

Л. Физер, М. Физер

Органическая химия. Углубленный курс
Том 2

Москва
«Книга по Требованию»

УДК 54
ББК 24
Л11

Л11 **Л. Физер**
Органическая химия. Углубленный курс: Том 2 / Л. Физер, М. Физер – М.: Книга по Требованию, 2024. – 781 с.

ISBN 978-5-458-50315-0

Второй том систематизированного учебного и справочного руководства по органической химии. Освещены достижения теоретической и прикладной органической химии, особое внимание уделено промышленным методам и реакциям органического синтеза. Может служить справочником для инженерно-технических работников самых различных отраслей химической промышленности и ценным руководством для органиков-исследователей всех направлений.

ISBN 978-5-458-50315-0

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

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 первоизданном 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.

ОБРАЗОВАНИЕ ЦИКЛОВ И ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ

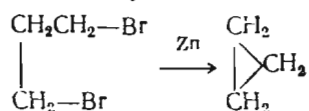
15.1 Циклоалканы. — Циклоалканы кипят на 10—20 °С выше, чем соответствующие *n*-алканы, и имеют приблизительно на 20% большие плотности. Теплота сгорания циклогексана (939 ккал/моль; 11,16 ккал/г) несколько ниже, чем у *n*-гексана; при расчете же на единицу объема величина теплоты сгорания (8,68 ккал/мл) оказывается значительно выше, чем для *n*-гексана (7,58 ккал/мл).

Таблица 1

Циклоалканы

Соединение	Т. пл. °С	Т. кип. °С	Относительная плотность (жидк.)
Циклопропан .	—127	—32,9	0,688
Циклобутан .	—80	11	0,7038
Циклопентан .	—94	49,5	0,7460
Циклогексан .	+6,4	80,8	0,7781
Циклогептан .	—13	117	0,8100
Циклооктан .	+14	147	0,8304

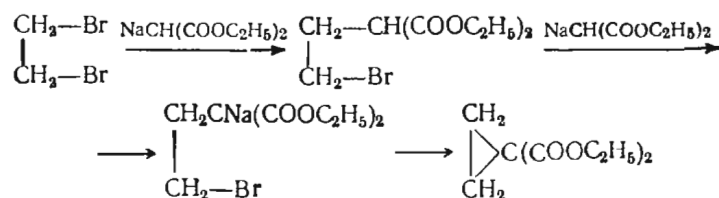
15.2 Ряд циклопропана. — Циклопропан был впервые получен Фрейндом (1881) при действии натрия на 1,3-дибромпропан. Выход углеводорода повышается приблизительно до 70%, если вместо натрия применять цинковую пыль в спирте (Густавсон, 1887):



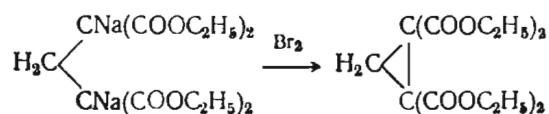
Промышленный способ получения циклопропана заключается в дегалондировании 1,3-дихлорпропана цинковой пылью в водно-спиртовой среде, содержащей иодистый натрий и карбонат натрия (Хасс, 1936).

• Перевод М. Н. Колосова.

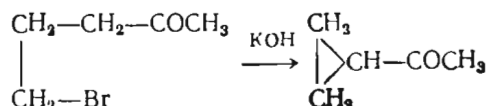
Первые методы синтеза производных циклопропана, имеющих функциональные группы, были разработаны Перкином мл. (1885—1886). Один из этих методов состоит в конденсации дибромэтана с натриймалоновым эфиром. Образуется диэтиловый эфир циклопропандикарбоновой-1,1 кислоты, из которого после омыления и пиролитического декарбоксилирования в мягких условиях получается циклопропанкарбоновая кислота (т. пл. 19 °С, $pK_K=4,8$):



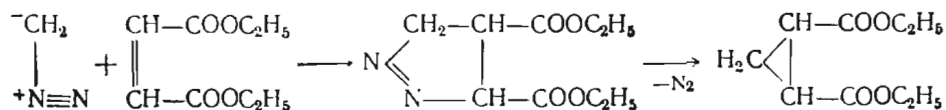
Второй метод Перкина представляет собой обратный процесс: получение бис-натриймалонового производного и замыкание кольца под действием брома или йода:



Следующая реакция является одним из нескольких методов синтеза циклопропанов путем внутримолекулярного дегидрогалондирования соединений с реакционноспособным атомом водорода в α -положении:

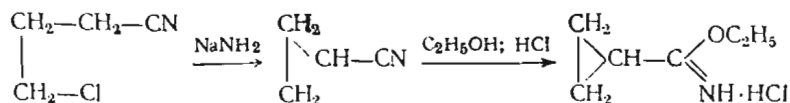


Другим примером получения циклопропанов является реакция, открытая Бюхнером (1890) и заключающаяся в том, что α,β -ненасыщенные карбонильные соединения присоединяют диазометан с образованием пиразолинов, которые при нагревании теряют азот и превращаются в производные циклопропана:

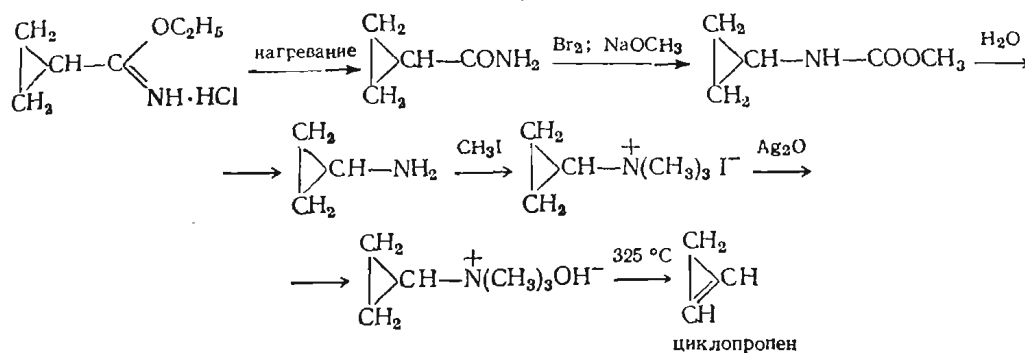


Согласно предварительному сообщению Райнхарта мл. (1960), фотохимическое разложение пиразолина не осложняется побочными реакциями и протекает стереоспецифически.

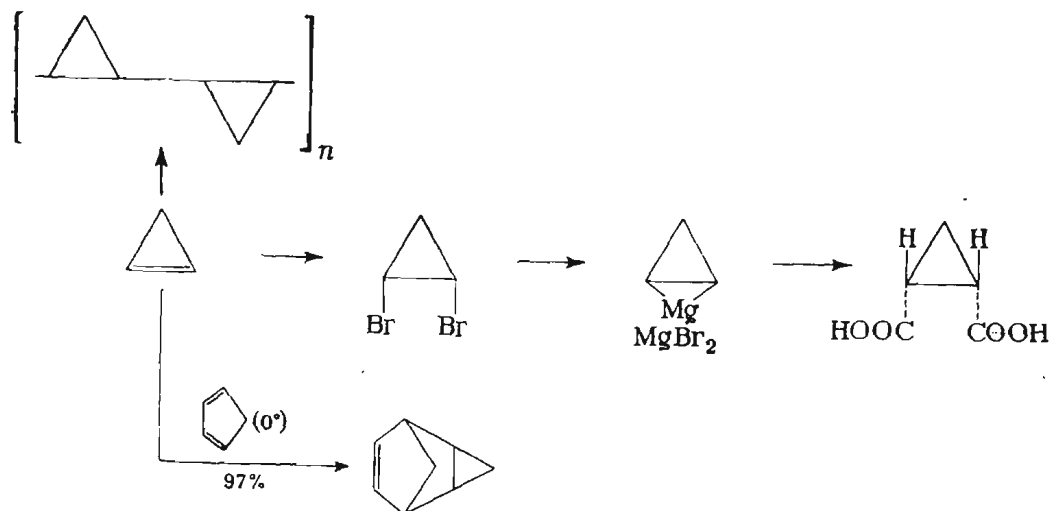
Синтез циклопропена, описанный Демьяновым (1923), а затем Шлаттером¹ (1941) основан на исчерпывающем метилировании циклопропиламина и последующем гофмановском расщеплении четвертичного основания:



¹ Морис Дж. Шлаттер; родился в 1916 г. в г. Чикаго (США); доктор философии Калифорнийского технологического института (ученик Лукаса и Бухманна).

