислот	360
IV. Определение строения карбоновых кислот	361
V. Идентификация карбоновых кислот	367

Б. Методы получения карбоновых кислот	368
I. Способы получения карбоновых кислот, основанные на превращении в карбоксилы уже имеющихся в молекуле групп	—
1. Омыление эфиров, хлорангидридов и амидов кислот	—
а) Омыление эфиров и лактонов	—
б) Омыление хлорангидридов кислот	371
в) Омыление амидов кислот	372
2. Омыление нитрилов кислот	—
3. Окисление альдегидной и первичноспиртовой групп до карбоксилы	380
4. Окисление метильной группы и боковых цепей до карбоксилы	384
5. Получение кислот окислительным расщеплением и изомеризацией различных соединений	395
а) Расщепление кетонов	396
б) Расщепление ненасыщенных соединений	398
в) Расщепление трихлорметилкетонов	399
II. Непосредственное введение карбоксильной группы в молекулы различных соединений действием окиси углерода, двуокиси углерода и производных угольной кислоты	—
1. Действие окиси углерода на гидраты окисей и алкоголяты щелочных металлов	—
2. Действие двуокиси углерода на металлоорганические соединения	400
3. Действие хлоругольного эфира и средних эфиров угольной кислоты на металлоорганические соединения	403
4. Введение карбоксильной группы в ароматические соединения при помощи реакций Вюрца и Фриделя-Крафтса	405
5. Получение <i>o</i> - и <i>p</i> -фенолкарбоновых кислот действием двуокиси углерода на феноляты щелочных металлов (синтез Кольбе)	407
6. Получение α -пиридон- β -карбоновой кислоты действием двуокиси углерода на α -пиридон	410
III. Получение карбоновых кислот конденсацией различных соединений с карбоксилсодержащими соединениями	—
1. Конденсация альдегидов и кетонов с кислотами. Синтез ненасыщенных кислот	—
а) Введение алкилиденовых остатков в кислоты типа $R \cdot CH_2 \cdot COOH$ (синтез Перкина)	—
б) Получение гомологов параоксиновой кислоты	413
в) Получение кислот конденсацией малоновой кислоты с различными веществами	416
2. Конденсация альдегидов и кетонов с сложными эфирами	422
а) Введение алкилиденовых остатков в сложные эфиры типа $R \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ (синтез эфиров ненасыщенных кислот по Клайзену)	—
б) Введение алкилиденовых остатков в малоновый эфир, ацетоуксусный эфир и др.	42
в) Получение кислот конденсацией металлоорганических соединений с различными веществами	428
3. Конденсация сложных эфиров с сложными эфирами. Получение эфиров β -кетокислот	431
4. Введение различных радикалов в ацетоуксусный эфир и аналогичные соединения и расщепление производных и гомологов ацетоуксусного эфира	437
а) Введение органических радикалов в ацетоуксусный эфир	438
б) Расщепление замещенных ацетоуксусных эфиров	444
5. Введение различных радикалов в малоновый эфир и аналогичные соединения и расщепление эфиров замещенных малоновых кислот	448
а) Введение органических радикалов в малоновый эфир	—
б) Омыление эфиров замещенных малоновых кислот и расщепление свободных замещенных малоновых кислот	455

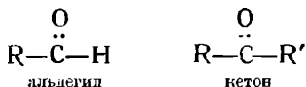
6. Другие методы получения кислот	458
а) Синтез Вюрца	—
б) Синтез Фриделя-Крафтса и сходные конденсации	460
в) Синтез кумарина и его производных (по Пехману)	463
г) Получение фенолполикарбоновых кислот	464
д) Перегруппировка в бензиловую кислоту	465
В. Методы превращения карбоновых кислот в другие соединения (элиминирование карбоксильной группы)	—
I. Превращение карбоновых кислот в их производные	—
1. Получение сложных эфиров и лактонов	—
а) Методы этерификации	468
б) Ортоэфиры	474
2. Получение ангидридов кислот	475
3. Получение галондангидридов кислот	478
4. Получение амидов кислот	481
5. Получение нитрилов кислот	485
6. Получение различных азотсодержащих производных кислот	—
а) Гидразиды кислот	—
б) Азиды кислот	486
в) Тиоамиды кислот	—
г) Имидоэфиры	487
д) Амидины	—
е) Гидразидины	488
ж) Гидроксамовые кислоты	—
з) Амидоксиды	489
II. Превращение карбоновых кислот в соединения других классов, содержащие равное или большее число атомов углерода в молекуле	—
1. Восстановление карбоксильной и близких ей групп	—
2. Превращение кислот в альдегиды и кетоны	491
3. Отщепление углекислоты посредством электролиза	493
4. Другие методы	—
III. Превращение карбоновых кислот в соединения других классов, содержащие меньшее число атомов углерода в молекуле	494
1. Непосредственное элиминирование карбоксильной группы	—
2. Элиминирование карбоксильной группы посредством интрамолекулярных перегруппировок	498
3. Окислительное расщепление ненасыщенных кислот и кетокислот	500
Обзор способов получения карбоновых кислот	501
Именной указатель	503
Предметный указатель	517

