

В. Хиккинботтом

**Реакции органических
соединений**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 004
ББК 92
В11

В. Хиккинботтом
В11 Реакции органических соединений / В. Хиккинботтом – М.: Книга по Требованию, 2013. – 561 с.

ISBN 978-5-458-25126-6

Предлагаемая вниманию читателей книга Хиккинботтома «Реакции органических соединений» занимает среди руководств по органической химии особое место. В книге дана систематическая характеристика методов получения и свойств различных групп органических соединений, а также методов исследования и идентификации их. Отдельные главы посвящены соединениям, характеризующимся наличием определенной функциональной группы, причем приводятся типичные особенности этих соединений, важнейшие реакции, обусловленные наличием данной функциональной группы, а равно и методы введения этой группы. К каждой главе приложены таблицы физических и химических характеристик наиболее распространенных соединений описываемого класса и их производных. Экспериментальный материал в значительной части дан в виде выдержек из оригинальной литературы. Книга предполагает знакомство читателя с основами органической химии и лабораторной техники и предназначена для студентов, изучающих органическую химию, для химиков и инженеров, работающих в области органической химии и технология.

ISBN 978-5-458-25126-6

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2013

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2013

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 РЕДАКЦИИ

Предлагаемая вниманию читателей книга Хиккинботтома «Реакции органических соединений» занимает среди руководств по органической химии особое место. По характеру изложения и расположения материала книга отличается и от обычных учебников, в которых с различной полнотой дается систематическое изложение основ органической химии, и от справочных руководств типа Губена или Лассар-Кона, подробно описывающих методы, применяемые при синтезе органических соединений (способы окисления, нитрования, введения гидроксильной группы и т. д.) и, в еще большей степени, от руководств типа Г. Мейера, посвященных описанию способов анализа и определения строения органических веществ. Задача, которую поставил перед собою автор и с которой он удачно справился, заключалась в том, чтобы дать в сравнительно небольшом объеме подробную характеристику химических свойств важнейших классов органических соединений. Такой способ изложения несомненно имеет свои достоинства, так как позволяет с достаточной полнотой быстро ознакомиться со свойствами и реакциями органических соединений определенного класса.

К достоинствам книги следует отнести сжатое и ясное обобщение огромного фактического материала с обильными ссылками на оригинальные статьи и специальную литературу.

Весьма ценным является то, что автор систематически отмечает границы применимости определенных реакций и случаи когда реакция, имеющая более или менее общий характер, протекает ненормально.

Полнота характеристики важнейших классов органических соединений значительно выигрывает от того, что автор часто останавливает свое внимание на освещении вопроса о влиянии строения этих соединений, на реакционную способность характерных групп (например, сводная таблица, иллюстрирующая подвижность галоида в различных органических галоидопроизводных и др.).

Следует отметить, что описание способов получения большого числа препаратов, приводимое автором в качестве примеров, может иметь и самостоятельное значение, тем более, что очень многие из них не встречаются в других руководствах на русском языке.

Учитывая, что автор книги использовал литературные источники, главным образом, до 1933 г., нам казалось целесообразным внести в книгу некоторые дополнения, не меняя, однако, основного направления и объема книги. Выбор этих дополнений представлял некоторые трудности, так как краткость книги Хиккинботтома по сути своей ставила в этом отношении огра-

ничения, выходить за пределы, которых значило бы перерабатывать оригинал, что, по нашему мнению, не вызывалось необходимостью. Поэтому дополнены новейшими данными разделы и вопросы, имеющиеся у Хиккинботтома, а также даны некоторые более совершенные описания экспериментов, опубликованные за последние годы.

Дополнения, данные редактором и переводчиками, выделены и соответственно обозначены.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

Несмотря на большое число появляющихся время от времени книг по органической химии, автор уверен, что опубликование еще одного труда, трактующего этот вопрос с несколько отличной точки зрения, представит известный интерес.

Вместо обычного курса органической химии автор попытался дать полный обзор реакций типичных групп, преимущественно с точки зрения лабораторной практики и, по мере возможности, указать границы применения так называемых «общих реакций». Логическим следствием принятой в этой книге системы изложения является приложение, посвященное идентификации органических соединений.

