

И. Губен

**Методы органической
химии**

Том 3. Выпуск 1

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
И11

И11 **И. Губен**
Методы органической химии: Том 3. Выпуск 1 / И. Губен – М.: Книга
по Требованию, 2014. – 432 с.

ISBN 978-5-458-37602-0

ISBN 978-5-458-37602-0

© 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

ОТ ИЗДАТЕЛЬСТВА

Химическая промышленность СССР имеет за последние годы огромные достижения. Большое развитие за этот период получило производство органических веществ. Создан целый ряд новых, не существовавших в до-революционное время производств, как-то: синтетического каучука, пластических масс, органических красителей, искусственного волокна и т. д. Во второй пятилетке органическая химическая промышленность получает еще более широкое развитие.

Поставленные партией и правительством задачи освоения сложнейших производств делают жизненно необходимой задачу подготовки высококвалифицированных кадров как в области технологии, так и в области исследовательской.

Поэтому перед издательством стоит огромной важности задача — выпуск наряду с серьезными учебниками по химии и технологии соответствующих производств ряда переводных иностранных трудов, отражающих новейшую иностранную технику, перевод ряда классических трудов, справочников, зарекомендовавших себя с лучшей стороны в мировой химической литературе.

Перевод капитального труда Губен-Вейля — первый шаг в этом направлении. Ввиду большого объема книги, насчитывающей сотни печатных листов, в первую очередь издается один том (III). Выбор на данный том пал потому, что он был издан последним и содержит литературные данные до 1930 года включительно.

Содержание тома представляет большой интерес для работающих экспериментально в области органической химии.

Книга выпускается тремя отдельными выпусками. Первый выпуск (гидроксильная группа, алкоксильные группы, углеводы) выходит под редакцией П. Г. Сергеева и П. П. Шорыгина, второй выпуск (альдегиды и кетоны, хиноны, лактоны, карбоксильная группа) под редакцией А. В. Кирсанова и третий выпуск (озониды, перекиси, антоцианы, дубильные вещества, оксониевые соединения, галлоидные и сернистые соединения) под редакцией В. М. Родионова.

Вследствие новизны издания подобного рода руководств издательство обращается ко всем пользующимся данным трудом с просьбой и правлять свои пожелания, отдельные замечания в редсектор Госхимтехиздата (проезд Владимирова, 4) с тем, чтобы в дальнейшем при издании следующих томов, а также других капитальных трудов можно было учесть недостатки первого опыта.

СОДЕРЖАНИЕ

ГИДРОКСИЛЬНАЯ ГРУППА

Д-р Георг Ган. Перевод Э. М. Левиной, под редакцией проф. П. Г. Сергеева

	Стр.
Качественные реакции	17
I. Общие реакции гидроксильной группы	—
1) Ацетилирование	18
2) Бензоилирование	20
3) Этерификация посредством хлорангидридов сульфоновых кислот	22
4) Карбометоксипроизводные фенолкарбоновых кислот	23
5) Образование кислых эфиров двуосновных кислот	27
6) Образование уретанов	28
7) Фенилизотионат. Образование эфиров фенилкарбаминовой кислоты	29
8) α -Нафтилизотионат	30
9) Карбоксэтилизотионат	—
10) Этерификация	31
11) Магнийиодалканы	—
II. Реакции спиртового гидроксильного	—
1) Хлористый кальций	—
2) Иодистоводородная кислота	32
3) Альдегиды	—
4) Хлорангидриды органических кислот	—
5) Отщепление воды гликолями	—
6) Фенилгидразин	33
7) Иодоформная реакция Либена	—
8) Реакция с угольной кислотой на гидроксильные соединения	34
9) Реакция с нитрилами	—
III. Реакции первичных, вторичных и третичных спиртов	35
1) Окисление	—
2) Восстановление	36
3) Превращение в нитросоединения и обработка последних азотистой кислотой	—
4) Отношение к треххлористому фосфору	37
5) Отношение к бромю	—
6) Отношение к азотной кислоте	—
7) Отношение к трехокиси хрома	38
8) Отношение к сернистой окиси ртути	—
9) Отношение к хлористому ацетилю	—
10) Отношение к фталевому ангидриду	—
11) Ксантогеновая реакция	39
12) Колориметрический метод	40
13) Скорость этерификации	—
14) Поглощение температуры затвердевания	41
15) Плотность паров	—
IV. Реакции эфиров	—
1) Реакции аци- (гидроксильной) формы	42
а) Фенилизотионат	43
б) Хлорангидриды кислот	—

с) Хлорное железо	43
d) p-Нитроантидиазобензолгидрат	—
e) Тетранитрометан	—
f) Бром	—
g) Озон	44
h) Медные соли	—
i) Реакция с эфиром азодикарбоновой кислоты	—
2) Реакции кето- (псевдо-) формы	45
V. Реакции трифенилкарбинолов	—
1) Образование солей	—
2) Восстановление	—
3) Образование сложных эфиров	46
4) Образование простых эфиров	—
5) Отщепление воды	—
6) Конденсация	—
VI. Реакции фенольного гидроксила	46
1) Разбавленные растворы едкого кали или натра	—
2) Окисление	48
3) Хлорное железо	49
4) Серная кислота, содержащая азотистую кислоту	—
5) Метавападат аммония	—
6) Диазорастворы	51
7) Фталевый ангидрид	—
8) Сплавление с едким кали	52
9) Бромная вода	—
10) Сплавление с едким натром	—
11) Реакция с нитрилами	—
VII. Реакции одно- и многоатомных фенолов	54
А. Общие реакции	—
В. Реакции, характерные для двуатомных фенолов	—
1) Реакции орто-соединений	—
a) С хлорным железом	—
b) С солями сурьмы	—
c) Замыкание кольца	55
2) Реакции мета-соединений	56
a) С хлорным железом	—
b) С фталевым ангидридом	—
c) С углекислой щелочью	—
d) С монохлорформальдоксимом	—
e) С азотистой кислотой	56
f) С диазобензолом	—
3) Реакции пара-соединений	57
a) С хлорным железом	—
b) Окисление в хиноны	—
c) С гидроксиламином	—
С. Реакции, характерные для трехатомных фенолов	—
1) Реакции виципальных соединений	—
a) С хлорным железом	—
b) С уксуснокислым свинцом	—
c) С иодом	—
d) С кислородом	—
2) Реакции асимметричных соединений (ряда оксигидрохинона)	—
a) С хлорным железом	—
b) Образование флуоронов	—
3) Реакции симметричных соединений	—
Количественные определения	58
1) Определение ацетильных групп	—
a) Метод Бенедикта и Ульцера	59
b) Ускоренные методы определения ацетильного числа. Метод Венцеля	—
c) Определение ацетильных групп в эфирных маслах	60

2) Определение бензоильной группы	61
3) Метод Герцога и Ганку	62
4) Метод Чугаева и Церевитинова	—
5) Определение спиртов в эфирных маслах по Церевитинову	64
6) Метод Гелля для количественного определения первичных спиртов	—
7) Титрование фенолов диазорастворами	65
8) Титрование фенолов бромом или иодом	66
9) Определение фенольного гидроксилла посредством натрийаида	67
10) Метод Даниеля и Нирешштейна	—
11) Алкилирование и количественное определение метоксильных групп по Цейзлю	—
12) Количественное осаждение фурфуролом	—
Введение гидроксильной группы	68
I. Введение гидроксильной группы путем превращения других групп	—
1. Окисление	—
2. Восстановление	—
3. Превращение галоидных соединений и сложных эфиров	—
Методы омыления галоидных соединений	69
А. Получение спиртов	—
а) Действием воды	—
б) Действием едких, углекислых и двууглекислых щелочей	70
в) Действием окиси свинца, гашеной извести, баритовой воды, углекислого кальция	71
г) Действием окиси серебра	72
д) Действием уксуснокислых серебра или кальция	—
е) Действием галоидзамещенных алкилбензоатов	74
ж) Получение гликолей из двугалоидных соединений	75
з) Через промежуточное образование сложных эфиров	—
и) Омылением эфиров щавелевой, бензойной, муравьиной и других кислот	—
В. Получение фенолов	—
а) Действием сплавленных щелочей	—
б) Действием углекислых щелочей	76
в) Из галоидпроизводных фенолов	77
г) Из галоидпроизводных хинонов	80
д) В нафталиновом ряду	—
е) В антрахиноновом ряду	—
4. Превращение первичных аминов	81
А. Превращение алифатических аминов	—
В. Превращение ароматических аминов	83
1) Превращение аминов посредством азосоединений	—
а) Кипячением с водой	—
б) Метод работы с трудноразлагающимися диазосоединениями	—
в) Метод работы с нестойкими аминами и фенолами	84
г) Метод частичного замещения аминогруппы на гидроксил в соединениях с несколькими аминогруппами	85
д) Превращение при одновременном нитровании	—
е) Превращение при одновременном сульфировании	—
ж) Превращение при одновременном ацетилировании	86
з) Аномальные реакции	—
2) Непосредственный гидролиз аминов	87
а) Кипячение нитроаминов с едкими щелочами	—
б) Нагревание с разбавленными кислотами или растворами солей	88
в) В нафталиновом ряду	—
3) Превращение амина посредством сульфитной реакции	90
5. Превращение сульфокислот	91
6. Превращение нитрогруппы	96
7. Отщепление окиси углерода от карбоновых кислот	97
8. Отщепление двуокиси углерода от фенолкарбоновых кислот	—
II. Введение гидроксильной группы с помощью металлоганических соединений	—

1) Посредством магниевых соединений	97
a) Первичные спирты	98
b) Вторичные спирты	102
c) Третичные спирты	104
d) Гликоли	109
e) Непределенные спирты с этиленовой связью	111
f) Непределенные спирты с ацетиленовой связью	116
g) Кетонспирты	118
h) Аминспирты	—
i) Галогидоспирты	119
2) Синтезы при помощи кальция	—
3) Синтезы при помощи цинкорганических соединений	120
a) Первичные спирты	—
b) Вторичные спирты	—
c) Третичные спирты	121
d) Эфиры оксикислот	123
4) Синтезы при помощи натрий- и ртутьорганических соединений	124
a) Действие натрия и галогидных алкилов и арилов на сложные эфиры, хлорангидриды кислот и кетоны	—
b) Трифенилметилнатрий	125
c) Ацетоннатрий	126
d) Фенилацетиленнатрий	127
III. Введение гидроксильной группы посредством реакций присоединения и конденсации	—
1) Реакции присоединения непредельных соединений	—
a) Присоединение воды по месту двойной связи	—
b) Присоединение хлорноватистой кислоты по месту двойной связи	129
c) Присоединение формальдегида по месту двойной связи	—
2) Реакции присоединения окисей алкиленов	130
a) Окиси алкиленов алифатического ряда	—
b) Окиси алкиленов гидроароматического ряда	131
c) Непределенные, циклические окиси алкиленов	—
3) Реакции конденсации со спиртами	132
a) Конденсация спиртов между собой	—
b) Конденсация спиртов с фенолами	—
4) Реакции конденсации с альдегидами	—
a) Конденсация альдегидов между собой	—
b) Конденсация альдегидов с кетонами	133
c) Конденсация альдегидов с хлороформом	—
d) Конденсация формальдегида с альдегидами или кетонами	134
e) Конденсация формальдегида с алифатическими аминами	135
f) Конденсация формальдегида с амидами кислот	—
g) Конденсация формальдегида с фенолами	136
h) Конденсация формальдегида с третичными основаниями бензольного ряда	137
i) Конденсация альдегидов с пиридинами	—
k) Конденсация альдегидов с производными бензола	—
l) Другие реакции конденсации альдегидов	138
5) Конденсация кетонов	139
a) Конденсация кетонов между собой	—
b) Конденсация кетонов с хлороформом	—
c) Конденсация эфиров кетонкислот	—
d) Конденсация с ароматическими аминокислотами	140
e) Другие реакции кетонов	—
6) Конденсация кислот и сложных эфиров	—
IV. Введение гидроксильной группы посредством интрамолекулярных перегруппировок и внутримолекулярных конденсаций	141
a) Образование калийной соли <i>p</i> -фенолсульфокислоты из фенилсернистого калия	—
b) Образование натриевой соли салициловой кислоты из фенилуглекислого натрия	—

c) Образование оксиазобензолов из азоксибензолов	141
d) Образование параминдальной кислоты из глиоксала	—
e) Изомеризация дикетонов в энолы	—
f) Образование оксикислот из дикетонов	—
g) Переход дихлор- β -нафтохинона в дихлороксиинденкарбоновую кислоту	143
h) Образование триацетоксиафталина из нафтохинона и уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты	—
i) Образование <i>p</i> -аминофенола из фенилгидроксиламина при действии серной кислоты	144
k) Образование <i>o</i> - и <i>p</i> -диметиламинофенолов из окисей диалкиланилинов	—
l) Образование хинолей из арилгидроксиламинов	—
m) Перегруппировка бензиловых эфиров	—
n) Внутренние конденсации	145
Удаление и превращения гидроксильной группы	146
I. Удаление гидроксильной группы	—
1) Восстановлением	—
2) Отщеплением воды	147
a) Из одноатомных спиртов действием подотнимающих средств	—
b) Из одноатомных спиртов при действии катализаторов	—
c) Из двуатомных спиртов	—
d) Из многоатомных спиртов	149
e) Из оксикислот	—
II. Превращения гидроксильной группы	—
1) Алкоголяты, феноляты и лаки	—
a) Алкоголяты	—
b) Феноляты	151
c) Лаки	153
2) Простые эфиры	157
a) Алифатические эфиры	—
b) Ароматическое эфиры	—
c) Окиси алкиленов	—
3) Сложные эфиры	—
a) Эфиры спиртов	—
b) Сложные эфиры фенолов	160

АЛКОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ И ОКСИ ДВУАТОМНЫХ РАДИКАЛОВ

Проф. д-р *Ганс Меервейн*. Перевод *П. И. Воскресенского*, под редакцией проф. *П. Г. Сергеева*

Алкоксильные группы	162
A. Простые эфиры	163
I. Получение простых эфиров	—
1. Получение простых эфиров путем алкилирования	—
a) Алкилирование с отщеплением воды	—
Этерификация без катализатора	—
Этерификация с катализатором	164
Этерификация посредством серной и соляной кислот	—
Алифатические эфиры	—
Эфиры энолов	167
Эфиры фенолов	—
Чисто ароматические эфиры	169
Этерификация с помощью органических сульфокислот	—
b) Алкилирование с отщеплением галогеноводорода	—
c) Алкилирование путем двойного замещения	171
2) Алкилирование посредством галогидных алкилов	—
Получение алифатических эфиров или алкоксильных соединений	172
Эфиры энолов	174

Получение эфиров фенолов	174
Получение эфиров аминфенолов	176
Ненормальное течение алкилирования фенолов, алкилирование фенолов в ядро	—
Затруднения при алкилировании; невозможность алкилирования	177
Применение ароматических галоидных соединений	178
Алкилирование с применением серебряных солей	180
Алкилирование эфиров оксикислот	—
2) Алкилирование посредством диалкилсульфата	181
Метилирование фенолов	182
Метилирование фенолкарбоновых кислот	—
Алкилирование чувствительных к различным реагентам веществ	183
Метилирование моно-, ди- и полисахаридов	184
Трудно алкилирующиеся соединения	185
Полное использование диметилсульфата	—
3) Алкилирование при помощи эфиров арилсульфоновых кислот	187
4) Алкилирование посредством солей алилсерных кислот	—
д) Алкилирование посредством алифатических диазосоединений	189
е) Алкилирование посредством хлоруглеродных эфиров	192
г) Алкилирование посредством четвертичных аммониевых оснований	193
2. Действие на галоидные алкилы окислов металлов	—
3. Замещение диазогруппы алкоксильными и ароксильными группами	194
4. Присоединение спиртов и фенолов к ненасыщенным соединениям	—
5. Отщепление спиртов от ацеталей	195
Получение α -фенилвинилалкиловых эфиров из ацеталей ацетофенона	197
6. Получение эфиров β -алкоксикротоновой кислоты из анилацетоксиуксусного эфира	198
7. Действие металлоорганических соединений на галоидозэфиры и ацетали	199
8. Специальные способы получения эфиров	200
9. Получение галоидозэфиров	—
II. Свойства эфиров	203
1. Расщепление эфиров при нагревании	—
2. Омыление и расщепление эфиров при действии химических реагентов	—
а) Омыление водой	204
б) Омыление щелочами	—
в) Омыление кислотами	205
г) Омыление хлористым алюминием	209
д) Омыление хлорокисью фосфора	210
е) Омыление эфиров энолов	—
ж) Переход алкильных групп при нагревании	211
з) Расщепление простых эфиров щелочными металлами	—
и) Расщепление при помощи металлоорганических соединений	212
к) Расщепление простых эфиров при помощи хлорангидридов кислот	—
л) Внутримолекулярное дезалкилирование	213
м) Замещение алкоксильной группы водородом	—
3. Внутренние перегруппировки эфиров	214
а) Внутренние перегруппировки эфиров энолов	—
б) Внутренние перегруппировки простых эфиров фенолов по Кляйзену	215
III. Качественный анализ эфиров	219
IV. Количественное определение метоксильных и этоксильных групп	—
1) Метод Цейделя	—
Замечания к определению метоксила по Цейделю	223

Выполнение определения в случае легко летучих веществ	223
Выполнение определения в случае веществ, содержащих серу	224
Метод Кирпаля и Бюна	—
В. Ацетали	225
I. Получение ацеталей	226
1. Конденсация альдегидов со спиртами	—
а) В отсутствие катализатора	—
б) В присутствии катализатора. (Способ получения ацеталей по Фишеру и Гиббе)	227
2. Получение ацеталей бензальдегида из бензальанилина	232
3. Действие эфиров ортомуравьиной кислоты на альдегиды и кетоны. (Способ получения ацеталей по Кляйзену).	233
а) Получение ацеталей при помощи готовых эфиров ортомуравьиной кислоты	—
б) Получение ацеталей при помощи эфиров ортомуравьиной кислоты в момент их образования	235
4. Действие эфиров ортокремневой кислоты на альдегиды и кетоны	237
5. Взаимодействие альдохлоридов (алкилидендихлоридов) и 1-галоидоэфиров со щелочными алкоголями и фенолятами	238
6. Присоединение спиртов к ацетилену и эфирам ацетиленкарбоновых кислот	239
7. Действие магнийорганических соединений на эфиры ортомуравьиной кислоты	—
8. Взаимное превращение ацеталей	240
9. Кетенацетали и ацетали окиси углерода	241
II. Расщепление ацеталей	242
III. Расщепление циклических метиленацеталей.	
Метилendioксигруппа	244
Расщепление при помощи кислот	246
Расщепление при помощи щелочей	247
Расщепление магнийорганическими соединениями	247
Расщепление водородом в момент выделения	—
С. Эфиры ортокислот	—
Получение действием алкоголятов натрия на хлороформ	—
Получение действием солянокислых иминоэфиров с избытком спирта	248
Получение действием магнийгалоидалкилов на эфиры ортоугольной кислоты	—
Получение замещением	—
Окисная группа (окиси алкиленов)	249
I. Получение окисей алкиленов	250
1. Отщепление воды от гликолей	—
2. Отщепление галоидоводорода от галоидгидринов	251
3. Получение α -окисей окислением ненасыщенных соединений надбензойной кислотой	253
4. Получение кетооксидосоединений действием перекиси водорода на α , β -ненасыщенные кетоны	254
5. Получение эфиров глицидных кислот конденсацией кетонов с эфирами α -хлоржирных кислот	255
6. Получение кетооксидосоединений конденсацией ω -галоидацетофенонов с ароматическими альдегидами	256
7. Получение окисей этиленов сухой перегонкой высокомолекулярных холипов	—
II. Определение, свойства и превращения окисей алкиленов	257
1. Внутримолекулярные перегруппировки	—
2. Присоединение водорода	259
3. Присоединение воды	260

4. Присоединение спиртов	261
5. Присоединение галоидоводорода	—
6. Присоединение аммиака и аминов	262
7. Присоединение бисульфита натрия	263
8. Присоединение синильной кислоты	—
9. Присоединение галоидалкилов и галоидангидридов кислот	264
10. Присоединение натралонового эфира	—
11. Действие металлоорганических соединений	—

УГЛЕВОДЫ

Проф. д-р *Ганс Прингсгейм* и д-р *Арнольд Штейнгровер*. Перевод
Л. Н. Павлова, под редакцией проф. *П. П. Шорыгина*

Содержание и литература	265
А. Моносахариды	266
Получение и превращения диоз и триоз	—
Гликолевый альдегид	—
Этилциклоацеталь гликольальдегида	267
Глицериновый альдегид	—
Диоксиацетон	268
Метилглиоксаль	269
Получение пентоз и гексоз	270
Пентозы	271
Метилпентозы	272
Гексозы	273
Переход к монозам с большим числом атомов углерода	277
Присоединение к моносахаридам синильной кислоты. Восстановление полученных альдоновых кислот при помощи амальгамы натрия	—
Переход к моносахаридам с меньшим числом атомов углерода	279
Метод Воля	—
Метод Руффа	281
Метод Веермана	—
Соединения моносахаридов с фенилгидразином	282
Гидразоны	—
Озазоны	283
Озоны	284
Фенилгидразиды кислот	—
Продукты окисления	285
Получение альдоновых кислот	—
Лактоны	287
Превращение альдоновых кислот в их эпимеры	288
Получение сахарной, слизевой и аллослизевой кислот	—
Продукты восстановления	291
Восстановление лактонов альдоновых кислот посредством амальгамы натрия	—
Восстановление дикарбоновых кислот в монокрбоновые	—
Получение глюкуроновой кислоты биологическим путем	292
Многозначные спирты	293
Восстановление альдоз в многозначные спирты	—
Бензальсоединения многозначных спиртов	—
Сахариновые кислоты и сахарины	294
Алкилглюкозиды	297
Ацильные производные моносахаридов	301
Ацетаты	—
Эфиры других органических и неорганических кислот	304
Ацетогалагенозы	306
Получение ацетобромглюкозы	—
Превращения ацетобромглюкозы	307
Ацетоид- и ацетофторглюкозы	310