

ББК 24.2я73  
Г 16

**Галочкин А. И., Ананьина И. В.**

**Г 16** Органическая химия. Книга 4. Гетерофункциональные и гетероциклические соединения: Учебное пособие. — 2-е изд., испр. — СПб.: Издательство «Лань», 2019. — 292 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

**ISBN 978-5-8114-3582-1**

В книге изложены номенклатура, изомерия, способы получения, применение, спектральные методы идентификации, физические и химические свойства, механизмы реакций и реакционная способность гетерофункциональных соединений, а также гетероциклические соединения.

Пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлению подготовки и специальности «Химия».

ББК 24.2я73

**Рецензент**

*А. К. ГОЛОВКО* — доктор химических наук, профессор,  
директор Томского филиала Института нефтегазовой геологии  
и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН.

**Обложка**

*Е. А. ВЛАСОВА*

© Издательство «Лань», 2019  
© А. И. Галочкин, И. В. Ананьина, 2019  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2019

# ЧАСТЬ IX

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. МЕТОДЫ ИХ СИНТЕЗА

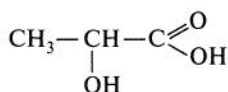
---

### ГЛАВА 36

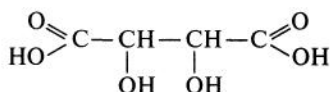
#### ГИДРОКСИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

#### 36.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия

Гидроксикарбонными называют органические карбоновые кислоты, содержащие кроме карбоксильных групп одну или несколько гидроксильных групп. Число карбоксильных групп определяет основность гидроксикарбонной кислоты. По числу гидроксильных групп, включая и входящие в состав карбоксильных групп, определяют атомность гидроксикарбонной кислоты. Так, например, молочная кислота является одноосновной двухатомной кислотой, винная — двухосновной четырехатомной:

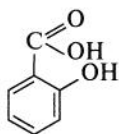


2-гидроксипропановая  
(молочная) кислота

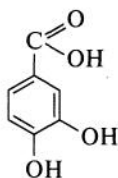


2,3-дигидроксипропановая  
(винная) кислота

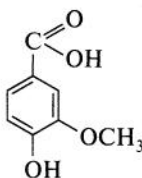
Функциональные группы в гидроксикарбонных кислотах могут быть присоединены к алифатической цепи (алифатические гидроксикарбонные кислоты) или к ароматическому кольцу, в последнем случае используют иногда родовое название фенолокислоты:



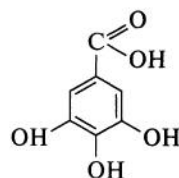
o-гидрокси-  
бензойная  
(салициловая)  
кислота



3,4-дигидрокси-  
бензойная  
(протокатеховая)  
кислота



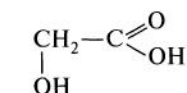
4-гидрокси-  
3-метоксибензойная  
(ванилиновая)  
кислота



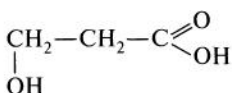
3,4,5-тригидрокси-  
бензойная  
(галловая)  
кислота

По взаимному расположению функциональных групп различают  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\lambda$ -,  $\delta$ -гидроксикислоты и т. д. Буквы греческого алфавита указывают положение гидроксильной группы относительно карбоксильной, причем отсчет ведется от ближайшего к карбоксильной группе атома углерода, т. е. от атома С2.

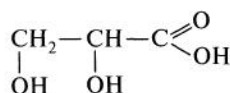
Гомологический ряд одноосновных гидроксикислот начинается гидроксимуравьиной или угольной кислотой (см. гл. 35, книга 3). Затем идет гликолевая, или гидроксуксусная кислота. Эти две кислоты не имеют структурных изомеров. Следующий гомолог может существовать в виде двух изомеров, отличающихся по положению гидроксильной группы: молочная и  $\beta$ -гидроксипропионовая кислоты. Кислота с четырьмя углеродными атомами может существовать в виде пяти структурных изомеров. Три из них можно рассматривать как производные нормальной масляной кислоты, они являются изомерами по положению ОН-группы, а две — изомерами изомаляной кислоты:



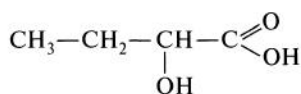
гидроксигетановая  
(гликолевая) кислота



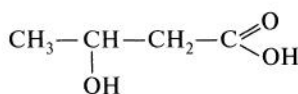
3-гидроксипропановая  
( $\beta$ -гидроксипропионовая) кислота



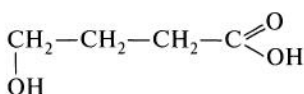
2,3-дигидроксипропановая  
(глицериновая) кислота



