

для
высшей
школы

А.Е.Агрономов

**Избранные
главы
органической
ХИМИИ**



для
высшей
школы

А. Е. Агрономов

**Избранные
главы
органической
химии**

2-Е ИЗДАНИЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено Государственным комитетом
по народному образованию СССР
в качестве учебного пособия
для студентов химических специальностей
университетов



**МОСКВА
«ХИМИЯ»
1990**

500300

Рецензенты:
кафедра органической химии ЛГУ,
УНКОВСКИЙ Б. В. (МИТХТ)

Агрономов А. Е.

А 26 Избранные главы органической химии: Учеб. пособие для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1990. — 560 с.; ил.

ISBN 5-7245-0387-5

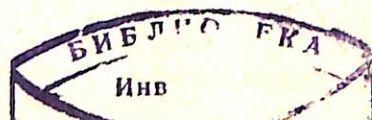
Систематизированы и обобщены основные типы реакций органической химии, дано построенное на единых принципах представление о наиболее важных реакциях синтетической органической химии. На большом числе примеров показана взаимосвязь между строением и химическими свойствами основных типов органических соединений.

Для студентов химических вузов и университетов, может быть полезно в качестве методического пособия по органической химии для преподавателей вузов и университетов и слушателей факультетов повышения квалификации.

1705000000—072
050(01)—90 72 — 90

ББК 547

SBN 5-7245-0387-5



© Агрономов А. Е., 1990

Предисловие	5
Глава 1. Присоединение к кратным углерод-углеродным связям	6
1.1. Присоединение к изолированной двойной углерод-углеродной связи	8
1.1.1. Реакции электрофильного присоединения	31
1.1.2. Радикальные реакции	45
1.1.3. Реакции нуклеофильного присоединения	50
1.2. Присоединение к изолированной тройной углерод-углеродной связи	60
1.3. Присоединение к диеновым углеводородам	60
1.3.1. Присоединение к кумуленам	62
1.3.2. Присоединение к сопряженным диенам	79
1.4. Присоединение к сопряженным единам	80
1.5. Присоединение к α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям	80
1.5.1. Присоединение к сопряженной системе связей $C=C$ и $C=O$	87
1.5.2. Присоединение к кратным связям бензохинона	92
1.5.3. Присоединение к кетенам	95
Рекомендательная литература	95
Глава 2. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду	96
2.1. Замещение атома галогена	97
2.1.1. Реакции первичных алкилгалогенидов. Механизм S_N2	124
2.1.2. Реакции третичных алкилгалогенидов. Механизм S_N1	135
2.1.3. Стереохимия реакций нуклеофильного замещения	138
2.2. Замещение кислородсодержащих групп	138
2.2.1. Реакции спиртов и гликолей	155
2.2.2. Реакции простых эфиров, ацеталей и ортоэфиров	157
2.2.3. Реакции α -эпоксидов	162
2.2.4. Реакции альдегидов и кетонов	167
2.2.5. Реакции карбоновых кислот	174
2.2.6. Реакции сложных эфиров	177
2.3. Замещение азотсодержащих групп	183
Рекомендательная литература	183
Глава 3. Реакции конденсации карбонильных соединений	188
3.1. Механизмы реакций конденсации	198
3.2. Реакции альдегидов и кетонов	228
3.3. Реакции сложных эфиров карбоновых кислот	253
Рекомендательная литература	254
Глава 4. Синтезы с участием магнийорганических соединений	254
4.1. Получение магнийорганических соединений	259
4.2. Строение магнийорганических соединений	262
4.3. Реакции магнийорганических соединений	262
4.3.1. Магнийорганические соединения как основания	262

4.3.2. Магнийорганические соединения как нуклеофильные реагенты	265
4.3.3. Радикальные реакции	300
<i>Рекомендательная литература</i>	307
Глава 5. Реакции замещения в ароматическом ядре	308
5.1. Электрофильное замещение	314
5.1.1. Механизм реакции	314
5.1.2. Ароматические субстраты	321
5.1.3. Основные реакции	355
5.2. Нуклеофильное замещение	398
<i>Рекомендательная литература</i>	409
Глава 6. Восстановление нитросоединений. Получение и свойства диазосоединений	410
6.1. Восстановление нитросоединений	410
6.1.1. Восстановление в кислой среде	410
6.1.2. Восстановление в щелочной среде	416
6.2. Получение и свойства диазосоединений	424
6.2.1. Взаимодействие аминов с азотистой кислотой	424
6.2.2. Ароматические диазосоединения	433
6.2.3. Алифатические диазосоединения	462
<i>Рекомендательная литература</i>	473
Глава 7. Свойства и получение карбо- и гетероциклических соединений	474
7.1. Карбоциклические соединения	474
7.1.1. Свойства карбоциклических соединений	474
7.1.2. Синтез карбоциклических соединений	490
7.2. Гетероциклические соединения	508
7.2.1. Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом	508
7.2.2. Шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом	539
<i>Рекомендательная литература</i>	559

*Посвящаю
моим ученикам — студентам
Химического факультета МГУ,
вдохновившим меня на этот труд*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Согласно программе семинаров и коллоквиумов по органической химии химического факультета МГУ, учебный материал в основном группируется по типам химических реакций. В отдельные темы выделены лишь некоторые, имеющие большое практическое значение, классы органических соединений, например магнийорганические соединения и диазосоединения.

