О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ 3

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ 3

В 4-х частях
Часть 3

7-е издание

Допущено Министерством образования Российской Федерации
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению и специальности «Химия»

Москва
Лаборатория знаний

УДК 547
ББК 24.2я73
Р44

Печатается
по решению Ученого совета
Московского государственного университета
имени М. В. Ломоносова

Рецензенты:
кафедра органической химии ТСХА (заведующий кафедрой доктор химических наук, профессор В. Н. Дрозд); доктор химических наук, профессор Ю. И. Смушкевич; академик РАН Н. С. Зефиров

Реутов О. А.

Р44 Органическая химия : в 4 ч. Ч. 3 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. — 7-е изд. — М. : Лаборатория знаний, 2019. — 544 с. : ил.

ISBN 978-5-00101-182-8 (Ч. 3)
ISBN 978-5-00101-062-3

В учебнике систематически описаны органические соединения по классам, а также изложены основные теоретические положения органической химии. Строение и свойства органических соединений рассмотрены с позиций как теории электронных смещений, так и теории молекулярных орбиталей.

В третью часть вошли главы, посвященные химии карбонильных соединений (альдегидов, кетонов), карбоновых кислот и их производных, а также азотсодержащих органических соединений (аминов, нитро- и диазосоединений, азидов), фенолов, хинонов и циклоалканов.

Для студентов университетов и химико-технологических вузов, аспирантов и специалистов.

УДК 547
ББК 24.2я73

Учебное издание
Реутов Олег Александрович
Курц Александр Леонидович
Бутин Ким Петрович
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
В четырех частях
Часть третья
Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*. Редактор *Г. Г. Есакова*
Художники *В. А. Чернецов, Н. С. Шувалова, В. Е. Шкерин*
Компьютерная верстка: *О. А. Пелипенко*
Подписано в печать 20.06.18. Формат 60×90/16.
Усл. печ. л. 34,00. Заказ
Издательство «Лаборатория знаний» 125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3
Телефон: (499) 157-5272, e-mail: info@pilotLZ.ru, http://www.pilotLZ.ru

ISBN 978-5-00101-182-8 (Ч. 3)
ISBN 978-5-00101-062-3

© Лаборатория знаний, 2019
© МГУ имени М. В. Ломоносова, художественное оформление, 2003

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 16. Альдегиды и кетоны 6

Глава 17. Енолы и енолят-ионы 86

Глава 18. Карбоновые кислоты и их производные 166

Глава 19. Амины 273

Глава 20. Ароматические и алифатические нитросоединения, диазосоединения и азиды 325

Глава 21. Фенолы и хиноны 408

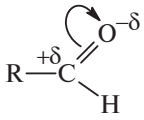
Глава 22. Циклоалканы 475

Глава 16
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

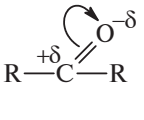
16.1. Номенклатура альдегидов и кетонов 8
16.2. Получение карбонильных соединений 12
16.2.1. Получение альдегидов 12
16.2.1.а. Окисление первичных спиртов 12
16.2.1.б. Озонолиз алкенов 12
16.2.1.в. Восстановление производных карбоновых кислот 13
16.2.1.г. Получение альдегидов гидроборированием — окислением алкинов-1 14
16.2.1.д. Гидроформилирование алкенов (оксосинтез) 14
16.2.2. Получение ароматических альдегидов 16
16.2.2.а. Окисление ароматических метилпроизводных 16
16.2.2.б. Ароматические альдегиды из галогенметиларилпроизводных 17
16.2.2.в. Окисление бензилгалогенидов в ароматические альдегиды с помощью солей 2-нитропропана 18
16.2.2.г. Получение альдегидов из производных ароматических карбоновых кислот 19
16.2.3. Получение кетонов 20
16.2.3.а. Окисление вторичных спиртов 20
16.2.3.б. Гидратация алкинов по Кучерову 20
16.2.3.в. Гидроборирование — окисление нетерминальных алкинов 20
16.2.3.г. Ацилирование металлоорганических соединений 20
16.3. Реакции карбонильных соединений 23
16.3.1. Реакции нуклеофильного присоединения к карбонильной группе альдегидов и кетонов 23
16.3.1.а. Гидратация карбонильных соединений 27
16.3.1.б. Образование ацеталей и кеталей при присоединении спиртов 29
16.3.1.в. Тиоацетали и тиокетали 33
16.3.1.г. Присоединение цианистого водорода 37
16.3.1.д. Присоединение гидросульфита натрия 39
16.3.1.е. Реакции с металлоорганическими соединениями. Диастереомерные переходные состояния в реакциях нуклеофильного присоединения к карбонильной группе 40
16.3.1.ж. Присоединение первичных и вторичных аминов. Получение иминов и енаминов 44
16.3.2. Реакция Виттига 49
16.3.3. Образование оксиранов при взаимодействии карбонильных соединений с илидами серы 57
16.3.4. Сопряженное присоединение к α,β-ненасыщенным альдегидам и кетонам 59
16.3.4.а. Сопряженное присоединение аминов 60
16.3.4.б. Сопряженное присоединение цианистого водорода 61
16.3.4.в. Присоединение металлоорганических соединений 62
16.3.4.г. Сопряженное присоединение борорганических соединений 64
16.3.5. Восстановление α,β-ненасыщенных альдегидов и кетонов 65