АЛЬДЕГИДО- И КЕТОНОГРУППЫ

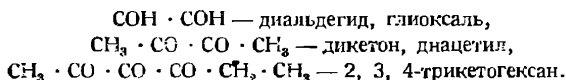
Проф. д-р Юлиус Шмидт, Штуттгарт

Перевод М. В. Гумилевой под редакцией А. В. Кирсанова

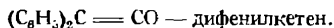
Альдегиды и кетоны содержат двухвалентную группу $>\text{CO}$, называемую карбонилем или карбонильной группой. В альдегидах карбонил связан с атомом водорода и одним углеводородным остатком, в кетонах с двумя углеводородными остатками, что выражается формулами:



Полиальдегиды содержат несколько альдегидных групп, а поликетоны — несколько карбонильных, не связанных с водородом, например:



Кетены, также содержащие карбонил, производятся от карбонил-метилена $\text{CH}_2=\text{CO}$, замещением атомов водорода на алкилы или арилы, например:



Об альдегидо- и кетоналкоголях см. главу «Углеводы».

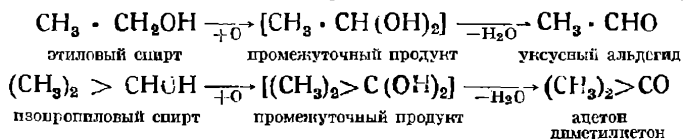
А. МОНОАЛЬДЕГИДЫ И МОНОКЕТОНЫ

В моноальдегидах и монокетонах содержится только одна альдегидная $\text{—C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$ или, соответственно, карбонильная $>\text{CO}$ группа.

1. Способы получения моноальдегидов и монокетонов

1. Окисление алкоголей

При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, вторичных — кетоны, например:



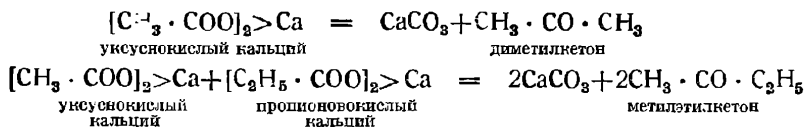
От самого способа получения и произошло название «альдегид» сокращением $\text{Al(kohol)dehyd(rogenatus)}$, т. е. алкоголь, лишенный водорода.

Получение ацетальдегида из этилового спирта. Раствор 200 г двуххромовокислого натрия в 200 г воды смешивают с 100 г спирта и приливают тонкой струей к нагретой до кипения смеси 110 г концентрированной серной кислоты и 200 г воды.

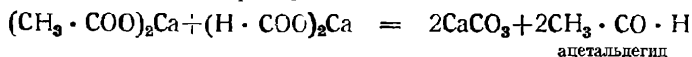
Во время приливания реакционная смесь кипит благодаря выделяющейся теплоте реакции, причем отгоняется ацетальдегид и некоторое количество спирта, воды и ацетала. Из полученного дистиллата очень трудно выделить ацетальдегид перегонкой, поэтому его превращают в альдегидамин. Для этой цели эфирный раствор сырого альдегида, охлаждаемый смесью льда с солью, насыщают сухим аммиаком до тех пор, пока жидкость не будет им сильно пахнуть, и через час отсасывают выпавший кристаллический альдегидамин. Выход около 30 г. Для получения свободного альдегида 10 г альдегидамина растворяют в 10 г воды, раствор смешивают с холодным раствором 15 г серной кислоты в 20 г воды и смесь нагревают на водяной бане с обращенным вниз холодильником. Приемник необходимо погрузить в охлаждающую смесь, так как ацетальдегид кипит при $+21^\circ$.

2. Сухая перегонка солей карбоновых кислот

Кетоны получают сухой перегонкой кальциевых, бариевых или ториевых солей органических кислот. При нагревании соли одной кислоты образуются кетоны с двумя одинаковыми углеводородными остатками, при нагревании смеси солей двух кислот получают кетоны с разными остатками; например:



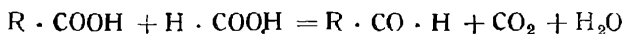
Смесь солей жирной кислоты и муравьиной кислоты дает при сухой перегонке альдегиды, например:



При пропускании паров жирных предельных кислот через нагретую до 300° трубку с цинковой пылью происходит восстановление и образуются альдегиды. Общим методом получения предельных жирных кетонов с одинаковыми заместителями является пропускание паров соответственной кислоты над осажденной окисью цинка¹, нагретой до 400°



При пропускании паров смеси жирной кислоты с избытком муравьиной кислоты через нагретую приблизительно до 300° двуокись титана, муравьиная кислота распадается на окись углерода и воду, причем одновременно жирная кислота восстанавливается до альдегида²:



¹ A. Mailhe, Ch. Z. 33, 242 (1909).

² G. Sabatier und A. Mailhe, C. 1312, I, 1290.