В данном учебном пособии сконцентрирован, систематизирован и подан с единых теоретических позиций основной материал, относящийся к каждой теме. Для аргументации высказанных положений широко использованы современные представления электронной теории органической химии и основные физико-химические характеристики органических веществ (дипольные моменты, межатомные расстояния, энергии диссоциации связей, константы кислотности и др.).

Знание механизмов реакций органических соединений позволяет легче усваивать фактический материал. Однако в рамках данной книги не представлялось возможным, не нанося ущерба ясности и последовательности изложения основных положений, подробно и критически рассматривать все, зачастую многочисленные и противоречивые, точки зрения на механизм протекания той или иной конкретной реакции. В большинстве случаев отдавалось предпочтение какому-либо одному механизму, по мнению автора более обоснованному; с альтернативными механизмами читатель может ознакомиться по литературным источникам, рекомендуемым учебными программами.

При подготовке к новому изданию (первое издание вышло в 1975 г., изд. МГУ) книга была существенно переработана, добавлены новые главы «Присоединение к кратным углерод-углеродным связям» и «Свойства и получение карбо- и гетероциклических соединений».

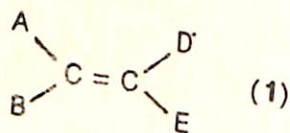
Автор допускает, что книга и сейчас не полностью свободна от недостатков, и будет признателен всем читателям, которые выскажут конкретные критические замечания и пожелания.

АВТОР

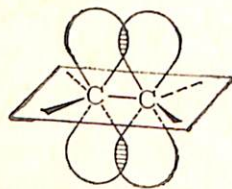
ПРИСОЕДИНЕНИЕ К КРАТНЫМ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫМ СВЯЗЯМ

1.1. ПРИСОЕДИНЕНИЕ К ИЗОЛИРОВАННОЙ ДВОИНОЙ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗИ

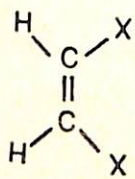
Для соединений этиленового ряда с общей формулой (1) постулируется, что атомы углерода, связанные кратной связью, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Гибридные, и поэтому эквивалентные, одна s - и две p -орбитали этих атомов находятся в одной плоскости на максимальном удалении друг от друга под приблизительно одинаковыми углами, большими, чем тетраэдрический, и равными 120° (точнее, угол АСВ и соответственно угол DCE, определенный методом электрографии, равны $116,7^\circ$).



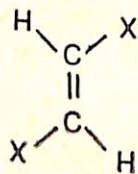
Оставшаяся негибризованной p -орбиталь каждого из атомов углерода, имеющая форму симметричной гантели, расположена в равных долях над и под этой плоскостью, где и происходит частичное перекрывание этих p -орбиталей:



Следствием такого перекрывания является более затрудненное по сравнению с ordinary связью вращение вокруг связи $\text{C}=\text{C}$ (для этого требуется ≈ 270 кДж/моль энергии) и обусловленное этим появление у симметричных гомологов и дисубstituted этилена геометрической *цис-транс*-изомерии:



цис-



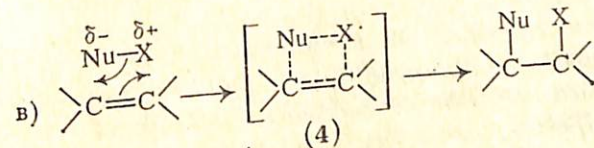
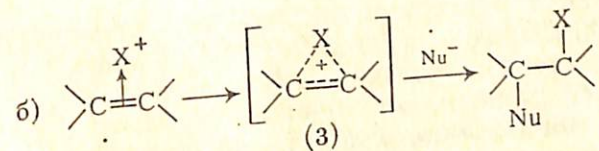
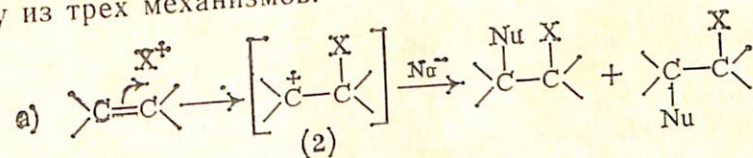
транс-

Для обозначения изомеров алкенов типа (1) обычно используют Z, E -систему. Согласно современной номенклатуре, к Z -изомерам таких соединений относят те изомеры, в которых старшие заместители у связанных кратной связью атомов углерода находятся по одну сторону молекулы (от немецкого слова *zusammen* — вместе), а к E -изомерам — по разные стороны (от немецкого слова *entgegen* — напротив).

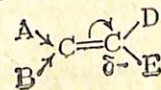
Кроме того, вследствие перекрывания p -орбиталей длина двойной углерод-углеродной связи ($0,134$ нм) меньше, чем длина одинарной ($0,154$ нм).

Поскольку электроны, расположенные на негибризованных p -орбиталях, находятся на больших расстояниях от ядер атомов углерода, чем электроны, расположенные на sp^2 -орбиталях, и вне плоскости, в которой расположена молекула, π -связь отличается высокой поляризуемостью и большой доступностью для электрофильных реагентов. Вследствие этого для алкенов в первую очередь характерны реакции с различными электрофильными реагентами.

В зависимости от строения реагирующего алкена и химической природы электрофильного реагента X^+ присоединение последнего по кратным связям может осуществляться согласно одному из трех механизмов:



По механизму а с электрофильными реагентами алкены взаимодействуют предпочтительно в том случае, если заместители А и В (или один из них) являются электронодонорными алкильными группами. Это вызывает поляризацию π -связи в исходном алкене, что благоприятствует образованию в качестве интермедиата карбокатиона (2).

