

Б. Н. СТЕПАНЕНКО

КУРС
ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ



Б. Н. СТЕПАНЕНКО

КУРС ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В ДВУХ ЧАСТЯХ

ИЗДАНИЕ 5-е,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено
Главным управлением
учебных заведений
Министерства
здравоохранения СССР
в качестве учебника
для студентов
фармацевтических
институтов
(факультетов)

КУРС ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЧАСТЬ II

КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА»
1976

Рецензент: проф. П. А. Петлюнин (Харьковский фармацевтический институт)

Степаненко Б. Н.

С 79 Курс органической химии (в двух частях).
Часть II. Учебник для вузов. Изд. 5-е, перераб. и доп. М., «Высш. школа», 1976.

301 с. с ил.

В учебнике материал расположен по общепринятой схеме — по рядам органических соединений (алифатический, карбоциклический, гетероциклический ряды). Отражены черты, характерные для современного состояния органической химии; широко использованы данные физических методов, электронные представления, успехи в изучении строения сложных природных соединений.

В настоящее издание введено понятие о дисперсии оптического вращения и кругового дихроизма и применении этих методов для выяснения конфигурации молекул; включены сведения о новых классах органических соединений (катенаны и ротаксаны) и др.

547

© ИЗДАТЕЛЬСТВО «ВЫСШАЯ ШКОЛА», 1976 г.

КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

К карбоциклическим соединениям относятся две группы соединений:

1. Алициклические соединения.
2. Ароматические соединения.

Ароматические соединения — производные углеводорода бензола (СН)₆ или С₆Н₆ (о строении бензола и электронной структуре ароматических связей см. гл. V). Карбоциклические соединения, не относящиеся к ароматическим (т. е. не являющиеся производными бензола), объединяют в группу алициклических соединений.

По электронному строению связей и свойствам алициклические соединения ближе к соединениям жирного ряда и поэтому изучение карбоциклических соединений целесообразно начать с алициклических соединений.

АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Название алициклических соединений возникло в связи с тем, что они содержат циклы и по этому признаку сходны с ароматическими соединениями, но по свойствам близки веществам жирного ряда — алифатическим соединениям.

Алициклические соединения не содержат характерных для производных бензола ароматических связей.

Исключительно большая роль в изучении алициклических соединений принадлежит отечественным ученым. Основоположником химии алициклических соединений является В. В. Марковников.

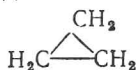
Большая группа углеводородов алициклического ряда представляет собой циклы, состоящие из нескольких метиленовых групп; эти углеводороды называются *полиметиленовыми*. Вторая большая группа алициклических углеводородов — *производные ментана*.

ГЛАВА I

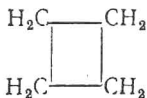
ПОЛИМЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Полиметиленовые углеводороды, поскольку они состоят из нескольких метиленовых групп CH_2 , имеют общую формулу C_nH_{2n} , т. е. являются изомерными олефинами. Полиметиленовые углеводороды называются также *циклопарафинами*, так как они, имея циклическое строение, в большинстве случаев обладают свойствами, близкими парафинам. Очень часто эти углеводороды, по предложению В. В. Марковникова, называют также *нафтенами* (что связано с выделением ряда их представителей из нефти).

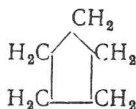
Отдельные представители полиметиленовых углеводородов обычно называются по соответствующим насыщенным углеводородам жирного ряда с приставкой *цикло*. Так, простейший полиметиленовый углеводород C_3H_6 называется *циклопропан*; углеводород C_4H_8 — *циклобутан* и т. д.



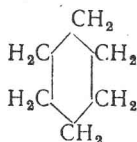
циклопропан



циклобутан



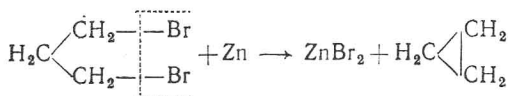
циклопентан



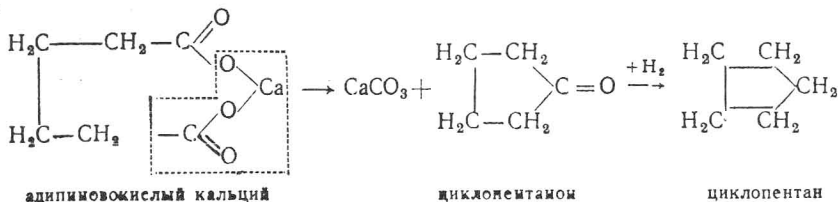
циклогексан

Способы получения. Такие циклопарафины, как циклопентан и циклогексан и их алкильные замещенные, в большом количестве содержатся в некоторых видах нефти, например в кавказской. Кроме того, существует ряд способов их синтетического получения:

1) отщепление двух атомов галогена от галогенпроизводных углеводородов жирного ряда, содержащих атомы галогена у соответствующих различных атомов углерода:



2) сухая перегонка кальциевых солей соответствующих двухосновных кислот с восстановлением образующихся циклических кетонов:



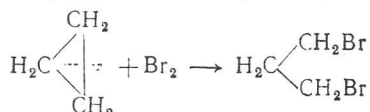
адипимевожислый кальций

циклопентамон

циклопентан

Свойства. Циклопропан и циклобутан при обычной температуре — газы, циклопентан и циклооктан — жидкости, высшие представители — твердые вещества.

По химическим свойствам циклопарафины близки парафинам. Это довольно стойкие в химическом отношении вещества, вступающие с галогенами в реакции замещения. Исключением являются первые два представителя — циклопропан и циклобутан. Эти вещества, особенно циклопропан, ведут себя подобно ненасыщенным соединениям жирного ряда — они способны присоединять галогены с разрывом кольца и образованием дигалогенопроизводных жирного ряда:



Так же с разрывом кольца идет присоединение иодистого водорода.

Хотя названные реакции протекают по тому же типу, как с этиленовыми углеводородами, присоединение к циклопропану и циклобутану идет медленнее, чем к этилену. Особенно сильно отличаются циклопропан и циклобутан от этилена отношением к окислению перманганатом калия KMnO_4 : в отличие от этиленов циклопропан при комнатной температуре лишь очень медленно окисляется KMnO_4 , а циклобутан практически не окисляется.

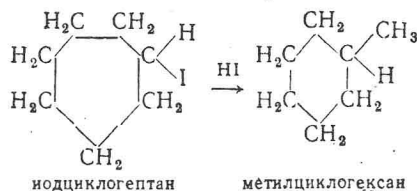
Различия в поведении циклопропана и циклобутана и остальных представителей циклопарафинов объясняются теорией напряжения Байера (см. часть I). Угол между направлениями сил химического сродства в циклопропане равен 60° (как угол в равностороннем треугольнике), т. е. очень сильно отличается от обычного угла — $109^\circ 28'$. Валентные углы в циклобутане, если представить его молекулу лежащей в одной плоскости, равны 90° (как углы в квадрате). Большое отклонение от «нормальных» углов обуславливает напряжение циклов и легкость их разрыва. Валентные углы в циклопентане и циклогексане гораздо ближе к обычному углу, поэтому здесь напряжение гораздо меньше и кольца циклопентана и циклогексана наиболее прочны.

Валентные углы в циклопентане, если представлять его цикл в виде правильного пятиугольника, лежащего в одной плоскости, равны 108° , т. е., действительно, очень мало отличаются от нормальных, но в циклогексане (при том же плоскостном его расположении) валентные углы равны 120° , т. е. больше отличаются от «нормальных». Отсюда нужно было бы ожидать меньшей прочности циклогексана по сравнению с циклопентаном, чего на самом деле не наблюдается. Причиной является то, что кольцо циклогексана лежит не в одной плоскости, вследствие чего может быть не напряженным. Эта же причина (расположение в разных плоскостях) объясняет сравнительную прочность более широких циклов, чем кольцо циклогексана.

Весьма характерными для алициклических соединений являются реакции, при которых происходит сужение или расширение циклов.

Так, например, с у ж е н и е ц и к л а происходит при восста-

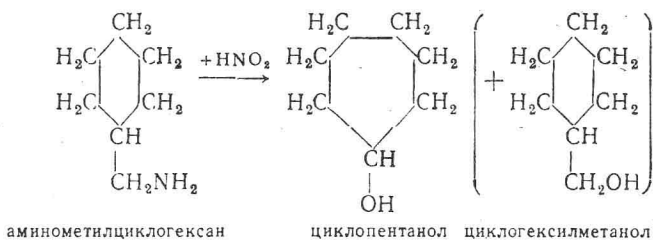
новлении иодциклогептана иодистоводородной кислотой:



При этом происходит не только замещение атома иода в галогенопроизводном на атом водорода, но и переход одного из атомов углерода из цикла в боковую цепь, благодаря чему из семичленного цикла образуется шестичленный.

Аналогично из иодциклогексана при действии HI получается метилциклопентан.

Примером реакций расширения циклов является реакция алициклических аминов



Как известно, при действии азотистой кислоты первичные амины превращаются в спирты. Однако в данном случае происходит не только замена аминогруппы на гидроксил, но и вступление углеродного атома боковой цепи в цикл, т. е. расширение цикла (наряду с циклогептанолом получается и циклогексилметанол).

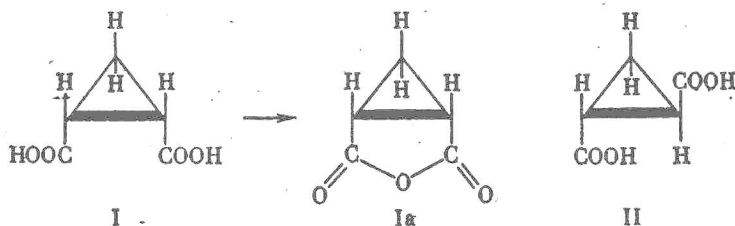
Неизвестные ранее превращения одного алицикла в другой при тех или иных химических воздействиях были весьма большим препятствием при изучении природных сложных алициклических соединений (например, терпенов). Большой вклад в изучение взаимопревращений алициклов был сделан русскими учеными В. В. Марковниковым, Н. М. Кижнером, Н. Я. Демьяновым.

Механизм изомеризации циклов протекает, как теперь известно, через промежуточное образование карбокатиона.

ЦИКЛОПРОПАН, ЦИКЛОБУТАН, ЦИКЛОПЕНТАН И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Циклопропан $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \end{array}$ — газ с т. кип. — 34°C. Он обладает наркотическим действием, поэтому применяется в хирургической практике. О его получении и химических свойствах упоминалось выше. Значительный интерес представляет изомерия его двузамещенных, что будет рассмотрено на примере циклопропандикарбоновой кислоты.

Два карбоксила этой кислоты могут находиться по одну сторону и по обе стороны плоскости трехчленного цикла:



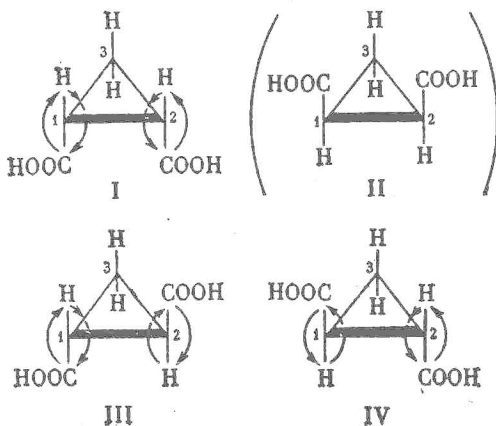
Такая изомерия двузамещенных циклопропана, а также циклобутана и циклопентана полностью аналогична *цис*- и *транс*-изомерии непредельных соединений жирного ряда с той лишь разницей, что в случае олефинов различные группы располагаются по-разному по отношению к плоскости двойной связи, а здесь (также при отсутствии свободного вращения в системе) заместители расположены по-разному по отношению к плоскости углеродного кольца.

Изомер с расположением обоих карбоксиллов по одну сторону плоскости цикла называется *цис*-циклопропандикарбоновой кислотой (I). Вследствие пространственной близости карбоксиллов *цис*-циклопропандикарбоновая кислота легко дает ангидрид (Ia).

Изомер с расположением карбоксиллов по обе стороны плоскости цикла называется *транс*-циклопропандикарбоновой кислотой (II). *Транс*-циклопропандикарбоновая кислота не дает ангидрида.

В дальнейшем оказалось, что *транс*-циклопропандикарбоновая кислота представляет собой рацемическую смесь, которую можно разделить кристаллизацией бруциновых солей (бруцин — оптически активное основание) на оптические антиподы.

Разберем причины оптической активности этих изомеров. Циклопропандикарбоновая кислота имеет два асимметрических атома углерода, причем каждый из них связан с H, COOH, CH₂ и CHCOOH.



При наличии двух асимметрических атомов углерода число стереоизомеров равно $2^2=4$.

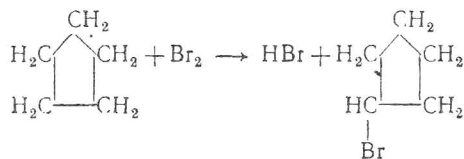
Однако изомер II точно повторяет изомер I и может быть с ним совмещен. Это объясняется тем, что асимметрические атомы C^1 и C^2 связаны с одинаковыми группами; поэтому, как и в случае виннокаменных кислот, число изомеров сокращается до трех. В изомере I у первого атома углерода группа $COOH$, атом водорода и CH_2 расположены по ходу часовой стрелки, а у второго — против часовой стрелки. Поэтому, как и в случае антивинной кислоты, изомер I, являющийся *цис*-циклопропандикарбоновой кислотой, не обладает оптической активностью (вследствие внутримолекулярной компенсации). В изомере III как у первого, так и у второго центра асимметрии названные группы расположены по ходу часовой стрелки, а в изомере IV—против часовой стрелки. Отсюда понятно, что если один из этих изомеров вращает плоскость поляризованного света вправо, то другой будет вращать ее на такой же угол влево.

Изомеры циклопропандикарбоновых кислот являются примерами соединений, у которых наблюдается одновременно как *цис-транс*-изомерия, так и оптическая изомерия (к таким же соединениям относятся рассмотренные α - и β -формы моносахаридов).

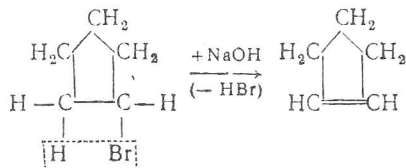
С подобными случаями *цис-транс*-изомерии, а также зеркальной изомерии приходится встречаться и среди производных других циклопарафинов (циклобутана, циклогексана и др.).

Циклобутан — газ, легко конденсирующийся в жидкость; т. кип. $12^\circ C$.

Циклопентан — жидкость с т. кип. $50^\circ C$. Входит в состав кавказской нефти. Синтетически может быть получен из кальциевой соли адипиновой кислоты (стр. 6). При действии брома вступает в реакцию замещения и превращается в бромциклопентан:



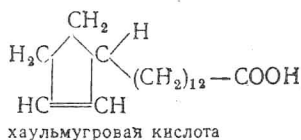
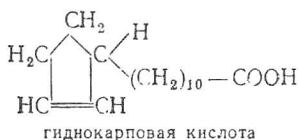
При действии на бромциклопентан спиртового раствора щелочи отщепляется HBr и образуется ненасыщенное алициклическое соединение *циклопентен*;



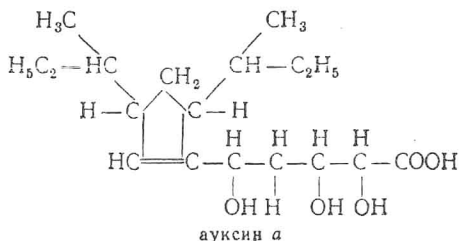
Циклопентен является представителем *циклоолефинов*.

Ядро циклопентена лежит в основе биологически активных соединений: гиднокарповой и хаульмугровой кислот и ауксинов.

Гиднокарповая (или циклопентенундекановая) кислота и ее гомолог — *хаульмугровая* (или циклопентентридекановая *) кислота в виде глицеридов входят в состав хаульмугрового масла, добываемого из семян растений семейства Flacowitiaceae. Эти кислоты обладают сильной бектерицидностью и являются одним из немногих средств для лечения проказы (для этого используются как хаульмугровым маслом, так и солями и эфирами названных кислот).

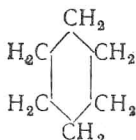


Ауксины — вещества, стимулирующие рост растений, иногда называемые *гормонами роста* растений. Ниже приводится формула одного из ауксинов — ауксин а:



ЦИКЛОГЕКСАН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

Циклогексан



имеет весьма близкое от-

ношение к бензолу, из которого может быть легко получен путем гидрирования $\text{C}_6\text{H}_6 + 6\text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$.

В связи с этим циклогексан часто называют гексагидробензолом, рассматривая его как гидроароматическое соединение.

Гидроароматическими называются соединения, получающиеся в результате полного или частичного гидрирования бензольного ядра в ароматических соединениях.

Циклогексан в значительном количестве содержится в кавказской нефти. Он представляет собой жидкость, кипящую почти при такой же температуре, как и бензол, т. е. при 81°C . Гексагидробензол имеет запах бензина. Как показал Н. Д. Зелинский, гексагидробензол при 300°C в присутствии палладиевой черни (тонко раздробленного палладия) дегидрируется, превращаясь в бензол: $\text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 6\text{H}$. Эта реакция лежит в основе процесса ароматизации нефти, имеющего большое народнохозяйственное значение.

* Ундекановая кислота $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{COOH}$ содержит 11 углеродных атомов; тридекановая кислота $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$ содержит 13 углеродных атомов.

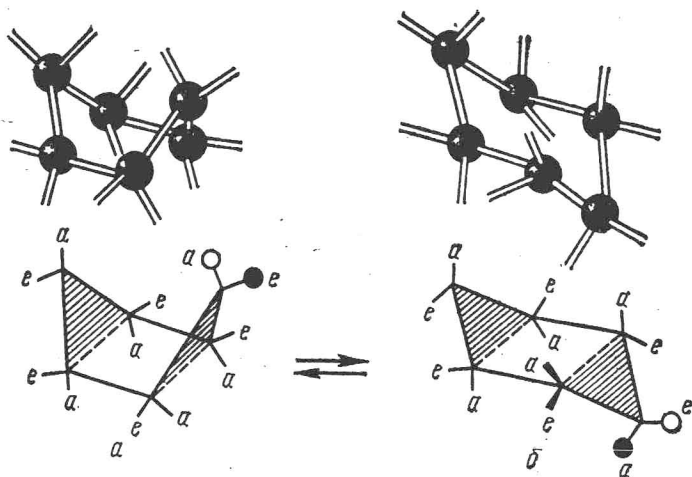


Рис. 1. Конформации циклогексана:
 а — форма лодки; б — форма кресла

Шестичленное кольцо циклогексана, подобно многим другим алициклическим соединениям, лежит в нескольких (трех) плоскостях (что дает возможность сохранения нормальных, ненапряженных валентных углов, равных $109^{\circ}28'$). При этом создается возможность существования двух конформаций (конформеров): а) формы лодки, в сечении напоминающей букву С и потому называемой иногда С-формой, и б) формы кресла, в сечении напоминающей букву Z и потому иногда называемой Z-формой. Одна форма может переходить в другую при изменении положения (изгибах) части молекулы, как показано на рис. 1. На рис. 2 изображены стюартовские модели двух конформаций циклогексана.

Более устойчивой является форма кресла; поэтому при обычных условиях лишь 1% молекул циклогексана существует в конформации лодки. При повышении температуры содержание конформации лодки увеличивается.

Причиной меньшей устойчивости конформации лодки является то, что в ней по сравнению с конформацией кресла сближено относительно большее число атомов водорода, стремящихся оттолкнуться. Для превращения конформации кресла в конформацию лодки необходимо 5,6 ккал.

Атомы и атомные группы, лежащие в плоскости, близкой той, в которой лежит большая часть углеродного скелета конформаций кресла и лодки; называются экваториальными (как расположенные в плоскости «экватора» молекулы). Атомы и атомные группы, расположенные в направлении, близком перпендикулярному к плоскости молекулы, называются аксиальными (как направленные вдоль «оси» молекулы) (см. рис. 1).

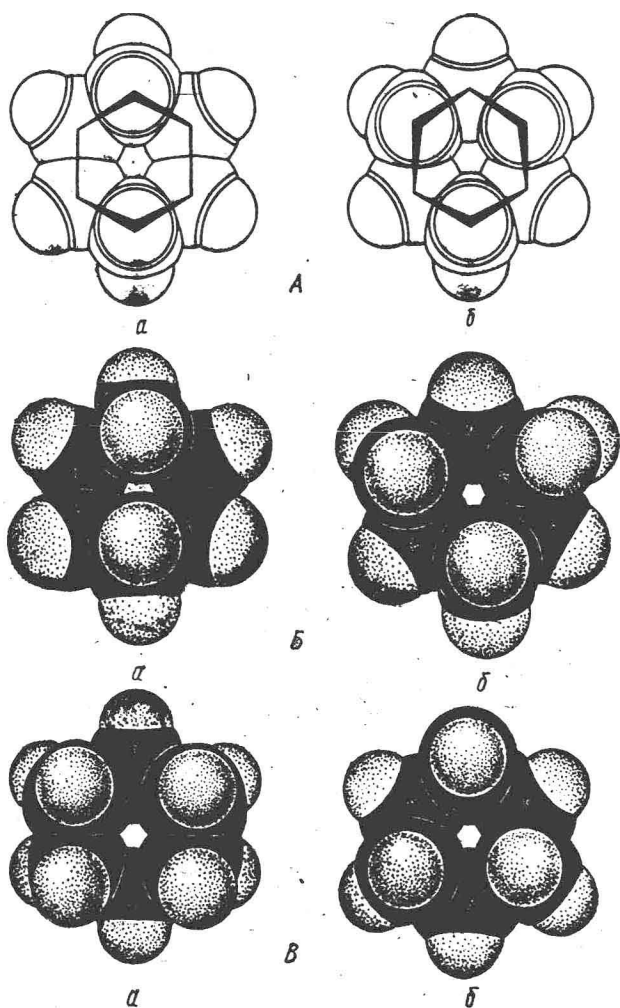
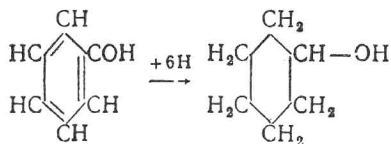


Рис. 2. Модели конформаций циклогексана:
a — форма лодки; *б* — форма кресла; А — схема строения; Б — вид моделей сверху; В — вид моделей снизу

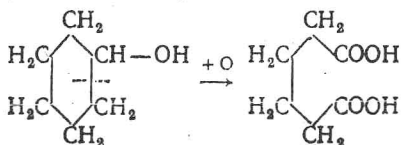
При переходе конформации кресла в конформацию лодки (и обратно) в изгибающейся части молекулы аксиальные группы становятся экваториальными, и наоборот, что показано на рис. 1. Взаимные превращения конформаций и происходящие при этом изменения положения атомных групп имеют большое значение при протекании химических и биохимических реакций, а в ряде случаев и для проявления биологического действия.

При окислении азотной кислотой кольцо циклогексана разрывается и образуется адипиновая кислота $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$.

Циклогексанол — одноатомный спирт, производное циклогексана. Обычно получается гидрированием фенола (под давлением, в присутствии Ni в качестве катализатора):

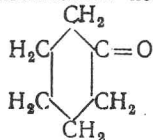


Циклогексанол представляет собой жидкость с запахом, напоминающим запах камфары, кипящую при 161°C. Обладает свойствами спиртов жирного ряда. Применяется как растворитель, а также для получения адипиновой кислоты, которая с хорошим выходом образуется из него при окислении азотной кислотой:



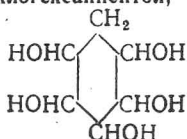
При более осторожном окислении циклогексанола образуется циклический кетон

циклогексанон, представляющий собой жидкость с т. кип. 155°C:



Кверцит, или циклогексанпентол, — пятиатомный спирт, являющийся производным циклогексана:

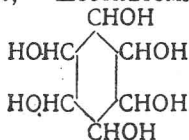
водным циклогексана:



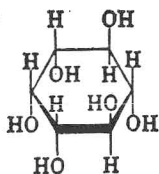
В значительном количестве содержится в желудях, соке дуба (откуда и произошло его название: Quercus — дуб), в некоторых пальмах. Твердое вещество с т. пл. 235°C вращает плоскость поляризации вправо; обладает сладким вкусом.

Инозит, или циклогексангексол, — шестиатомный спирт, являющийся производным циклогексана:

с производным циклогексана:



В связи с возможностью расположения гидроксильных групп по ту или другую сторону цикла, т. е. *цис-транс*-изомерии, инозит существует в виде девяти стереоизомеров (двух оптически активных и семи неактивных). Лишь три из них встречаются в природе. Особенно широко распространен миоинозит:

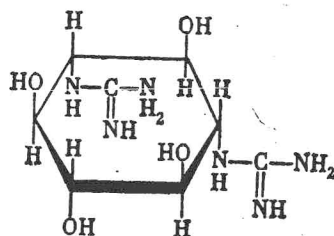


Миоинозит содержится в животных организмах (в печени, почках, мозгу, мышцах и т. д.), а также в ряде растений (в бобах, горохе, грибах и т. д.) и микроорганизмах. Широко распространены в природе также простые и сложные эфиры инозита.

Инозит имеет такую же молекулярную формулу, как глюкоза и другие гексозы — $C_6H_{12}O_6$. Так как, кроме того, он обладает и некоторыми другими свойствами, как и гексозы, например представляет собой твердое вещество сладкого вкуса, его долго считали моносахаридом.

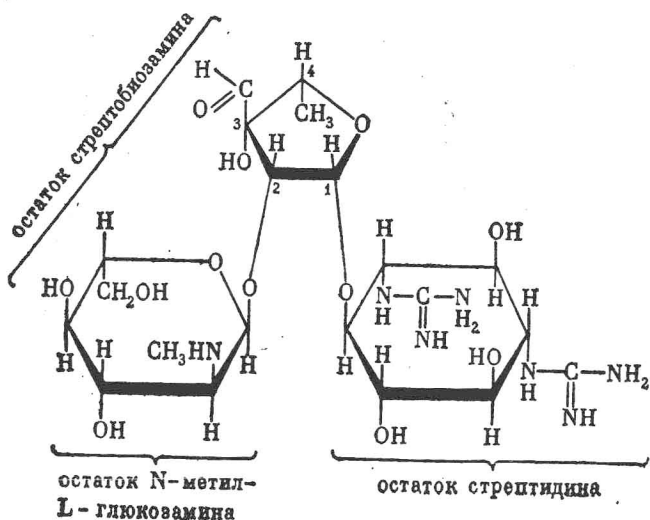
Установлено, что миоинозит является витамином, необходимым для жизнедеятельности некоторых видов животных.

Стрептидин — *m*-дигуанидинпроизводное циклогексанта (четырёхатомного спирта, производного циклогексана):



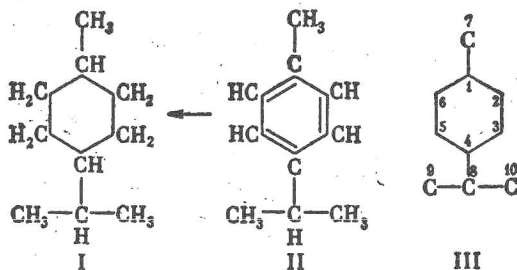
Образуется при гидролизе антибиотика *стрептомицина*. Обладает сильно выраженными основными свойствами.

Антибиотик стрептомицин, выделенный из грибов *Streptomyces griseus*, оказался гликозидом. При кислотном гидролизе он распадается на основание *стрептидин* и дисахарид *стрептобиозамин*. Последний гидролизуется на два моносахарида: *N*-метил-*L*-глюкозамин и очень своеобразный сахар с разветвленной цепью — *стрептозу*. В результате длительной и трудной работы удалось полностью расшифровать строение стрептомицина:



ПРОИЗВОДНЫЕ МЕНТАНА. ТЕРПЕНЫ

Ментан (I), или *n*-метилизопропилциклогексан, можно рассматривать как полностью гидрированный цимол (II), или *n*-метилизопропилбензол:



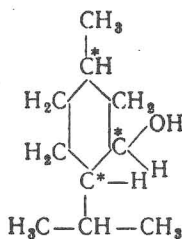
Ментан в природе не встречается, а получается синтетически гидрированием цимола. Он представляет собой жидкость, кипящую при 170°C.

Для облегчения обозначений многочисленных производных ментана атомы углерода в его формуле нумеруют, как показано выше (III).

ПРОИЗВОДНЫЕ МЕНТАНА

Важное практическое значение имеют гидроксильные производные ментана: одноатомный спирт ментол и двухатомный спирт терпин.

Ментол, или 3-ментанол:



главная составная часть эфирного масла перечной мяты, обуславливающая ее запах. Наряду со свободным ментолом в эфирном масле мяты содержатся его сложные эфиры, например уксуснокислый эфир ментола. Ментол обычно получают, выделяя из эфирного масла мяты, или же синтезируют путем гидрирования тимола (стр. 91).

Ментол представляет собой кристаллы с т. пл. 42°C. Имеет три асимметрических атома углерода, а поэтому обладает оптической активностью. Обыкновенный ментол