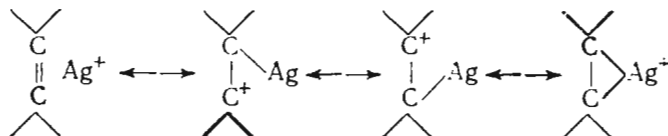


Физические и химические свойства циклопропена изучены Вибергом (1960—1961). При температуре жидкого азота этот углеводород (т. кип. -36°C) представляет собой твердое устойчивое вещество, но при температуре смеси сухого льда с ацетоном он медленно полимеризуется. При пропускании в смеси с гелием над нагретыми до 425°C стеклянными спиралями циклопропен перегруппировывается в метилацетилен; энтальпия этой изомеризации составляет менее $-3,4$ ккал/моль, тогда как для перегруппировки циклопропана в пропилен она равна $-7,9$ ккал/моль (Ноултон и Россини, 1949). Энергия напряжения циклопропена превышает энергию напряжения циклопропана не менее, чем на 8 ккал/моль, а возможно, и значительно больше. Именно этой напряженностью ненасыщенного углеводорода объясняются легкость образования и необычная устойчивость его дибромида и диiodида (последний не реагирует ни с ионами иода, ни с цинковой пылью). Спектр ядерного магнитного резонанса показывает, что дибромид циклопропена обладает *цис*-конфигурацией. Он является единственным вицинальным дибромидом, образующим гриньяровское производное. При карбонизации этого производного, которому приписано строение комплекса $\text{R}_2\text{Mg} \cdot \text{MgBr}_2$, образуется *цис*-циклопропандикарбоновая-1,2 кислота:



Вследствие своей напряженности циклопропен является очень реакционноспособным диенофилом; так, если его пропускать в смеси с азотом через раствор циклопентадиена в хлористом метиле при 0°C , то он сильно поглощается этим раствором. Образующийся аддукт имеет, вероятно, *эндо*-конфигурацию; *экзо*-изомер был получен при помощи

карбеновой реакции Симмонса и Смита (см. 15.4). Выход аддукта с менее реакционноспособным бутадиеном составляет только 37%. Трайнхэм¹ (1956) определил константы равновесия для реакции образования π -комплексов циклических олефинов с ионами серебра в водном растворе и установил, что напряжение в олефиновой системе облегчает комплексообразование:

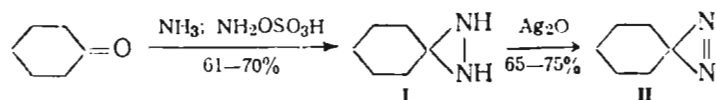


Так, для различных углеводородов константы равновесия в л/моль имеют следующие значения:

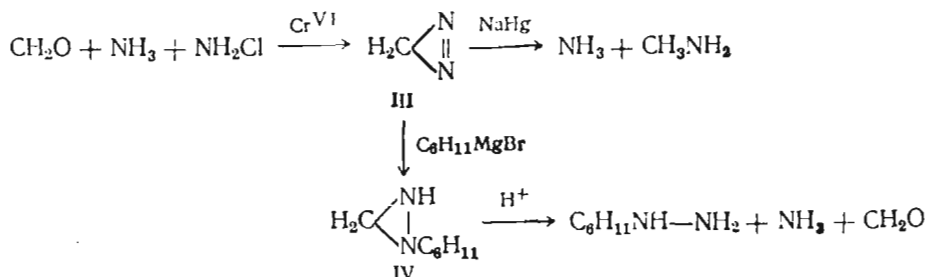
Циклопентен	0,11
Циклогексен	0,019
Циклогептен	0,22
Бициклопентен	0,27
Бициклооктен	0,098

Константа равновесия реакции образования π -комплекса из циклопропена имеет порядок 10^7 .

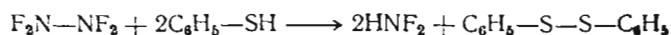
Получив впервые в 1894 г. диазометан, Пехман считал, что это желтое вещество имеет циклическое строение. Однако теперь выяснено, что в действительности это строение имеет недавно открытый бесцветный диазирип. Шмиц и Полсен независимо друг от друга установили (1960), что замещенные диазирины II удивительно легко образуются при дегидрировании диазиридинов I:



Позднее (1962) Шмицу удалось получить сам диазирип III окислением смеси аммиака, хлорамина и формальдегида и доказать его присутствие в растворе путем восстановления до аммиака и метиламина, а также превращением в соединение IV при действии реактива Гриньяра:

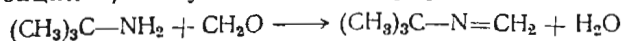


Грехем (1962) разработал затем простой метод синтеза, при помощи которого можно получать чистый диазирип, представляющий собой газ с т. кип. -14°C . Одним из реагентов в этом синтезе является дифторамина, получаемый восстановлением тетрафторгидразина тиофенолом (Фриман, 1960):

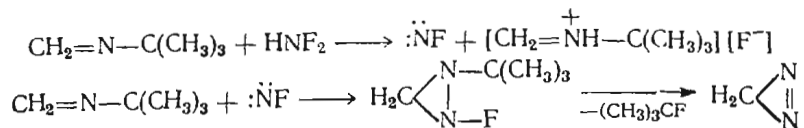


¹ Джеймс Г. Трайнхэм; родился в 1925 г. в Брокстоне (Джорджия, США); доктор философии Северо-Западного университета (ученик Летсингера).