16.3.6. Восстановление альдегидов и кетонов 69
16.3.7. Окисление альдегидов и кетонов 75
16.3.7.а. Окисление кетонов до сложных эфиров (реакция Байера—Виллигера) 77
16.3.7.б. Аутоокисление альдегидов 79
16.3.8. Реакция Канниццаро 82
16.3.9. Декарбонилирование альдегидов 84

Альдегиды и кетоны содержат карбонильную группу C=O. Соединения, в которых карбонильная группа соединена с двумя радикалами, называются кетонами. Соединения, где карбонильная группа соединена с одним радикалом и одним атомом водорода, называются альдегидами.

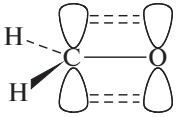


альдегид



кетон

Ниже приведена структура простейшего альдегида — формальдегида с данными валентных углов и длин связей.

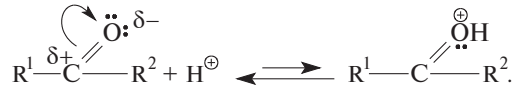


длина связи, Å		валентный угол, град	
C═O	1,203	H—C═O	121,8
C—H	1,101	H—C—H	116,5

Наличие валентных углов, близких к 120°, и планарность альдегидной группы CHO определенно указывают на sp^2-гибридизацию карбонильного углерода. В формальдегиде атом углерода образует σ-связи с двумя атомами водорода и кислородом. π-Связь в карбонильной группе возникает в результате перекрывания не участвующей в гибридизации p_z-орбитали углерода и p_z-орбитали кислорода. У кислорода в альдегидах и кетонах, а также карбоновых кислотах и их производных имеются две несвязывающие пары электронов. Кислород обладает более высокой электроотрицательностью, чем углерод, а электроны σ- и, особенно, π-связи углерода и кислорода сильно смещены к атому кислорода. Другими словами, карбонильная группа обладает высокой полярностью. Химическим следствием полярности карбонильной группы являются разнообразные реакции присоединения различных полярных реагентов по карбонильной группе.

Неподеленные пары электронов карбонильного кислорода придают карбонильной группе свойства слабого основания Льюиса.

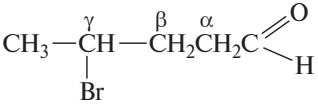
Альдегиды и кетоны в кислой среде протонируются с образованием оксониевого катиона:



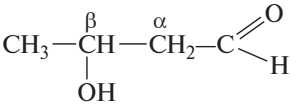
Карбонильные соединения относятся к числу очень слабых оснований, намного более слабых, чем вода и спирты. Так, например, ацетон оказывается наполовину протонированным только в 82%-й водной серной кислоте, т.е. в сильнокислом растворе. Это соответствует значению $pK_a = -7{,}2$ для сопряженной кислоты ацетона $(CH_3)_2C{=}\overset{\oplus}{O}H$. Для сравнения напомним, что pK_a катиона $H_3O^{\oplus}$ равно $-1{,}7$, т.е. сопряженные карбонильным соединениям кислоты проявляют свойства очень сильных кислот. Тем не менее, слабые основные свойства карбонильной группы играют исключительно важную роль в интерпретации химических свойств альдегидов и кетонов.

16.1. НОМЕНКЛАТУРА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Тривиальные названия альдегидов происходят от названия карбоновых кислот с тем же числом атомов углерода (табл. 16.1). В этой номенклатуре заместители обозначаются греческими буквами α, β, γ и т.д., начиная с углеродного атома, ближайшего к карбонильному углероду:

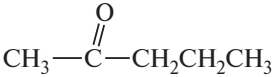


γ-бромвалериановый альдегид

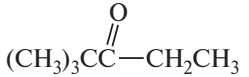


β-гидроксимасляный альдегид

Кетоны имеют тривиальные названия, включающие суффикс «кетон» и названия обоих алкильных радикалов:

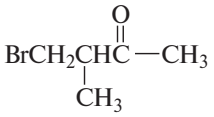


пропилметилкетон



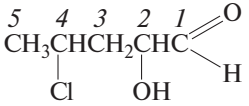
трет-бутилэтилкетон

Для обозначения заместителей в этой номенклатуре также используются буквы греческого алфавита:

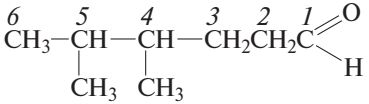


β-бромизопропилметилкетон

Согласно номенклатуре ИЮПАК, названия альдегидов происходят от названия алканов с добавлением окончания «аль» (см. табл. 16.1). Так как альдегидная группа CHO всегда находится на конце цепи, нет необходимости в специальном обозначении положения этой группы, но карбонильный атом углерода всегда имеет первый номер:

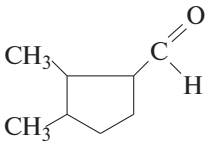


2-гидрокси-4-хлорпентаналь



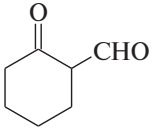
4, 5-диметилгексаналь

В более сложных случаях альдегид называют, используя окончание «карбальдегид»:

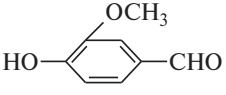


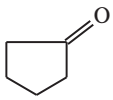
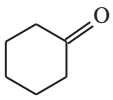
2, 3-диметилциклопентанкарбальдегид

Однако в таких случаях проще всего называть альдегидную группу формильной группой:

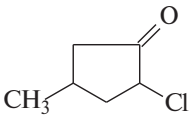


2-формилциклогексанон

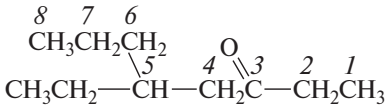
Название	Тривиальное название	Формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность, г/мл
1	2	3	4	5	6
		Альдегиды			
Метаналь	формальдегид	$HCHO$	−93	−21	0,82 при −20°С
Этаналь	ацетальдегид	CH_3CHO	−123	21	0,78
Пропаналь	пропионовый	CH_3CH_2CHO	−81	49	0,81
Бутаналь	масляный	$CH_3(CH_2)_2CHO$	−99	76	0,82
2-Метилпропаналь	изомасляный	$CH_3CH(CH_3)-CHO$	−66	61	0,79
Пентаналь	валериановый	$CH_3(CH_2)_3CHO$	−91	103	0,82
Гексаналь	капроновый	$CH_3(CH_2)_4CHO$	−57	131	0,83
Гептаналь	энантовый	$CH_3(CH_2)_5CHO$	−45	155	0,85
Бензальдегид	бензальдегид	C_6H_5CHO	−56	179	1,05
Фенилэтаналь	фенилуксусный	$C_6H_5\ CH_2CHO$	−33	193	—
Пропеналь	акролеин	$CH_2=CHCHO$	−88	53	0,84
2-Бутеналь	кротоновый	$CH_3CH=CHCHO$	−77	104	0,86
2-Гидроксибензальдегид	салициловый	*о*-HOC_6H_4CHO	2	197	1,16
п-Метилбензальдегид	*п*-толуиловый	*п*-$CH_3C_6H_4CHO$	—	205	1,02
о-Метилбензальдегид	*о*-толуиловый	*о*-$CH_3C_6H_4CHO$	—	196	1,04
м-Метилбензальдегид	*м*-толуиловый	*м*-$CH_3C_6H_4CHO$	—	199	1,02
3-Метокси-4-гидроксибензальдегид	ванилин		82	285	—
		Кетоны			
Пропанон	ацетон	CH_3COCH_3	−95	56	0,79
Бутанон	метилэтилкетон	$CH_3COCH_2CH_3$	−86	80	0,80
Пентанон-2	метилпропилкетон	$CH_3COCH_2CH_2CH_3$	−78	102	0,81
Пентанон-3	диэтилкетон	$CH_3CH_2COCH_2CH_3$	−42	102	0,81
Гексанон-2	метилбутилкетон	$CH_3CO(CH_2)_3CH_3$	−57	127	0,83
Гексанон-3	этилпропилкетон	$CH_3CH_2COCH_2CH_2CH_3$		124	0,82
Гептанон-2	метилпентилкетон	$CH_3CO(CH_2)_4CH_3$	−36	151	0,82