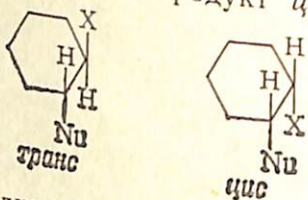


По механизму б предпочтительно реагируют алкены симметричного строения, причем наиболее однозначно, если заместители А и Е, или соответственно В и D, являются электроноакцепторными.

Механизм в, предполагающий промежуточное образование четырехчленного переходного состояния, наблюдается в редких случаях (например, при взаимодействии олефинов с VH_3 , см. ниже).

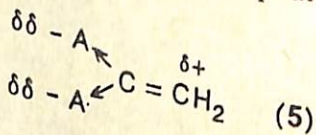
Для выяснения механизма протекания реакции в зависимости от природы электрофильного реагента можно в качестве субстрата использовать циклоалкены (например, циклогексен или циклопентен) или такие алкены, при взаимодействии которых с электрофильным реагентом образуются соединения с асимметричными атомами углерода (например, маленовая и фумаровая кислоты).

При взаимодействии электрофильного реагента с циклоалкеном по механизму а не наблюдается стереоспецифичность реакции: образуется смесь *цис*- и *транс*-изомеров. Согласно механизму б, предпочтительно образуется продукт *транс*-присоединения, а по механизму в — продукт *цис*-присоединения:



Поскольку энергия диссоциации двойной углерод-углеродной связи (610 кДж/моль) на 90 кДж/моль меньше, чем сумма энергий двух ординарных связей (2·350 кДж/моль), π -связи в алкенах в большей степени, чем σ -связи, способны к гомолитическому разрыву. Вследствие этого часть реакций присоединения по кратной углерод-углеродной связи протекает по гомолитическому механизму.

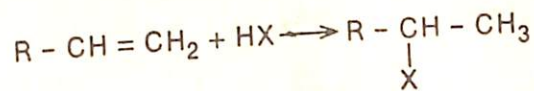
Если в несимметричном дизамещенном алкене (5) оба заместителя или один из них являются электроноакцепторными группами, то такие алкены способны реагировать с нуклеофильными реагентами.



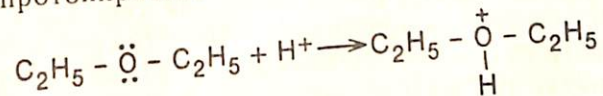
1.1.1. Реакции электрофильного присоединения

Гидрогалогенирование. В соответствии с эмпирическим правилом Марковникова, сформулированным более ста лет тому назад, при гидрогалогенировании атом водорода присоединяется

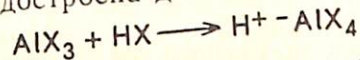
к атому углерода, связанному с большим числом атомов водорода:



В газовой фазе реакция протекает медленно. Она ускоряется при использовании в качестве растворителя бензола и замедляется в среде диэтилового эфира, атом кислорода которого способен протонироваться конкурентно с алкеном:



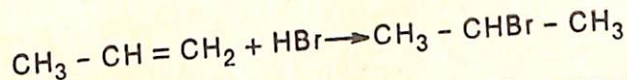
Наиболее активными катализаторами реакции являются безводные галогениды металлов (AlCl_3 , FeCl_3 , BiCl_3 , ZnCl_2), способные образовывать с галогеноводородами высокоионизированные соединения, у которых внешняя электронная оболочка атома металла построена до октета, например:



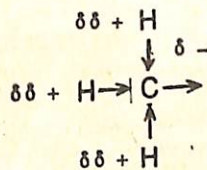
Реакционная способность галогеноводородов изменяется в ряду: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$.

Эти факты позволяют предполагать, что на первой стадии реакции происходит электрофильное присоединение протона к алкenu.

Здесь следует остановиться на теоретическом обосновании правила Марковникова на примере присоединения HBr к пропилену:



Из-за различия электроотрицательностей атомов углерода (2,5) и водорода (2,1) на атоме углерода группы CH_3 появляется некоторый избыток электронной плотности, а на атомах водорода — некоторый дефицит ее, а вся группа в целом приобретает электронодонорные свойства (+I-эффект):



Это можно подтвердить, сравнив кислотность муравьиной и уксусной кислот (см. ниже). Таким образом, метильная группа индуцирует поляризацию связей.

Винильная группа $\text{CH}=\text{CH}_2$, напротив, обладает электроноакцепторными свойствами ($-I$ -эффект), что следует из сопоставления кислотности уксусной и винилуксусной кислот:

	pK_a^*
$\text{H}-\text{COOH}$	3,77
CH_3-COOH	4,76
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	4,35

Чем можно объяснить наличие у винильной группы электроноакцепторных свойств? Согласно одному из существующих объяснений, это обусловлено тем, что атомы углерода винильной группы находятся в состоянии sp^2 -, а не sp^3 -гибридизации, а это означает, что доля s -состояния в связывающих орбиталях повышается. Известно, что сферические s -орбитали расположены ближе к ядру атома углерода, т. е. находящиеся на них электроны удерживаются ядром прочнее, чем электроны, находящиеся на более удаленных p -орбиталях. Таким образом, увеличение доли s -состояния в гибридных орбиталях приводит к появлению электроноакцепторных свойств у атомов углерода винильной группы.

Еще более заметны электроноакцепторные свойства у этильной группы $\text{C}\equiv\text{CH}$, в которой углерод находится в состоянии sp -гибридизации, и, следовательно, вклад s -состояния в гибридных орбиталях еще выше. Это можно подтвердить, сравнивая значения pK_a пропионовой, акриловой и пропиоловой кислот, а также этана и ацетилена:

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$	4,87	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{H}$	40
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	4,26	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	22
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	1,84		

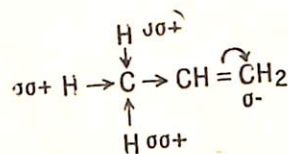
Следствием повышения электроноакцепторных свойств углерода с увеличением s -характера орбиталей является также монотонное уменьшение длин связей $\text{C}-\text{H}$ в соответствующих соединениях (в нм):

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{H}$	0,110	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{H}$	0,106
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{H}$	0,109		

В пропилене, например, вследствие наличия $+I$ -эффекта метильной группы и $-I$ -эффекта винильной группы, а также

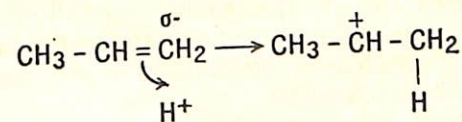
* Константы диссоциации органических соединений K_a , как правило, невелики, и их численные значения обычно имеют множитель 10 в отрицательной степени, что при частом использовании несколько загромождает текст. Поэтому чаще используют величины pK_a — логарифмы значений K_a с обратным знаком. Например, уксусная кислота имеет $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ и, следовательно, логарифм равен $\bar{5},2430$. Это значение ($-5 + 0,2430 = -4,7570$), взятое с обратным знаком, и есть pK_a . Таким образом, чем больше pK_a , тем меньше кислотность соединения.

высокой поляризуемости π -связи происходит перераспределение электронной плотности:

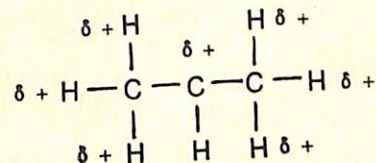


Это можно подтвердить тем фактом, что у пропилена дипольный момент $\mu = 0,35$ Д, а у 1,1-диметилэтилена $\mu = 0,50$ Д.

Учитывая все сказанное выше, можно утверждать, что взаимодействие алкена с галогеноводородом — двухстадийный процесс, который начинается с присоединения протона за счет легко поляризуемых π -электронов алкена. Протон предпочтительно атакует крайний, а не средний атом углерода по двум причинам. Во-первых, согласно статическим факторам, на нем имеется избыточная электронная плотность, а во-вторых, согласно динамическим факторам, при атаке протоном крайнего атома в качестве промежуточной частицы образуется более стабильный карбокатион:



Известно, что стабильность карбокатиона увеличивается с увеличением степени возможной делокализации положительного заряда. Поскольку атом углерода, несущий полный положительный заряд, в рассматриваемом карбокатионе связан с двумя электронодонорными группами CH_3 , этот заряд может дополнительно рассредоточиться на шести атомах водорода этих CH_3 -групп, что снижает энергию образовавшейся частицы по сравнению с первичным карбокатионом:



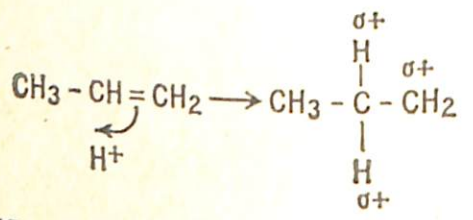
Участие атомов водорода в рассредоточении положительного заряда выражается в том, что любой из них с равной степенью вероятности может затем отщепиться в виде протона, регенерируя исходный алкен.

В случае же атаки протоном среднего атома углерода образуется карбокатион, в котором положительный заряд имеет возможность дополнительно рассредоточиться только на двух



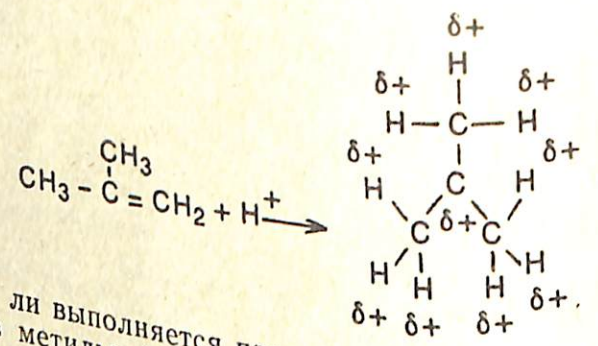
Рис. 1.1. Изменение потенциальной энергии при протонировании пропена: 1 — исходная система $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}^+$; 2 — первичный карбокатион $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$; 3 — вторичный карбокатион $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$. E_1 и E_2 — энергии активации образования первичного и вторичного карбокатионов соответственно.

атомах водорода, что приводит к меньшему снижению энергии образующейся частицы, и, следовательно, такое направление присоединения протона должно проходить с большей энергией активации (рис. 1.1).



Вторая стадия рассматриваемой реакции заключается во взаимодействии образовавшегося карбокатиона с анионом X^- . Она протекает с большой скоростью и на скорость всего процесса влияния не оказывает.

В соответствии с этими представлениями 2-метилпропен-1 реагирует с галогеноводородами еще легче, так как в нем под влиянием двух метильных групп избыточная электронная плотность на атоме углерода метиленовой группы больше, чем в пропилене, а образовавшийся в результате присоединения протона карбокатион еще стабильнее, вследствие того что положительный заряд в нем рассредоточивается уже на девяти атомах водорода:

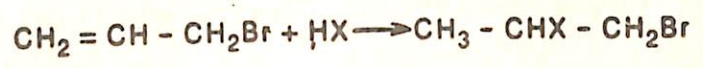


Всегда ли выполняется правило Марковникова? Если в метильной группе какого-либо соединения заменить один атом водорода на более электроотрицательный атом брома, то вся группа CH_2Br станет...

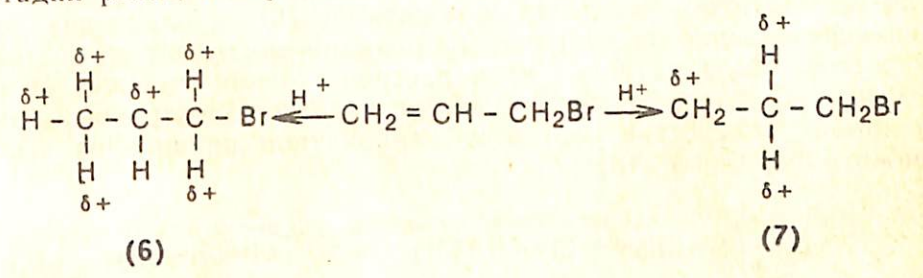
видно, например, при сравнении значений pK_a уксусной и бром-уксусной кислот:

$\text{CH}_3 - \text{COOH}$	4,76
$\text{Br} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	2,87

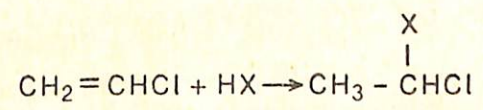
Однако, несмотря на неблагоприятные статические факторы, присоединение галогеноводорода к аллилбромиду протекает хотя и с меньшей скоростью, но также согласно правилу Марковникова и в результате образуется дигалогенид:



По-видимому, в данном случае решающее влияние на направление реакции оказывают динамические факторы, т. е. большая энергетическая выгодность образования на первой стадии реакции карбокатиона (6), чем карбокатиона (7):



Правило Марковникова соблюдается даже в том случае, если в алкене вместо метильной группы имеется электроноакцепторный атом галогена, как, например, в винилхлориде, хотя с данным соединением реакция протекает с большим трудом:

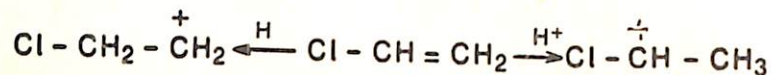


При объяснении этого факта следует учитывать не только большой отрицательный индуктивный эффект атома хлора, снижающий реакцию способность алкена, вследствие чего HX должен был бы присоединяться против правила Марковникова, но и положительный мезомерный эффект (+M-эффект), обусловленный наличием у атомов галогенов неподеленных пар p-электронов.

О наличии +M-эффекта в молекуле винилхлорида можно сделать вывод, сравнив значения дипольного момента μ винилхлорида (1,44 Д) и этилхлорида (2,00 Д). Как известно, $\mu = z \cdot l$, где z — заряд, а l — расстояние между разноименными за-

рядами. Уменьшение дипольного момента винилхлорида по сравнению с этилхлоридом свидетельствует об уменьшении избыточной электронной плотности на атоме галогена.

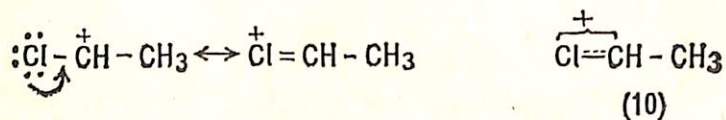
Однако не следует забывать, что отрицательный конец диполя в винилхлориде сохраняется на атоме галогена. При взаимодействии галогеноводородов с винилхлоридом после присоединения к нему протона могут образоваться два различных карбокатиона:



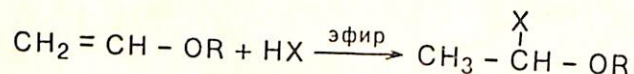
(9)

(8)

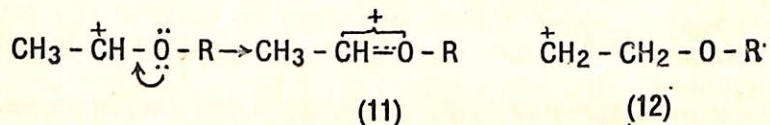
Однако реакция предпочтительно протекает с образованием карбокатиона (8) по следующим причинам. Помимо того, что в катионе (8) в рассредоточении положительного заряда участвуют три атома водорода, а в катионе (9) — только два, решающее влияние на направление реакции оказывает то обстоятельство, что в катионе (8) в рассредоточении положительного заряда участвует также своими парами *p*-электронов и атом галогена, вследствие чего этот карбокатион правильнее изображать формулой (10):



По аналогичным причинам присоединение *HX* к виниловым эфирам также протекает в соответствии с правилом Марковникова:

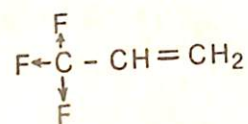


Карбокатион (11), в котором в рассредоточении положительного заряда участвуют неподеленные пары *p*-электронов атома кислорода, более энергетически выгоден, чем карбокатион (12), в котором отсутствует возможность мезомерного взаимодействия атома кислорода группы *OR* с несущим полный положительный заряд атомом углерода.

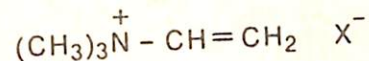


Однако для некоторых алкенов, например 3,3,3-трифторпропена-1 (13) и винилтриметиламмонийгалогенида (14), присо-

единение галогеноводородов по кратной связи протекает против правила Марковникова. Соединение (13) можно рассматривать как продукт замещения в метильной группе пропилена всех трех атомов водорода на атомы наиболее электроотрицательного элемента — фтора, а в соединении (14) на атоме азота имеется полный положительный заряд, и у него отсутствуют неподеленные пары *p*-электронов, которые могли бы обеспечить +*M*-эффект.

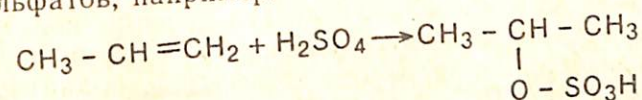


(13)

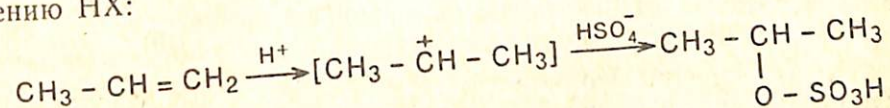


(14)

Присоединение серной кислоты. В отсутствие воды серная кислота на холоду присоединяется к алкенам с образованием гидросульфатов, например:

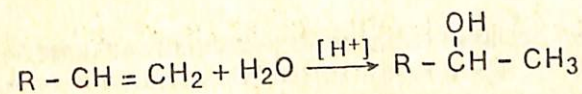


Реакция протекает по механизму, аналогичному присоединению *HX*:



Последующее нагревание образовавшегося продукта с водой приводит к соответствующему спирту. Реакция имеет практическое значение, так как позволяет получать спирты из низших алкенов, образующихся при крекинге нефти.

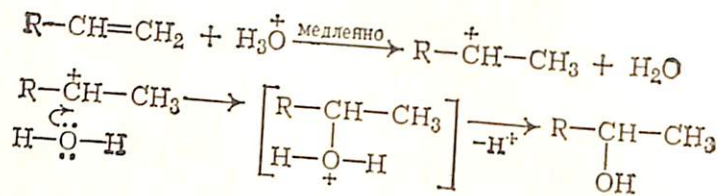
Гидратация. Для протекания этой реакции необходимо присутствие каталитических количеств минеральных кислот; в отсутствие кислот алкены не реагируют с водой. В данной реакции также соблюдается правило Марковникова, и поэтому из гомологов этилена образуются только вторичные и третичные спирты:



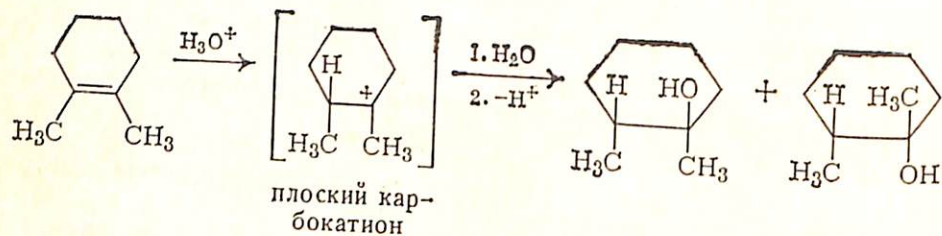
Исследование кинетики этой реакции показало, что гидратация алкенов — двухстадийный мономолекулярный обратимый

процесс. При повышенной температуре от образовавшегося спирта отщепляется вода.

На первой стадии реакции алкен реагирует не с молекулой воды, а с ионом гидроксония, а на второй стадии молекула воды атакует образовавшийся карбокатион:

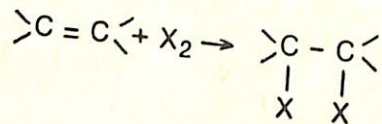


Таким образом, протон регенерируется на заключительной стадии реакции. Реакция протекает по механизму *a* (см. начало главы) с промежуточным образованием карбокатиона. Это можно доказать тем, что присоединение воды к 1,2-диметилциклогексену протекает нестереоспецифично и образуются приблизительно равные количества обоих возможных стереоизомеров:



Обычно в качестве катализатора используют серную кислоту. Выбор серной кислоты обусловлен тем, что нуклеофильная реакция с водой невысока и он не конкурирует с водой на второй стадии реакции.

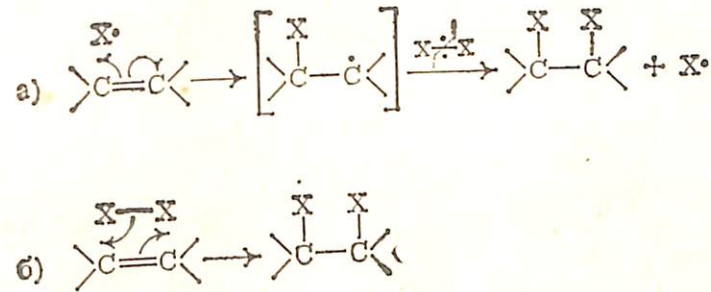
Галогенирование. Взаимодействие алкенов с галогенами приводит к соответствующим дигалогеналканам:



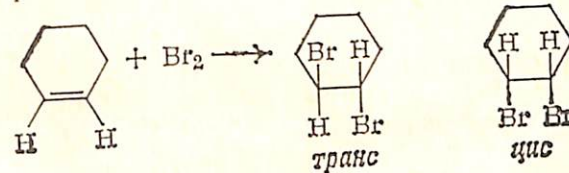
Практическое значение имеет только взаимодействие алкенов с хлором и бромом. Фтор обугливает алкены, а иод присоединяется обратимо или не присоединяется совсем.