Второй реагент, *трет*-бутилазметин (т. кип. 65 °С), является продуктом конденсации *трет*-бутиламина с формальдегидом:

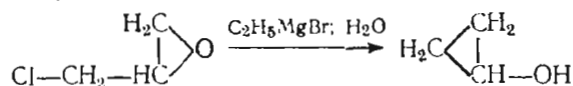


При взаимодействии этих двух реагентов в четыреххлористом угле-роде в вакуумной системе образуется диазириин, который конденсируется в ловушке при -128 °С. Вероятно, реакция протекает следующим образом:

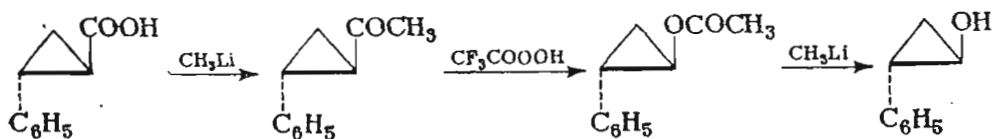


Диазириин менее реакционноспособен, чем диазометан. Он сравнительно медленно разлагается серной кислотой с выделением азота, устойчив к действию *трет*-бутилатных анионов, но иногда взрывается. Принятая для него циклическая структура строго доказана измерением колебательного спектра (Пирс, 1962).

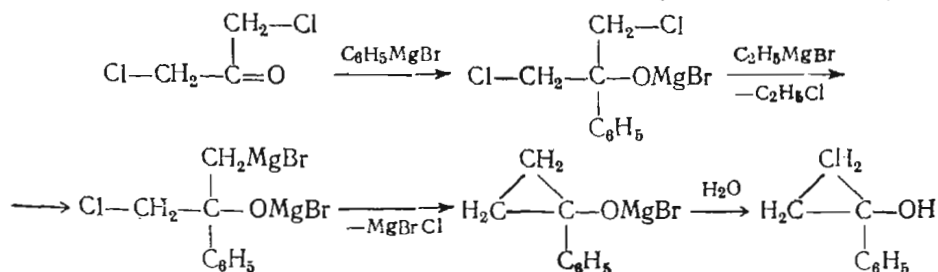
Многочисленные попытки получить циклопропанол приводили лишь к образованию аллилового спирта. Однако Коттл (1943) обнаружил, что циклопропанол может быть получен с удовлетворительным выходом при реакции эпихлоргидрина с этилмагнийбромидом:



При перегонке этот спирт перегруппировывается в пропионовый альдегид, но его удалось охарактеризовать в виде фенилуретана (т. пл. 102 °С) и 3,5-динитробензоата (т. пл. 109 °С). Циклопропанол образует также пропионовый альдегид при нагревании до 80 °С в хлороформном растворе в запаянной трубке, содержащей кислород или воздух или какую-нибудь перекись (Де Пюи, 1961). В отсутствие инициаторов радикальных процессов или в присутствии антиоксидантов реакция протекает лишь в незначительной степени. Общий способ синтеза циклопропанолов, описанный Де Пюи (1961), заключается в превращении замещенной циклопропанкарбоновой кислоты в соответствующий метилкетон, окислении по Байеру—Виллигеру и расщеплении метилитием или алюмогидридом лития:

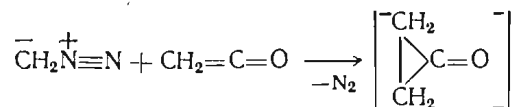


В одностадийном синтезе 1-фенилциклопропанола (Де Пюи, 1962) к эфирному раствору бромистого фенилмагниия прибавляют 1,3-дихлор-ацетон (1 экв), а затем в течение 1 ч одновременно приливают эфирные растворы бромистого этилмагния (3 экв) и хлорного железа (0,1 экв):

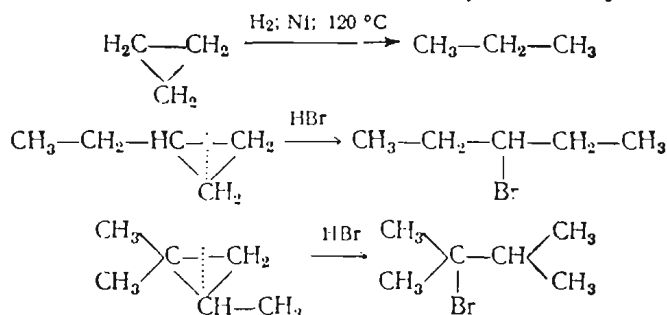


Выход кристаллического 1-фенилциклопропанола составляет 48%. Идея этого синтеза возникла в связи с механизмом, постулированным для синтеза по методу Коттла.

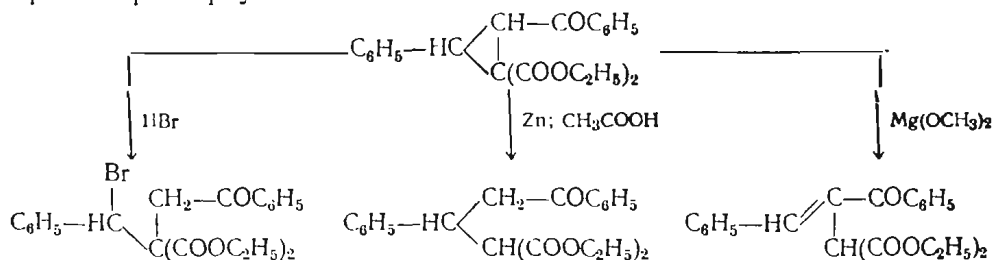
При взаимодействии диазометана с избытком кетена в абсолютном эфире, вероятно, образуется циклопропанон, но в качестве единственных продуктов реакции были выделены лишь полимерные вещества:



Химические превращения циклопропана показывают, что этот углеводород является несколько менее реакционноспособным, чем этилен. Однако он довольно легко подвергается каталитическому гидрированию до *n*-пропана; его кольцо разрывается также при реакциях с бромом, бромистым водородом или серной кислотой. Присоединение бромистого водорода к замещенным циклопропанам протекает по правилу Марковникова: раскрытие кольца происходит между углеродными атомами с наименьшим и наибольшим числом алкильных групп, причем галоид присоединяется к наиболее алкилированному атому углерода:

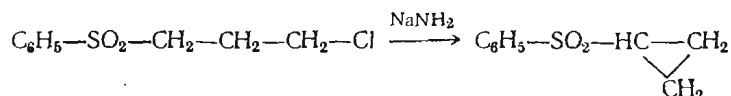


Существование трехчленного цикла было изящно доказано Коулером (1917) путем разрыва связей замещенного циклопропана с каждой из трех сторон треугольника:



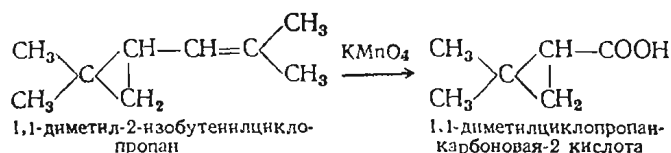
Поскольку все эти реакции протекают как 1,4-присоединение, они показывают, что циклопропановое кольцо образует со смежной карбоильной группой сопряженную систему. Это подтверждается и данными ультрафиолетовой спектроскопии: вещества, имеющие циклопропилэтиленовую группу, поглощают при 210 мк, т. е. близко к величине, характерной для бутадиена (220 мк). Псевдоконъюгация трехчленного цикла, о которой свидетельствуют также дипольные моменты и другие физические данные, показывает, что электроны С—С связи здесь более подвижны, чем обычные σ -электроны, и обладают характеристиками, присущими π -электронам. Это представление позволяет объяснить направление реакции присоединения бромистого водорода (промежуточный π -комплекс, как в случае олефина) и тот факт, что циклопропан образует желтый π -комплекс с тетранитрометаном.

Циклопропилсульфоны получают в результате простой реакции отщепления галогидоводорода от фенил-(γ-галогидпропил)-сульфона под действием амида натрия в специфическом растворителе — диметилевого эфира этиленгликоля* (Линди и Трюс,¹ 1960):