1	2	3	4	5	6
Гептанон-3	этилбутил-кетон	$CH_3CH_2CO(CH_2)_3CH_3$	−39	148	0,82
Гептанон-4	дипропил-кетон	$C_3H_7COC_3H_7$	−33	144	0,82
Цикло-пентанон		цикло-C_4H_8CO	−58	130	0,95
Цикло-гексанон		цикло-$C_5H_{10}CO$	−45	157	0,94
Ацетофенон	метилфенил-кетон	$C_6H_5COCH_3$	21	202	1,02
Пропиофенон	этилфенил-кетон	$C_6H_5COCH_2CH_3$	21	218	1,01
Бензофенон	дифенилкетон	$C_6H_5COC_6H_5$	48	305	
Бутен-3-он-2	метилвинил-кетон	$CH_3COCH{=}CH_2$	−6	80	0,86
4-Метил-пентен-3-он-2	окись мезитила	$(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3$	−59	131	0,86
Бутирофенон	пропил-фенилкетон	$C_6H_5COC_3H_7$	11	232	0,99

Для кетонов номенклатура ИЮПАК использует окончание «он», прибавляемое к названию соответствующего алкана. Наиболее длинную цепь ациклических кетонов выбирают таким образом, чтобы она обязательно включала карбонильную группу, и ее нумерация производится как обычно таким образом, чтобы карбонильный углерод получил наименьший номер. В циклических кетонах карбонильный углерод определяет начало нумерации:



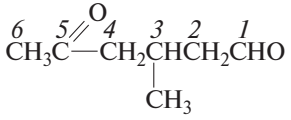
2-хлор-4-метилциклопентанон



5-этилоктанон-3

Если в молекуле кетона имеется другая, более старшая функциональная группа — CHO, COOH, для обозначения кетогруппы

используется префикс «оксо» с номером, соответствующим положению карбонильного углерода кетонной группы:



3-метил-5-оксогексаналь

Желательно избегать смешения двух различных номенклатур — обычной и ИЮПАК.

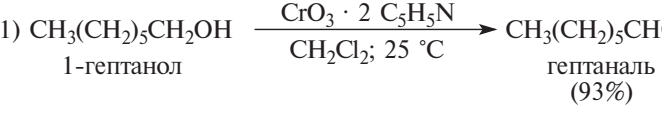
16.2. ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

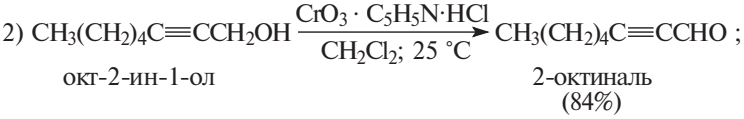
Существует большое число разнообразных методов получения карбонильных соединений. Некоторые из них были подробно описаны ранее в других главах. Здесь приводится только краткая сводка основных методов получения альдегидов и кетонов. Более подробно эти реакции рассматриваются в других главах.

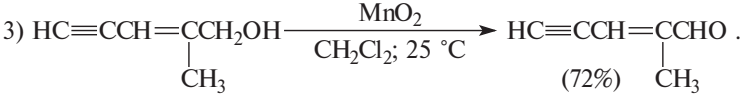
16.2.1. ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ

16.2.1.а. ОКИСЛЕНИЕ ПЕРВИЧНЫХ СПИРТОВ

Эта реакция была подробно описана в гл. 11, поэтому здесь приведены только отдельные примеры:



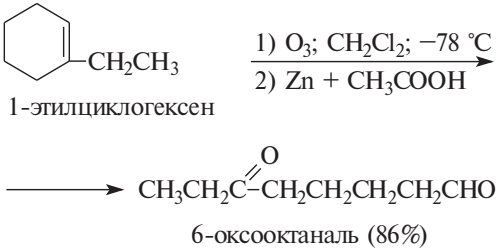




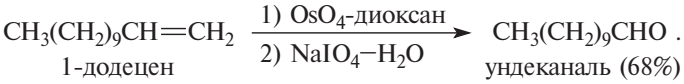
16.2.1.б. ОЗОНОЛИЗ АЛКЕНОВ

Озонолиз симметричных дизамещенных алкенов с последующим восстановительным расщеплением озонидов является общим методом получения альдегидов (гл. 5). Для несимметричных дизамещенных алкенов, также как для тетразамещенных производных с помощью озонолиза получаются кетоны. Если озо-

нолизу подвергается циклический алкен, образуется дикарбонильное соединение, например:

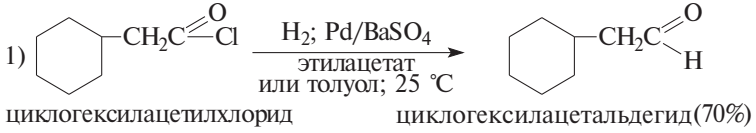


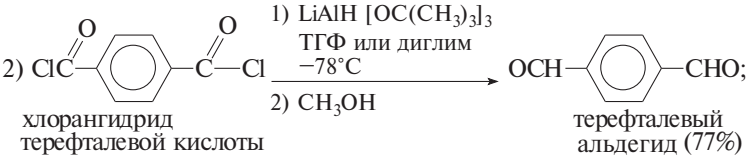
В настоящее время с озонолизом успешно конкурирует окислительная деструкция алкенов под действием смеси OsO_4 и $NaIO_4$ (гл. 5):

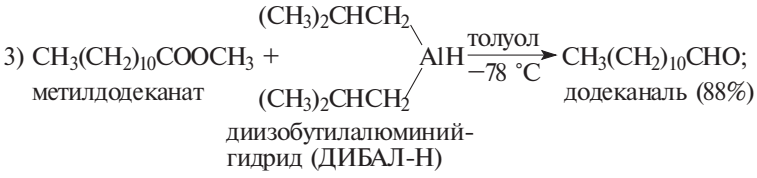


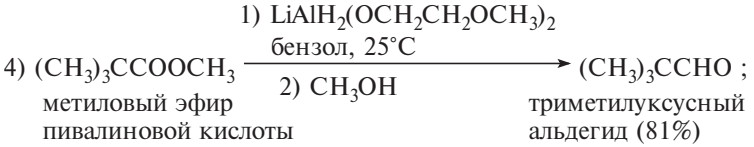
16.2.1.в. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

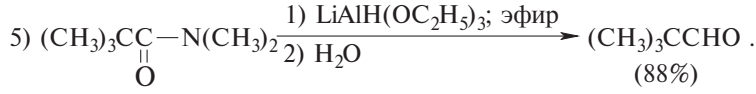
Целый ряд функциональных производных карбоновых кислот — галогенангидриды, сложные эфиры, нитрилы, диалкиламиды могут быть в одну стадию превращены в альдегиды при действии специфических восстановителей. Подробное описание этих реакций будет проведено в гл. 18 (ч. 3), посвященной свойствам производных карбоновых кислот. Здесь приведены только некоторые наиболее типичные примеры:



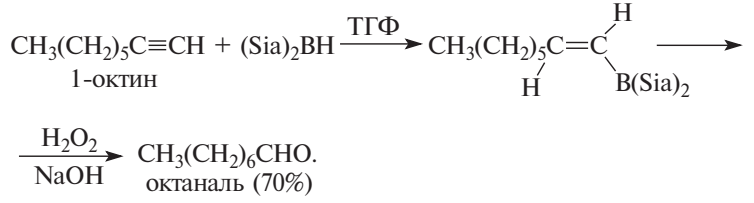




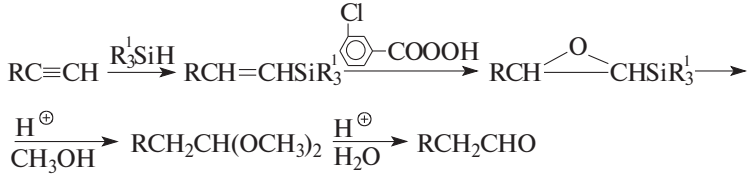




16.2.1.г. ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ ГИДРОБОРИРОВАНИЕМ — ОКИСЛЕНИЕМ АЛКИНОВ-1



Этот универсальный метод описан ранее в гл. 7. По своей методологии к нему примыкает способ, основанный на гидросилилировании терминальных алкинов с последующим эпоксидированием и кислотным расщеплением оксиранового цикла:



16.2.1.д. ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ (ОКСОСИНТЕЗ)

Этот метод получения альдегидов используется исключительно в промышленности. Алкены при обработке окисью углерода и водородом под давлением при повышенной температуре в присутствии октакарбонилдикобальта или других гомогенных металлокомплексных катализаторов образуют альдегиды. Решающий успех в оксо-синтезе был достигнут благодаря использованию металлокомплексного катализа. Фактически это был первый пример

гомогенного металлокомплексного катализа в органической химии, который сразу же приобрел важное значение для химической технологии (гл. 28, ч. 4):

$$RCH{=}CH_2{+}CO{+}H_2 \xrightarrow[150^\circ C;\ 100{-}350\ атм]{Co_2(CO)_8} RCH_2CH_2CHO + \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{RCHCHO}} .$$

Количество изомерного разветвленного альдегида можно свести к минимуму, если в качестве катализатора в гораздо более мягких условиях использовать гомогенные комплексы Pt(II) с органическими лигандами или более эффективный гидрохлорид дициклопентадиенилциркония $(C_5H_5)_2ZrHCl$:

$$CH_3CH{=}CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow{(C_5H_5)_2ZrHCl} CH_3CH_2CH_2CHO .$$

Основным современным промышленным методом получения уксусного альдегида является каталитическое окисление этилена, получаемого в огромном количестве при крекинге углеводородов. Этилен окисляют в водном растворе, содержащем хлориды палладия (II) и меди (II) (так называемый «Вакер-процесс»). Катализатор регенерируют при действии кислорода в условиях непрерывного синтеза:

$$CH_2{=}CH_2 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + Pd + 2\ HCl\ ;$$

$$Pd + 2\ CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + Cu_2Cl_2\ ;$$

$$2\ Cu_2Cl_2 + O_2 + 4\ HCl \longrightarrow 4\ CuCl_2 + 2\ H_2O .$$

Этот процесс имеет гораздо большее значение, чем гидратация ацетилена по реакции Кучерова или дегидрирование этанола на хромите меди или металлической меди.

Формальдегид получают в промышленности каталитическим дегидрированием метанола:

$$CH_3OH \xrightarrow{600{-}650\ ^\circ C;\ Ag} HCHO + H_2 .$$

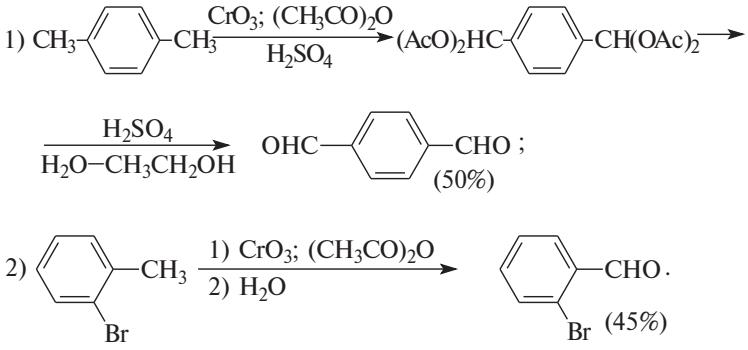
Эта реакция эндотермична, и для поддержания требуемого температурного режима выделяющийся водород сжигают.

16.2.2. ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

Многие реакции получения альдегидов ароматического ряда принципиально отличаются от методов синтеза алифатических альдегидов. Некоторые из них, основанные на реакции электрофильного ароматического замещения в бензольном кольце, были рассмотрены среди других процессов электрофильного ароматического замещения. Это относится к реакциям Гаттермана, Гаттермана—Коха, Вильсмейера и Реймера—Тимана. Другие специфические методы получения ароматических альдегидов будут рассмотрены в этом разделе.