Есть основания утверждать, что рассматриваемая реакция протекает по ионному механизму, а не по гомолитическому

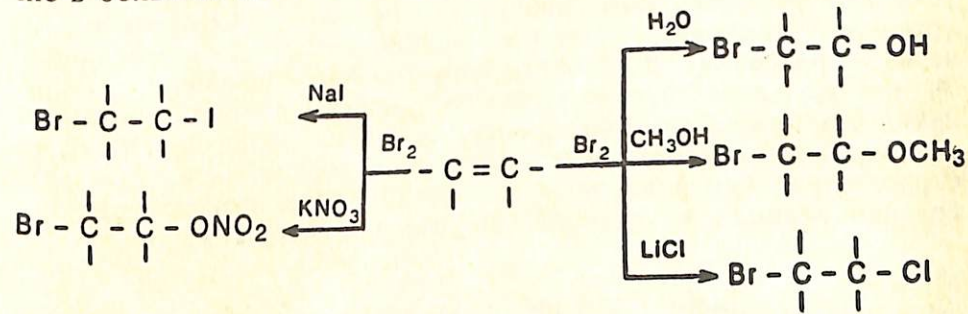
механизму *a* (как при реакции металепсии) или по синхронному гетеролитическому механизму *b*:



В случае алкена циклического строения, например циклогексена, в результате реакции образуется *транс*-изомер (в котором атомы галогена расположены по разные стороны от плоскости кольца), а не смесь обоих возможных изомеров (в соответствии с механизмом *a*) и не *цис*-изомер, который должен был бы образоваться согласно механизму *b*.



В пользу стадийного протекания реакции свидетельствует также и тот факт, что при проведении бромирования в водном или спиртовом растворе или в присутствии таких солей, как LiCl, NaI, KNO₃, наряду с дибромидом образуются, иногда даже в больших количествах, следующие соединения:



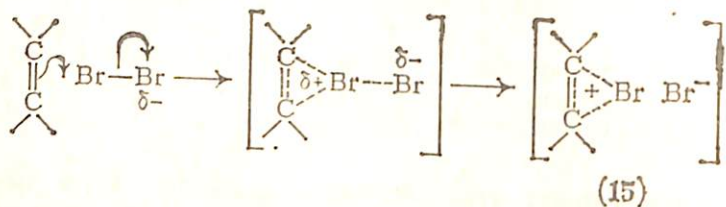
На основании изложенных фактов предполагают, что присоединение галогенов к алкенам протекает согласно следующему механизму.

В рассматриваемой реакции алкен является донором электронов, а молекула обладающего высокой электроотрицатель-

5700305

ИВЛ
17

ностью галогена — электрофильным реагентом. Поэтому на первой стадии реакции, лимитирующей скорость всего процесса, легко поляризуемая π -связь алкена, взаимодействуя с одним из атомов, входящих в молекулу галогена, вызывает поляризацию этой молекулы:



Это подтверждается кинетическими данными, полученными при bromировании производных этилена и его гомологов в метаноле при 25°C (приведены относительные скорости реакций):

CH ₂ =CHCOR	0,03	CH ₂ =CHC ₂ H ₅	97
CH ₂ =CHBr	0,03	CH ₃ CH=CHC ₂ H ₅	4,2 · 10 ³
CH ₂ =CHCOOH	0,03	(CH ₃) ₂ C=C(CH ₃) ₂	93 · 10 ⁴
CH ₂ =CH ₂	1		

Как видно, электронодонорные алкильные группы, вызывающие повышение π -электронной плотности в алкене, значительно увеличивают скорость реакции.

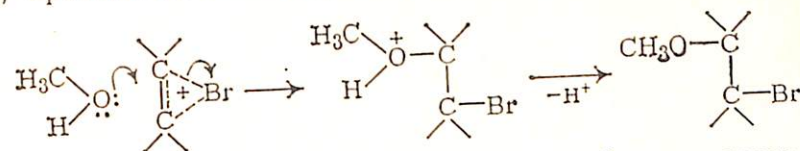
В пользу предполагаемого механизма свидетельствует также и тот экспериментальный факт, что полярные растворители ускоряют реакцию. Это говорит о том, что присоединение галогенов к алкенам — гетеролитический процесс, протекающий через образование полярного переходного состояния.

Что же касается галогенов, то скорость реакции присоединения тем выше, чем электроотрицательнее галоген и чем более поляризована исходная молекула галогена. Относительные скорости реакции различных галогенирующих агентов при проведении реакции в уксусной кислоте приведены ниже:

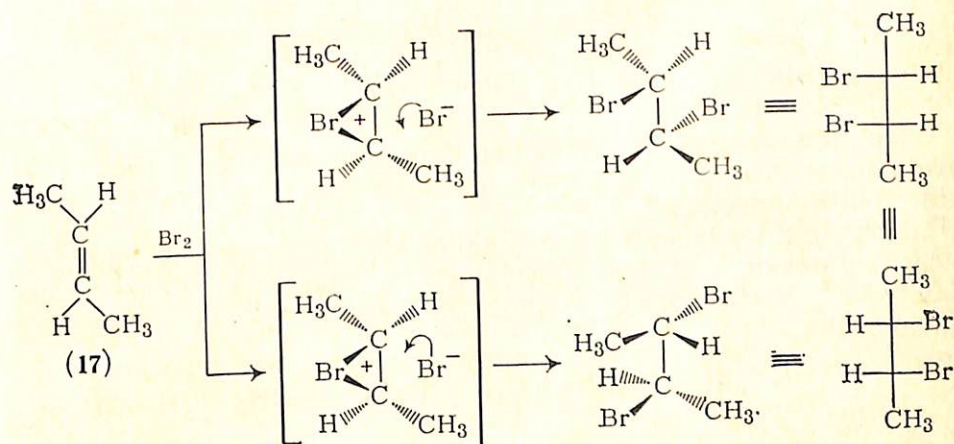
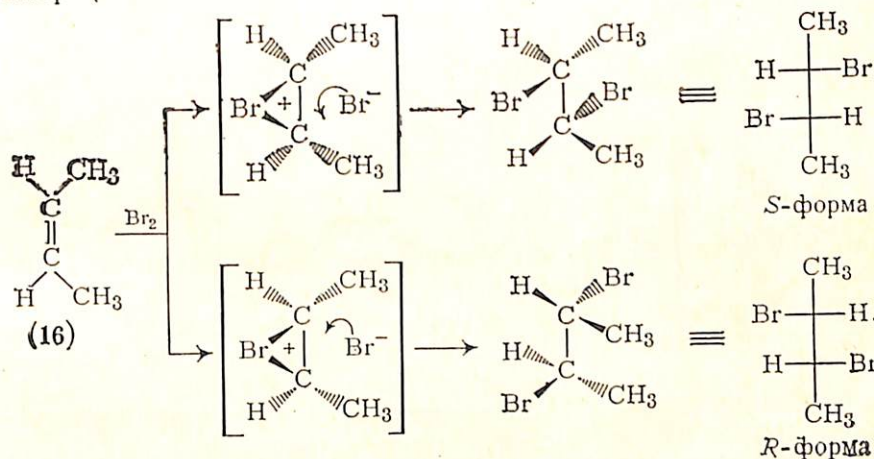
I—I	1	I—Cl	1 · 10 ⁵
I—Br	3 · 10 ³	Br—Cl	4 · 10 ⁶
Br—Br	1 · 10 ⁴		

На заключительной стадии реакции катион (15) может быть атакован анионом Br⁻ (не обязательно тем, который генерируется на первой стадии реакции), анионами Cl⁻, I⁻, NO₃⁻ или атомами кислорода воды или спирта только со сто-

роны, противоположной присоединившемуся атому брома:

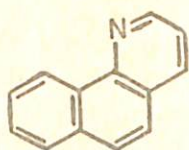


Образование в качестве интермедиата бромониевого иона (15) подтверждается тем, что при присоединении брома к геометрическим изомерам бутена-2 с почти количественными выходами получаются различные диастереомеры 2,3-дибромбутана. Из *цис*-бутена-2 (16) образуется *трео*-изомер (рацемическая смесь *R*- или *S*-форм), а из *транс*-бутена-2 (17) — *эритро*-изомер (неактивная *мезо*-форма):

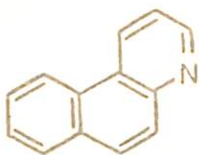


Аналогичные результаты получаются при bromировании малеиновой (18) и фумаровой (19) кислот. Из малеиновой кислоты образуется рацемическая смесь активных *R*- и *S*-изо-

Аналогично анилину реагируют нафтиламины. Из α -нафтиламина получается соединение (121), а из β -нафтиламина — соединение (122).



(121)

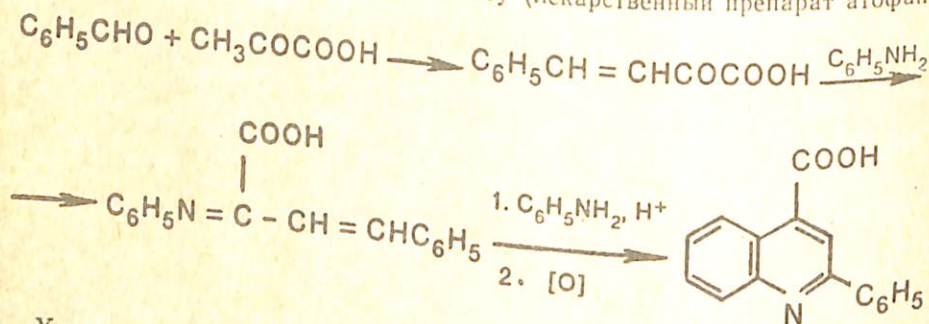


(122)

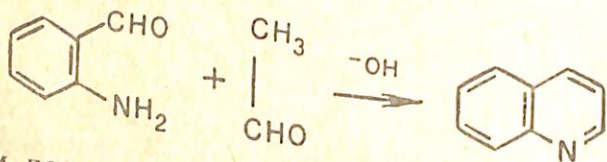
Ароматические диамины реагируют с двумя молекулами глицерина и образуют конденсированные гетероциклы с двумя атомами азота — фенантролины.

В качестве окислителей в реакции Скраупа чаще всего используют нитросоединения с теми же заместителями, что и у ароматического амина. В некоторых случаях окислителями служат *m*-нитробензолсульфокислота, As_2O_5 , $FeCl_3$, $SnCl_4$. Кроме серной кислоты в качестве дегидратирующего средства используют фосфорную кислоту.

Конденсацией анилина, бензальдегида и пировиноградной кислоты получают 2-фенилхинолинкарбоновую-4 кислоту (лекарственный препарат атофан):



Хинолин можно получить также конденсацией *o*-аминобензальдегида с ацетальдегидом в присутствии гидроксида натрия:



При этом параллельно протекают реакции кротоновой конденсации и образования основания Шиффа.
 Химические свойства. Хинолин относится к ароматическим соединениям, и поэтому ему свойственны реакции электрофильного замещения. Так как пиридин, как отмечалось выше, зна-