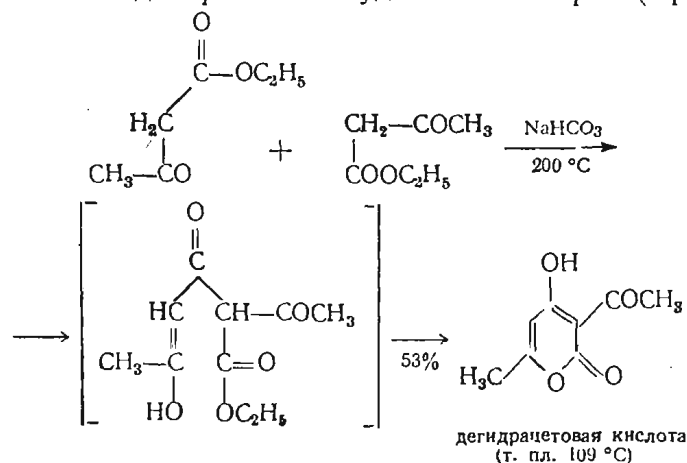
Фенилциклопропилсульфон при реакции с никелем Ренея в кипящем этаноле превращается в циклопропан. В отличие от соответствующих циклопропилкетонов кольцо циклопропилсульфонов не раскрывается под действием реагентов типа HX.

В противоположность этиленовым соединениям циклопропан не реагирует с озоном или с водным раствором перманганата. Различие в устойчивости трехчленного кольца и двойной связи иллюстрируется реакцией окисления перманганатом ненасыщенного производного циклопропана:



Поэтому вещества, содержащие циклопропановое кольцо, можно легко отличить от этиленовых соединений при помощи качественной реакции с перманганатом. Этот реагент используется также для удаления следов пропилена из циклопропана.

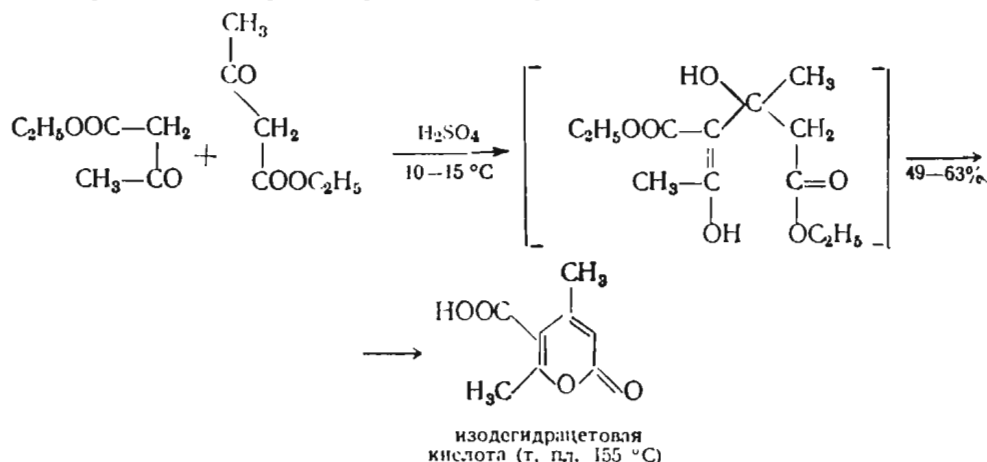
15.3 Кислота Фейста. — Гейтер, открывший ацетоуксусный эфир (1863), описал также образующийся из него димерный продукт, известный под названием дегидрацетовой кислоты. Это кристаллическое реакционноспособное вещество может быть получено нагреванием ацетоуксусного эфира в присутствии следов бикарбоната натрия при 200 °С с одновременным удалением спирта (Арндт, 1924):



* Аналогично, хотя и несколько с большим трудом, возникает трехчленный цикл этиленимина. Например, этиленимин был получен действием двух молей едкого кали на гидробромид β-бромэтиленимина (Габриэль, 1898). Наличие N-арилсульфонильного заместителя сильно облегчает циклизацию; так, β-хлорэтилбензолсульфамид при действии щелочи уже на холоду превращается в бензолсульфонилэтиленимин с выходом 70% (Эфрос, 1963). — Прим. ред.

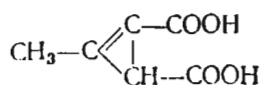
¹ Уильям Е. Трюс; родился в 1917 г. в Чикаго (США); доктор философии Северо-Западного университета (ученик Сьютера).