16.2.2.a. ОКИСЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ МЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ

Метильная группа у ароматического кольца в принципе может быть окислена до альдегидной группы действием хромового ангидрида в растворе уксусного ангидрида. Дальнейшему окислению альдегидов до карбоновых кислот препятствует образование геминального диацетата, который устойчив в этих условиях. Кислотный гидролиз диацетата в водном спирте приводит к альдегиду. Выходы альдегидов редко превышают 50—60%, и этот метод далеко не универсален:



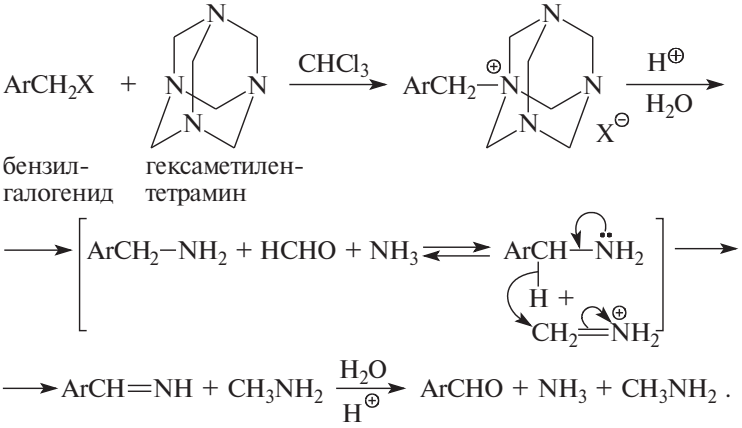
В препаративном отношении этот метод удобнее окисления под действием хлористого хромила, которое с трудом поддается контролю и часто приводит к сложной смеси продуктов.

Бензальдегид в настоящее время получают в промышленности с выходом 50% прямым окислением толуола при 500°C над катализатором, состоящим из смеси оксидов урана и молибдена. Этот метод постепенно вытесняет старый способ получения бензальдегида гидролизом бензальхлорида $C_6H_5CHCl_2$:

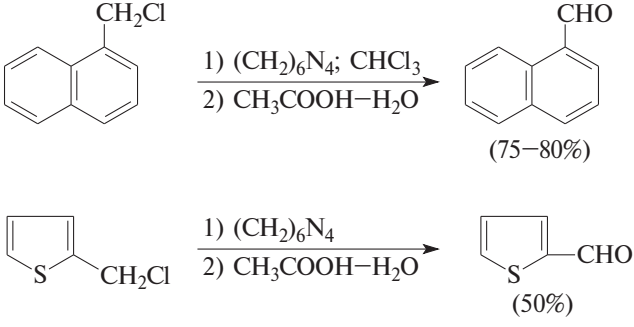
$$C_6H_5CHCl_2 \xrightarrow[100\ ^\circ C]{H_2O;\ Fe} C_6H_5CHO + HCl\ .$$

16.2.2.6. АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ ИЗ ГАЛОГЕНМЕТИЛАРИЛПРОИЗВОДНЫХ

Бензилгалогениды, получаемые при действии N-бром- и N-хлорсукцинимида на алкилбензол, легко превращаются в ароматические альдегиды с помощью реакции М. Соммле (1913 г.). Бензилгалогениды вводят в реакцию с избытком гексаметилентетрамина (уротропина), а образующуюся при этом соль обычно не выделяют, а непосредственно гидролизуют до альдегида:



Перенос гидрид-иона от первичного амина $ArCH_2NH_2$ к иминиевой соли формальдегида является движущей силой всего окислительно-восстановительного процесса, приводящего после гидролиза к образованию альдегида. Реакция Соммле применима для синтеза самых разных ароматических и гетероциклических альдегидов с выходами 50–80%:



[. . .]

Чем так хороша органическая химия? Одних она увлекает дедуктивной логикой и теоретическими концепциями, касающимися механизмов реакции и реакционной способности органических молекул. Другие видят в ней возможность воплотить свои «алхимические» мечты о неизвестных молекулах, причем не только в ответ на практические запросы. Органический синтез открывает пути к получению сложных молекул, соответствующих требованиям химической эстетики.

Из предисловия. Часть 1

Именно синтез молекул делает науку химию очень близкой к искусству... Я убежден, что созидательная способность исключительно сильна в химии... В этом смысле работа химика-синтетика весьма схожа с работой инженера-конструктора.

Р. Хоффман, В. Торренс
(Chemistry Imagined. Reflections on Sciences,
Smithsonian Institution Press, Washington, 1993)