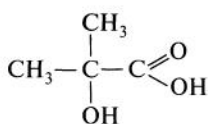
2-гидроксипропановая  
( $\alpha$ -гидроксимасляная) кислота



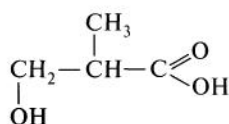
3-гидроксипропановая  
( $\beta$ -гидроксимасляная) кислота



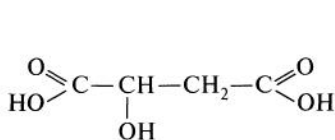
4-гидроксипропановая  
( $\gamma$ -гидроксимасляная) кислота



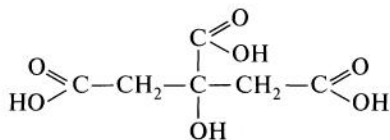
2-гидрокси-2-метилпропановая  
( $\alpha$ -гидроксиизомаляная) кислота



3-гидрокси-2-метилпропановая  
( $\beta$ -гидроксиизомаляная) кислота



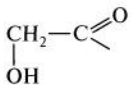
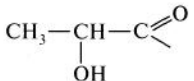
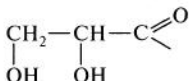
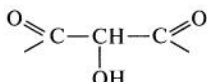
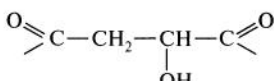
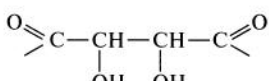
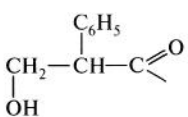
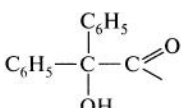
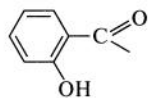
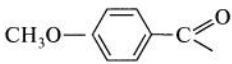
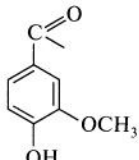
гидроксипропандиовая  
(яблочная) кислота



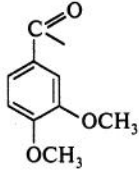
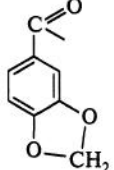
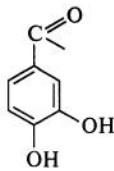
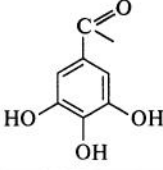
2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая  
(лимонная) кислота

Таким образом, систематические названия гидроксикислот строятся по общим принципам заместительной номенклатуры. Вместе с тем для ряда широко распространенных представителей гидроксикислот предпочтительными являются *тривиальные* названия (табл. 36.1).

Т а б л и ц а 36.1. Тривиальные названия гидроксикарбоновых и алкоксикарбоновых кислот (неполный перечень допускаемых названий)

Название кислот		Ацильные радикалы	
систематическое	тривиальное	тривиальное название	формула
Гидроксиэтановая	Гликолевая	Гликолоил	
2-Гидроксипропановая	Молочная ( <i>Lactic</i> )	Лактоил	
2,3-Дигидрокси-пропановая	Глицериновая	Глицероил	
Гидрокси-пропандиовая	Тартроновая	Тартроил	
Гидроксипутандиовая	Яблочная ( <i>Malic</i> )	Малоил	
2,3-Дигидрокси-бутандиовая	Винная ( <i>Tartaric</i> )	Тартароил	
3-Гидрокси-2-фенил-пропановая	Троповая	Тропоил	
2-Гидрокси-2,2-дифенилэтановая	Бензиловая	Бензилоил	
<i>o</i> -Гидроксibenзойная	Салициловая	Салицилоил	
<i>n</i> -Метоксибензойная	Анисовая	Анизоил	
4-Гидрокси-3-метокси-бензойная	Ванилиновая	Ванилоил	

Окончание табл. 36.1

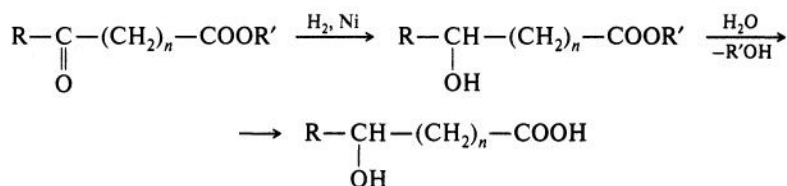
Название кислот		Ацильные радикалы	
систематическое	тривиальное	тривиальное название	формула
3,4-Диметокси-бензойная	Вератровая	Вератроил	
3,4-Метилendioксибензойная	Пиперониловая	Пиперонилоил	
3,4-Дигидрокси-бензойная	Протокатеховая	Протокатехоил	
3,4,5-Тригидрокси-бензойная	Галловая	Галлоил	