Эта реакция катализируется основаниями и начинается со сложно-эфирной конденсации, в отличие от катализируемого кислотами процесса, который приводит к образованию изодегидрацетовой кислоты и, вероятно, протекает через первоначальную стадию альдолиза:

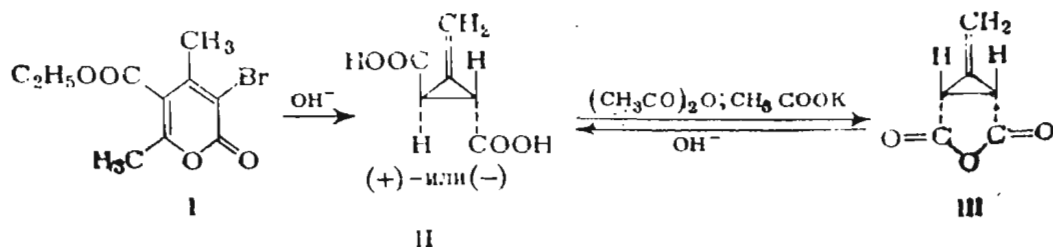


Продукт реакции выделяют частично в виде свободной 4,6-диметилпирон-2-карбоновой-5 кислоты, а частично — в виде ее эфира. Эта конденсация впервые описана Ганчем (1883).

При изучении действия спиртового раствора едкого кали на производное изодегидрацетовой кислоты — 3-бром-5-карбэтокс-4,6-диметилпирон-2 (I), Фейст (1893) выделил интересный продукт $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ (т. пл. 200 °C), позднее названный кислотой Фейста. Поскольку эта кислота оказалась двухосновной, для установления ее строения было необходимо выяснить лишь структуру остатка C_4H_4 , ключом к чему послужило разделение вещества на энантиомеры $[\alpha]_D = +116^\circ$ и $[\alpha]_D = -128^\circ$. Проблема привлекла внимание ряда исследователей, в частности Инголда и Торна¹ (1922—1925), которые пришли к выводу, что это соединение представляет собой 1-метилциклопропен-2,3-дикарбоновую кислоту:



Через 30 лет после открытия этой кислоты Фейст (1924) возвратился к исследованию ее строения и пришел к заключению, что эта формула является правильной. Однако позднее Эттлингер² (1952) определением по Куну—Роту (см. 11.5) установил, что кислота Фейста не содержит C-метильной группы, и доказал химическим путем, что в действительности она является 1-метилidenциклопропан-транс-дикарбоновой-2,3 кислотой II:



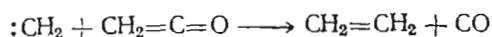
¹ Джоселин Филд Торп (1872—1940); родился в Клепхэме (Англия); доктор философии Гейдельбергского университета (ученик Ауверса).

² Мартин Г. Эттлингер; родился в 1925 г. в Остине (штат Техас, США); доктор философии Гарвардского университета (ученик Физера).

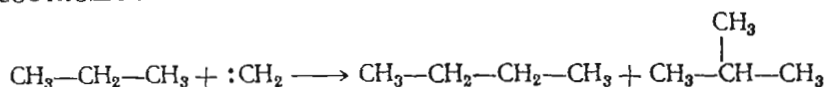
15.4 Карбены. — Карбеном, или метиленом, называется соединение $:\text{CH}_2$, т. е. метиленовая группа с неподеленной парой электронов. Если кетен облучать светом с длиной волны 300—370 мк, то он разлагается, и в качестве главных конечных продуктов получают этилен и окись углерода в соотношении приблизительно 1:2 (Норриш, 1933). Проведенные Кистяковским (1933—1961) подробные исследования искрового фотохимического разложения кетена в газовой фазе показали, что в данном случае первичными продуктами реакции являются карбен и окись углерода:



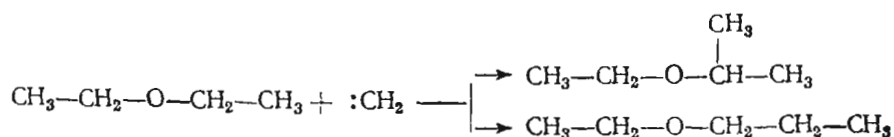
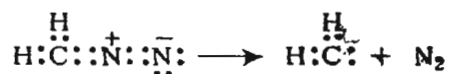
Этилен же образуется не путем сочетания двух молекул карбена, а в результате сложного ряда реакций, которому приблизительно соответствует следующее уравнение:



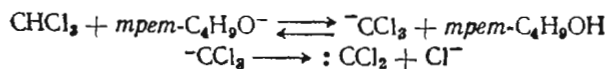
Одной из характерных и необычных реакций карбена, который в высшей степени неустойчив, является атака связи $\text{C}-\text{H}$ с образованием $\text{C}-\text{CH}_3$, называемая реакцией внедрения. Так, карбен, получающийся из кетена, реагирует в газовой фазе с пропаном, образуя *n*-бутан и изобутан в соотношении 7:4.



Если бы взаимодействие в этом случае подчинялось закону вероятности, то *n*-бутан и изобутан должны были бы получиться в соотношении 6:2. Следовательно, подобно радикалу хлора при фотохимическом хлорировании (см. 4.11), карбен легче реагирует со связями $\text{C}-\text{H}$ вторичных атомов углерода, чем первичных. Меервейн нашел (1942), что карбен, образующийся при пиролизе или облучении диазометана в присутствии диэтилового эфира внедряется в молекулу эфира двумя путями:



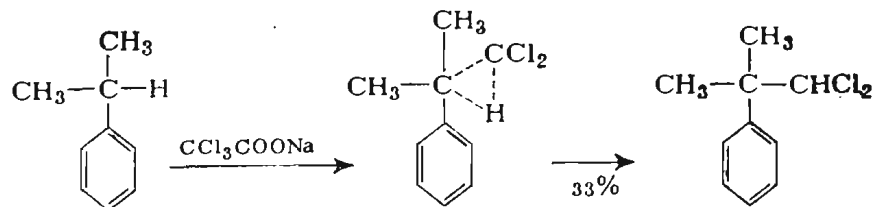
Другая необычная реакция карбенов заключается в их присоединении к двойной связи с образованием циклопропановых соединений (Деринг, 1954; Скелл¹, 1956). Дихлоркарбен, получающийся из хлороформа под действием *трет*-бутилата калия в присутствии какого-либо олефина, немедленно реагирует с этим олефином с образованием производного 1,1-дихлорциклопропана. Предполагается, что дихлоркарбен в этом случае возникает следующим образом:



¹ Филип С. Скелл; родился в 1918 г. в Нью-Йорке, США; доктор философии университета в Дьюке (ученик Хаузера).

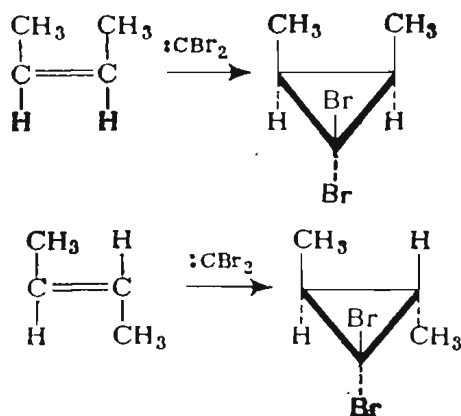
Более высокий выход дихлоркарбена получается при действии *трет*-бутилата калия на этиловый эфир трихлоруксусной кислоты (Пархэм, 1959).

В. Вагнер (1959) разработал метод получения дихлоркарбена термическим разложением трихлорацетата натрия в 1,2-диметоксиэтаноле (ср. 4.9). Как установил Филдс, этот метод значительно лучше других для целей внедрения :CCl_2 в C-H -связи углеводородов. Так, если смесь кумола, трихлорацетата натрия и 1,2-диметоксиэтанола кипятить до прекращения выделения CO_2 (12 ч), то образуется β,β -дихлор-*трет*-бутилбензол с выходом 33%:

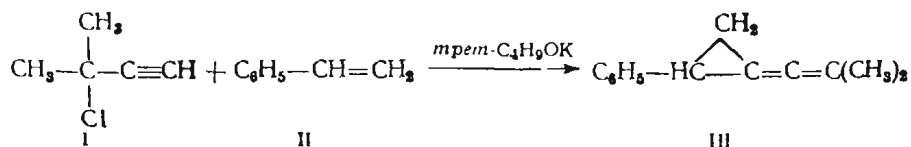


При получении дихлоркарбена из хлороформа и *трет*-бутилата калия или из этилового эфира трихлоруксусной кислоты и метилата натрия этот же продукт образуется с выходом только 0,5 и 5%.

Скелл (1956) установил, что реакция присоединения карбенов является стереоспецифической. Например, дибромкарбен с *цис*-бутеном-2 образует *цис*-1,1-дибром-2,3-диметилциклопропан, а с *транс*-бутеном-2 — соответствующее *транс*-циклопропановое соединение:



Хартцлер¹ нашел (1959), что при действии *трет*-бутилата калия на 3-хлор-3-метилбутин-1 (I) в присутствии стирола II образуется алленилкарбен, который реагирует со стиролом с образованием 1-(2-метилпропенилиден)-2-фенилциклопропана III:



Он показал также, что реакции алленилкарбена с 2-бутенами представляют собой стереоспецифическое *цис*-присоединение.

Скелл (1956) и Деринг (1958) выяснили, что присоединение дибромкарбена и дихлоркарбена к олефинам протекает с тем большей

¹ Харрис Д. Хартцлер; родился в 1932 г.; доктор философии Чикагского университета (ученик Урри).