СОДЕРЖАНИЕ

От редакции	3
Предисловие автора	4
Принятые сокращения литературных источников	13

ГЛАВА ПЕРВАЯ

Углеводороды. Парафины, циклогексан и его гомологи, олефины и ацетиленовые углеводороды

Ia. Парафины	15
Iб. Циклогексан и его гомологи	17
II. Олефины	19
А. Присоединение водорода	20
Б. Присоединение элементов воды	25
В. Присоединение кислорода и гидроксильной группы	27
1. Образование гликолей и окисей алкиленов	—
2. Образование озонидов	32
Г. Присоединение галоида	34
Д. Присоединение галогидоводорода	35
Е. Присоединение хлорноватистой, бромноватистой и иодноватистой кислот	37
Ж. Присоединение хлористого нитрозила и окислов азота	39
З. Другие реакции присоединения	42
И. Влияние строения и других факторов на реакции присоединения	45
К. Изомеризация ненасыщенных соединений	49
III. Ацетиленовые углеводороды	51

ГЛАВА ВТОРАЯ

Углеводороды (продолжение). Ароматические углеводороды

I. Бензол и его гомологи	56
А. Окисление	—
Б. Реакции присоединения	60
В. Реакции замещения	62
1. Нитрование	—
2. Сульфирование	66
3. Галюидирование	70
4. Реакция Фриделя-Крафтса	74
а. Образование углеводов	—
б. Образование кетонов	78
в. Образование альдегидов	82
г. Образование кислот и амидов кислот	—
5. Введение других заместителей	83
6. Стойкость заместителей в бензольном ядре	84

II. Полициклические ароматические углеводороды . . .	91
А. Реакции присоединения	92
Б. Окисление	93
В. Реакции замещения	94
1. Нафталин	—
2. Антрацен	96
3. Аценафтен	97
4. Феиантрен	103

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

Гидроксильные соединения, меркаптаны, эфиры и тиоэфиры

I. Общие реакции гидроксильных соединений . . .	—
А. Образование металлических производных	104
Б. Образование простых эфиров	106
В. Образование ацильных производных (сложных эфиров) . . .	113
1. Образование сложных эфиров при действии хлор- ангидридов и ангидридов кислот	—
2. Образование сложных эфиров при действии кислот . . .	116
Г. Замещение гидроксила на галогид	118
Д. Замещение гидроксила на аминогруппу	122
II. Характерные реакции спиртов	123
А. Окисление	—
Б. Отщепление элементов воды от спиртов	127
III. Характерные реакции фенолов	130
А. Образование нитрозопроизводных	132
Б. Образование нитропроизводных	133
В. Образование галогидропроизводных	134
Г. Реакция с диазосоединениями	135
Д. Введение альдегидной и кетонной групп	137
Е. Введение карбоксильной группы	140
Ж. Реакция Ледерера-Манассе	142
IV. Этиольные соединения	143
V. Меркаптаны и тиофенолы	147
VI. Простые эфиры	150
А. Расщепление эфиров	—
Б. Продукты присоединения простых эфиров	156
В. Реакции замещения ароматических эфиров	157
VII. Тиоэфиры	—

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

Альдегиды и кетоны

I. Общие реакции	172
А. Реакции присоединения	—
1. Присоединение бисульфита	—
2. Присоединение цианистого водорода	173
3. Присоединение аминов и аммиака	175
Б. Восстановление карбонильной группы	—

Содержание

1. Образование спиртов	175
2. Восстановление группы $> \text{CO}$ в $> \text{CH}_2$	180
В. Реакции карбонильных соединений с аммиаком и с соединениями типа RNH_2	183
1. Реакция с аминами и с аммиаком	—
2. Реакция с гидразином и его производными	186
3. Реакция с гидроксиламином	188
4. Влияние строения карбонильных соединений на взаимодействие с гидразинами и гидроксиламином	189
Г. Реакции альдегидов и кетонов с соединениями, содержащими активную метиленовую группу	—
1. Реакция с альдегидами и кетонами	190
2. Реакция с нитропарафинами и с нитрилами	196
3. Реакция со сложными эфирами и с кислотами	197
Д. Реакции с магнийорганическими соединениями	204
Е. Образование ацеталей	208
Ж. Образование диацильных производных	210
З. Энолизация	211
II. Характерные реакции альдегидов	213
А. Окисление	—
Б. Реакция Канницаро	215
В. Ацилоиновая конденсация	217
Г. Реакция Дебнера	218
Д. Полимеризация	—
Е. Реакция с диазометаном	220
1. Реакции альдегидов	—
2. Реакции кетонов	221
III. Характерные реакции кетонов	222
А. Алкилирование кетонов	—
Б. Расщепление кетонов	223
В. Инtramолекулярная конденсация алкильных производных бензофенона	224
Г. Образование изонитрозокетонов	—
IV. Характерные реакции дикетонов	225
А. 1,2-Дикетоны	—
Б. 1,3-Дикетоны	227
В. 1,4-Дикетоны	228
V. Оксисальдегиды и оксикетоны. Углеводы	229
А. α -Оксисальдегиды и α -оксикетоны	230
Б. β , γ - и δ -оксисальдегиды и -оксикетоны	232
В. Углеводы, обладающие восстановительными свойствами	233
1. Окисление	235
2. Действие фенилгидразина	236
3. Реакции углеводов, как гидроксильных соединений	237
4. γ -Сахара	240
VI. Хиноны	241
А. Восстановление хинонов	242
Б. Образование замещенных хинонов и гидрохинонов	244
В. Реакции хинонов, обусловленные наличием карбонильных групп	248
Г. Образование хингидронов	251
Д. Количественное определение хинонов	—

ГЛАВА ПЯТАЯ

Карбоновые кислоты

I. Общие реакции	258
А. Образование солей	—
Б. Образование галоидангидридов кислот	259
В. Образование ангидридов кислот	260
Г. Образование амидов	261
Д. Образование сложных эфиров	265
Е. Получение альдегидов и кетонов из кислот	267
Ж. Электролиз кислот и их солей	270
З. Отщепление карбоксильной группы	271
II. Характерные реакции наиболее распространенных групп карбоновых кислот	275
А. Реакции жирных кислот	—
Б. Реакции ароматических кислот	278
В. Реакции ненасыщенных кислот	280
Г. Реакции оксикислот	281
1. α -Оксикислоты	—
2. β -Оксикислоты	283
3. γ -Оксикислоты	284
4. Фенолкарбоновые кислоты	—
Д. Реакции кетонокислот	285
1. α -Кетонокислоты	—
2. β -Кетонокислоты	286
3. γ -Кетонокислоты	287

ГЛАВА ШЕСТАЯ

Производные карбоновых кислот

I. Амиды	288
А. Гидролиз	—
Б. Образование солей	289
В. Взаимодействие с азотистой кислотой	—
Г. Взаимодействие с бромом и хлором	291
Д. Взаимодействие с пятихлористым фосфором	295
Е. Алкилирование амидов	—
II. Хлорангидриды, бромангидриды и фторангидриды кислот	298
А. Гидролиз галоидангидридов кислот	—
Б. Превращение галоидангидридов в сложные эфиры и амиды	—
В. Замещение хлора атомами Вг, J, F и группами $-\text{CN}_2$ и $-\text{NO}_2$	—
Г. Реакции с диазометаном	300
Д. Взаимодействие галоидангидридов кислот с цинкгалогид-алкилами	—
Е. Фторангидриды кислот	301
III. Ангидриды кислот	302
IV. Гидроперекиси и перекиси кислот	—
V. Сложные эфиры	305
А. Гидролиз сложных эфиров	—
Б. Алкоголиз сложных эфиров	309
В. Образование амидов	310

Г. Конденсация	310
Д. Реакция с магнийорганическими соединениями	317
VI. Восстановление карбоновых кислот, их эфиров, хлорангидридов, ангидридов и амидов в альдегиды и спирты	320
VII. Нитрилы	325
А. Гидролиз нитрилов	—
Б. Алкоголиз нитрилов	327
В. Восстановление нитрилов	328
Г. Образование иминоэфиров	330
Д. Взаимодействие нитрилов с фенолами. Получение фенол-кетонов по способу Геша	331
Е. Превращение нитрилов в альдегиды	—
Ж. Взаимодействие нитрилов с магнийорганическими соединениями	332
З. Другие реакции нитрилов	333

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

Амины

I. Общие реакции	340
А. Образование солей	—
Б. Ацилирование и алкилирование аминов	342
1. Ацилирование	343
2. Образование производных мочевины	347
3. Алкилирование первичных и вторичных аминов	348
4. Арилирование первичных и вторичных аминов	353
5. Образование четвертичных аммониевых солей при взаимодействии третичных аминов с галогенными алкилами	354
В. Расщепление аминов	357
Г. Окисление аминов	360
Д. Действие азотистой кислоты на амины	364
1. Первичные амины	365
а. Амины жирного ряда	—
б. Эфиры α -аминокислот	366
в. Первичные ароматические амины	368
2. Вторичные амины	371
3. Третичные амины	372
Е. Замещение аминоксигруппы гидроксильной группой	373
Ж. Действие азотной кислоты	374
З. Действие галогенов	377
II. Характерные реакции диаминов	380
А. Реакции 1,2-диаминов	—
Б. Реакции ароматических 1,3-диаминов	385
В. Реакции ароматических 1,4-диаминов	386
Г. Образование циклических соединений из алифатических диаминов	387
III. Четвертичные аммониевые соединения	—

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

Нитро- и нитрозосоединения

I. Нитрозозамещенные углеводороды и их производные	403
A. Восстановление	—
1. Образование β -гидроксиламинов	—
2. Образование первичных аминов	405
3. Образование азокси-, азо- и гидразосоединений	412
Б. Действие щелочей	414
В. Характерные реакции первичных и вторичных нитро-соединений	417
II. Нитраминны	419
III. Нитрозосоединения	420
A. С-нитрозосоединения	421
Б. N-нитрозосоединения	422
1. Нитрозамины	—
2. Нитрозамиды	426

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

Азо- и диазосоединения

I. Диазосоединения	433
A. Ароматические диазониевые соединения	—
1. Замещение диазониевой группы водородом	435
2. Замещение диазониевой группы гидроксилом	437
3. Замещение диазониевой группы галогеном	—
— CN, — CNS, CNO, или азидной группой	440
4. Замещение диазониевой группы другими группами	445
Замещение арильными радикалами	—
Замещение нитрогруппой	449
Замещение остатком сернистой кислоты	450
Получение ариларсоновых и арилстибиновых кислот	—
Получение тиофенолов, ароматических сульфидов и дисульфидов из солей диазония	451
5. Действие щелочей. Образование диазотатов	—
6. Взаимодействие солей диазония с аминами	454
Образование диазоаминосоединений	—
Образование аминоазосоединений	455
7. Взаимодействие солей диазония с фенолами	456
8. Восстановление диазосоединений. Образование арил-гидразидов	—
Б. Алифатические диазосоединения	457
II. Азосоединения	461
1. Окисление азосоединений	462
2. Расщепление азосоединений	—

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ

Галондные соединения

I. Общая характеристика	466
II. Отщепление элементов галогеноводородных кислот	468

III. Восстановление галоидных соединений	470
А. Каталитические методы	—
Б. Другие методы восстановления	473
IV. Замещение галоида	475
А. Замещение гидроксильной группой	—
Б. Замещение аминогруппой	477
V. Взаимодействие галоидных соединений с металлами	481
А. Образование металлорганических соединений	—
1. Магнийорганические соединения	—
2. Цинкорганические соединения	484
3. Другие металлорганические соединения	485
Б. Взаимодействие галоидных соединений с магнийорганическими соединениями	—
В. Получение углеводов действием металлов на галоидозамещенные углеводороды	486
VI. Взаимодействие галоидных соединений с солями металлов	489
А. Взаимодействие с галоидными солями	490
Б. Взаимодействие с цианистыми солями	491
В. Взаимодействие с солями карбоновых кислот	—
Г. Взаимодействие с азотистокислыми солями	493
Д. Взаимодействие с натриевыми производными эфиров малоновой кислоты, эфиров β -кетокислот и β -дикетонов	494
VII. Специальные реакции некоторых галоидных соединений	496
А. Присоединение хлора к ароматическим иодистым соединениям	—
Б. Изомеризация галоидных соединений	503

ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ

Сульфоновые кислоты, сульфиновые кислоты, сульфоны и сульфоксиды

I. Сульфоновые кислоты	504
А. Общая характеристика	—
Б. Восстановление сульфогруппы	505
В. Замещение сульфогруппы	507
1. Замещение водородом	—
2. Замещение гидроксидом	508
3. Замещение сульфогруппы циангруппой, карбоксильной группой, галогеном или аминогруппой	511
II. Сульфиновые кислоты	512
III. Сульфоксиды	514
IV. Сульфоны	515

ПРИЛОЖЕНИЕ

Исследование неизвестного вещества и его идентификация

I. Предварительное исследование	517
II. Качественный элементарный анализ	519

А. Прокаливание с металлическим натрием для открытия азота, галоидов и серы	519
1. Качественное определение азота	—
2. Качественное определение галоида	—
3. Качественное определение серы	520
Б. Реакция Бейльштейна на галоиды	—
В. Открытие галоидов прокалыванием с окисью кальция	—
Г. Качественное определение серы, фосфора и мышьяка	—
III. Качественное определение характерных групп	521
А. Исследование вещества, не содержащего азота, галоидов и серы	—
1. Определение карбоновых кислот	522
2. Определение одноатомных фенолов	523
3. Определение двух- и трехатомных фенолов	524
4. Определение альдегидов	—
5. Определение кетонов	525
6. Определение углеводов	526
7. Определение спиртов	—
8. Определение сложных эфиров	528
9. Определение ацеталей и простых эфиров	530
10. Определение углеводов	—
Б. Исследование вещества, содержащего азот, но не содержащего галоидов и серы	531
1. Определение солей аминов	532
2. Определение веществ кислого характера	—
3. Определение аминов	533
4. Определение амидов кислот, нитрилов и других гидролизующихся веществ	536
5. Определение нитросоединений, азосоединений и веществ индифферентных к действию щелочей и кислот	537
В. Исследование вещества, содержащего галоид, но не содержащего азота и серы	—
Г. Исследование вещества, содержащего азот и галоид, но не содержащего серы	539
Д. Исследование вещества, содержащего серу, но не содержащего азота и галоидов	540
Е. Исследование вещества, содержащего галоид и серу, но не содержащего азота	541
Ж. Исследование вещества, содержащего серу и азот, но не содержащего галоида	542
З. Исследование вещества, содержащего азот, галоид и серу	543
Именной указатель	544
Предметный указатель	559