## 36.2. Способы получения

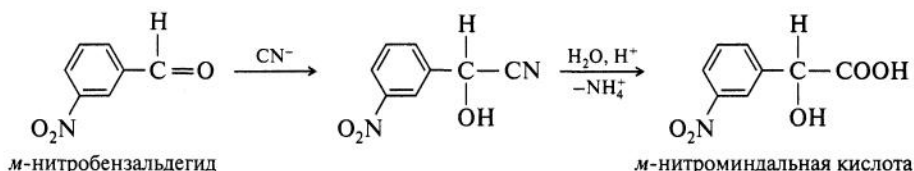
Для синтеза алифатических гидроксикислот часто используют пути преобразования в гидроксильную группу иных функциональных групп, содержащихся в замещенных карбоновых кислотах. Первый путь — реакции замещения атомов галогена, восстановления оксогруппы, присоединения воды по двойной связи, т. е. реакции, приводящие к получению спиртов. Второй путь — введение карбоксильной группы в спирты или их функциональные производные. К таким превращениям можно отнести реакции окисления альдегидной или гидроксильной группы, гидролиз функциональных производных карбоновых кислот: нитрилов, амидов, сложных эфиров и др.

**Гидрирование эфиров оксокарбоновых кислот.** При каталитическом гидрировании сложных эфиров оксокарбоновых кислот образуются эфиры

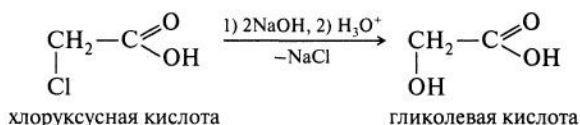
гидроксикарбоновых кислот, которые при гидролизе превращаются в свободные гидроксикислоты:



**Гидролиз циангидринов.** Циангидрины, образующиеся при реакции альдегидов и кетонов с циановодородом (см. 27.7, книга 3), содержат нитрильную и гидроксильную группы, и их главное использование основано на том, что, как и другие нит-рилы, они подвергаются гидролизу, в результате чего образуются  $\alpha$ -гидроксикислоты, например:



**Гидролиз галогенкарбоновых кислот.** Щелочной гидролиз преимущественно применяют для получения  $\alpha$ -гидроксикислот из  $\alpha$ -галогенкарбоновых кислот:

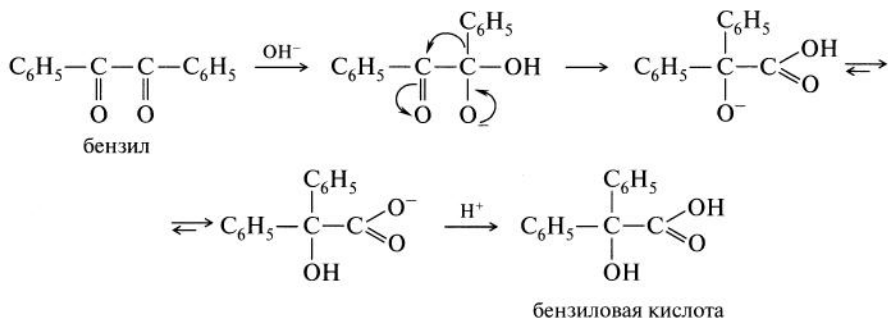


$\beta$ -Гидроксикислоты не могут быть получены этим путем, поскольку соответствующие исходные галогеносоединения в щелочной среде будут легко отщеплять галогеноводород и образовывать  $\alpha, \beta$ -ненасыщенные кислоты.

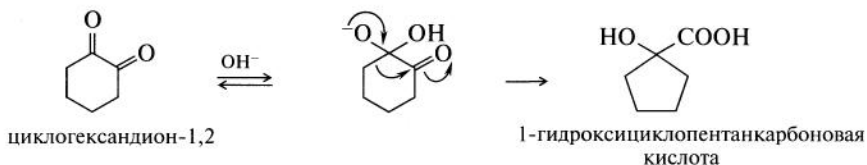
**Внутримолекулярная реакция Канницаро.** При действии оснований  $\alpha$ -оксоальдегиды превращаются в  $\alpha$ -гидроксикислоты; например, при действии оснований глиоксаль образует гликолевую кислоту, оксопропаналь — молочную кислоту:



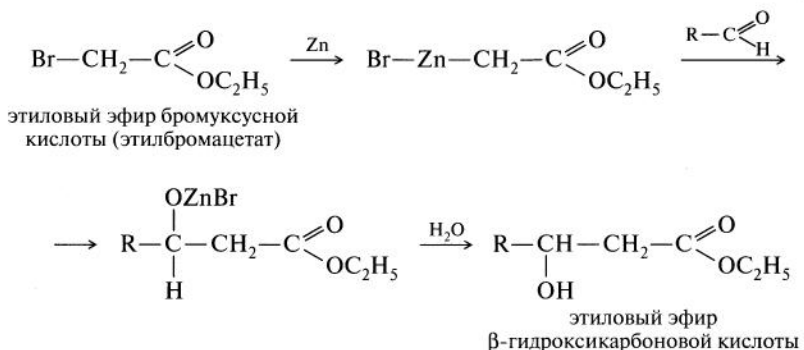
**Бензиловая перегруппировка.** При взаимодействии 1,2-дикетонов с гидроксидами щелочных металлов получают соли  $\alpha$ -гидроксикарбоновых кислот; из бензила при этом образуется бензиловая кислота:



В случае циклоалкандионов-1,2 эта реакция сопровождается уменьшением размера цикла. Например, циклогександион-1,2 при действии на него этилата натрия превращается в 1-гидроксициклопентанкарбоновую кислоту:



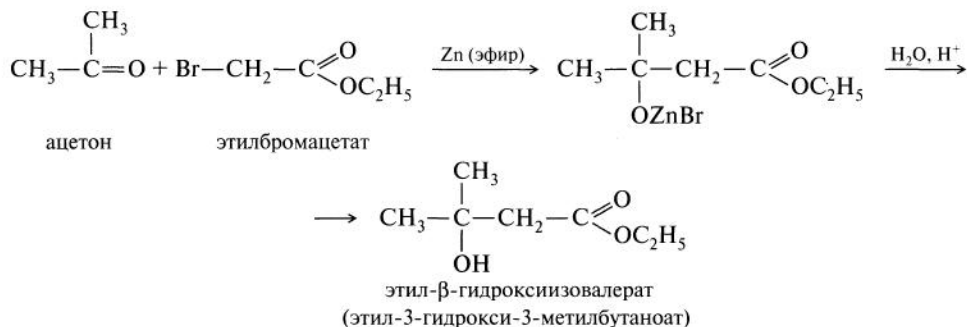
**Реакция Реформатского.** При взаимодействии сложных эфиров  $\alpha$ -галогенкарбоновых кислот с карбонильным соединением в присутствии цинка образуются сложные эфиры  $\beta$ -гидроксикислот:



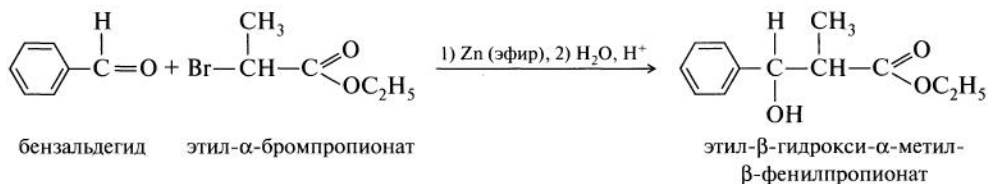
На последней стадии возможно отщепление воды, тогда конечным продуктом будет образование ненасыщенной кислоты.

Реакция проходит через стадию образования карбаниона (цинкорганическое соединение) и далее как реакция нуклеофильного присоединения по связи  $\text{C}=\text{O}$  с ее расщеплением.

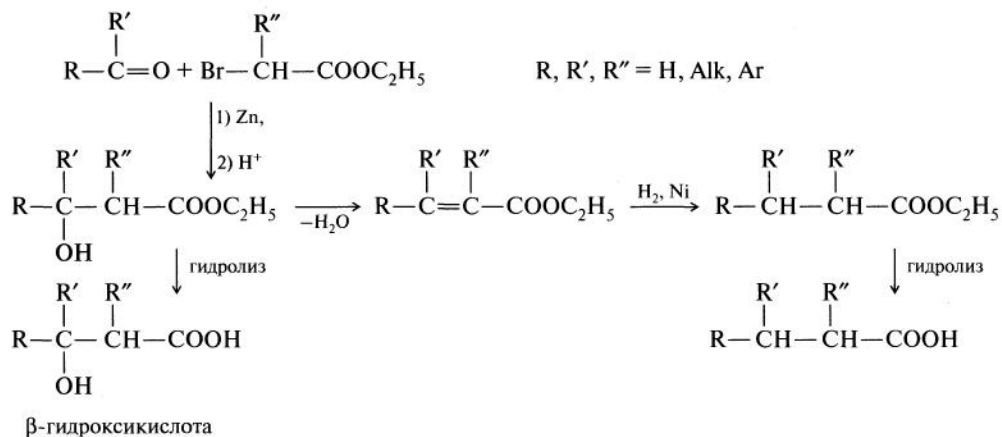
В этих условиях ацетон, взаимодействуя с этиловым эфиром бромуксусной кислоты, приводит к образованию этилового эфира  $\beta$ -гидроксиизовалериановой кислоты:



Этил- $\alpha$ -бромэтилпропионат, бензальдегид и цинк в среде диэтилового эфира образуют этиловый эфир  $\beta$ -гидрокси- $\alpha$ -метил- $\beta$ -фенилпропионовой кислоты:



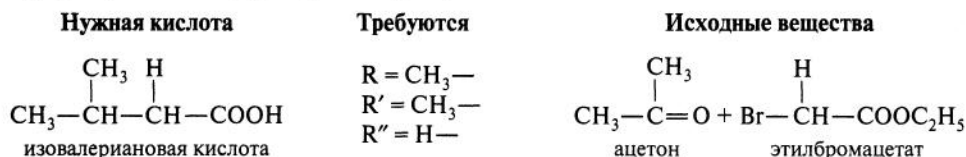
Подобно  $\beta$ -гидроксиальдегидам и  $\beta$ -гидроксикетонам,  $\beta$ -гидроксиэфиры и  $\beta$ -гидрокси кислоты легко дегидратируются. Образующиеся при этом  $\alpha, \beta$ -ненасыщенные соединения могут гидрироваться в насыщенные карбоновые кислоты. Таким образом, реакция Реформатского представляет собой общий метод получения карбоновых кислот:



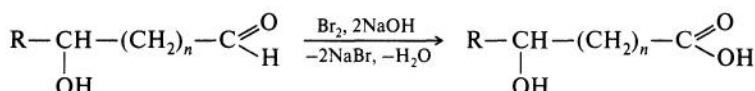
При планировании синтеза какой-либо  $\beta$ -гидрокси кислоты по Реформатскому необходимо сделать правильный выбор исходных веществ, для чего достаточно провести анализ структуры конечного продукта и провести подбор



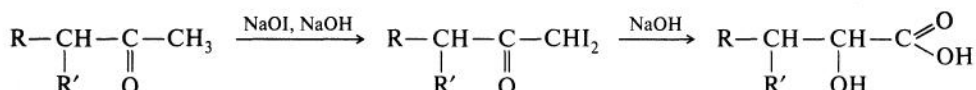
синтонов (синтон — структурная единица молекулы, которая может быть введена или создана в результате известной или возможной синтетической операции), например, для того чтобы получить изовалериановую кислоту, следует сформировать следующую матрицу синтеза:



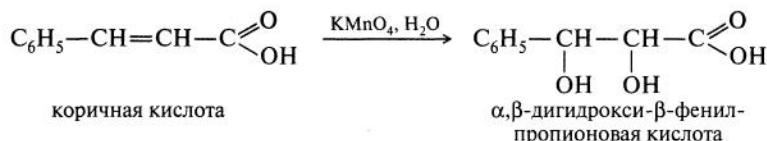
**Окисление гидроксильдегидов.** В гидроксильдегидах карбонильная группа легко окисляется щелочным раствором брома до карбоксильной:



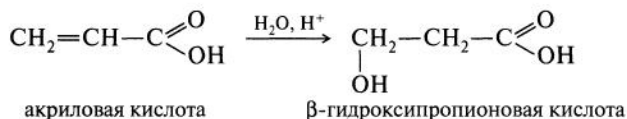
**Окисление метилкетонов.** Окисление метилкетонов до  $\alpha$ -гидроксикислот гипоиодитом натрия в избытке щелочи позволяет провести превращение без выделения промежуточных продуктов:



**Гидроксилирование ненасыщенных карбоновых кислот.** Окисление непредельных карбоновых кислот водным раствором  $\text{KMnO}_4$  на холоду протекает по типу 1,2-присоединения и ведет к получению  $\alpha, \beta$ -дигидроксикарбоновой кислоты:



Реакция присоединения воды в присутствии сильных минеральных кислот к  $\alpha, \beta$ -ненасыщенным кислотам протекает по типу сопряженного присоединения с последующим превращением енольной формы в более устойчивую кетоформу. При этом образуется продукт присоединения против правила Марковникова:



**Гидролиз  $\alpha$ -нитроспиртов.** Нитрогруппа у первичного атома углерода гидролизуется в кислой среде с образованием карбоксильной группы:

