

# ОРГАНИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНИДЫ

Органические галогениды – это производные углеводородов, образующиеся при замене одного или несколько атомов водорода на атомы галогенов.

Многообразие органических галогенидов обусловлено следующими факторами:

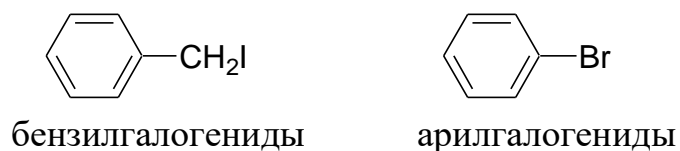
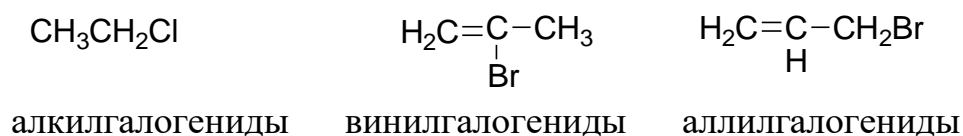
1. Положением атома галогена в углеводородном радикале



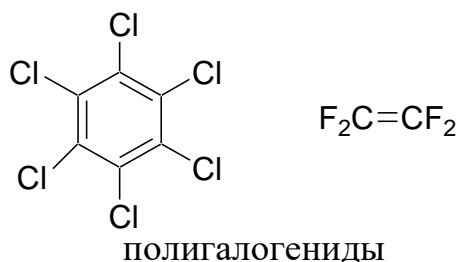
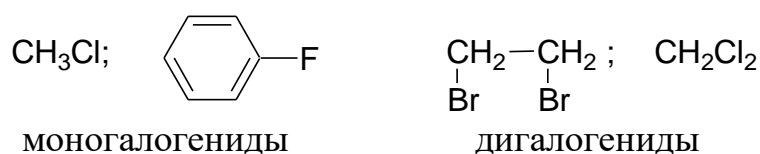
2. Природой атома галогена



3. Природой углеводородного радикала

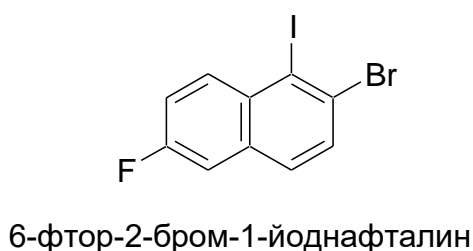
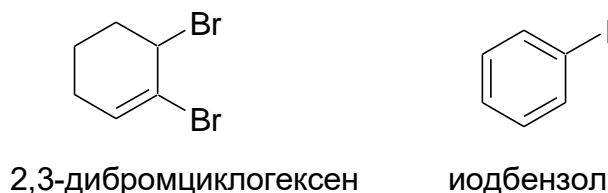
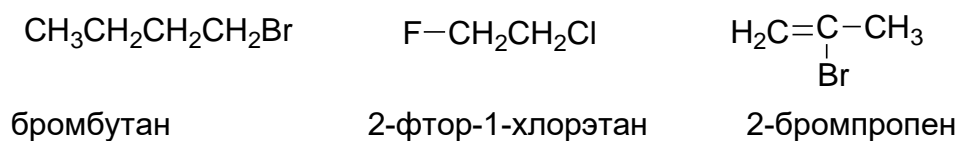


4. Количеством атомов галогена



## 1.1. НОМЕНКЛАТУРА

По **систематической** номенклатуре органические галогениды называют как производные соответствующих углеводородов, используя общие правила:

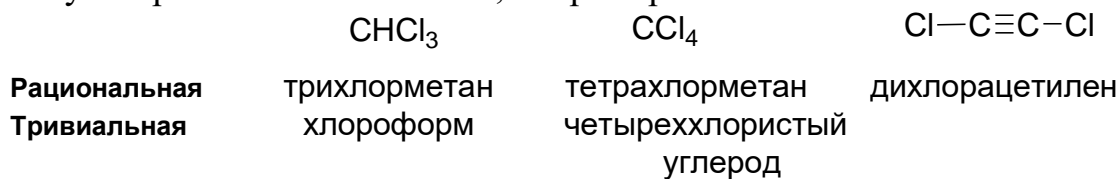


Наряду с систематической номенклатурой используется еще один способ, при котором галогенуглеводород рассматривается как галогенид. В этом случае название состоит из названия углеводородного остатка и концевой части:



Эта номенклатура называется **рационально-функциональной**.

По рациональной номенклатуре галогенуглеводороды называют как производные соответствующих углеводородов. Для некоторых соединений используют тривиальные названия, например:



## 1.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

За исключением низших гомологов, газообразных при нормальных условиях, галогенуглеводороды представляют собой бесцветные жидкости и твердые вещества. Благодаря полярным связям углеводород – галоген они обладают значительным дипольным моментом, сопоставимым с дипольным моментом спиртов.

Температуры плавления и кипения галогенуглеводородов – низкие из-за слабого межмолекулярного взаимодействия.

Галогенуглеводороды практически не растворимы в воде, но растворимы в большинстве органических растворителей. Они обладают характерным, слегка сладковатым запахом, растворяют жиры. Полигалогенуглеводороды используют для обезжиривания поверхности металлов, одежды и др.

Многие галогенуглеводороды токсичны.

Соединения, в которых атом галогена непосредственно связан с ароматическим кольцом (арилгалогениды) сильно отличаются по способам получения

и химическим свойствам от алкилгалогенидов, поэтому далее алкил- и арилгалогениды будут рассматриваться отдельно.

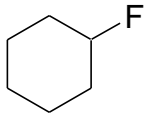
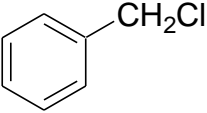
## 1.3. АЛКИЛГАЛОГЕНИДЫ

В алкилгалогенидах галоген связан с атомом углерода в  $sp^3$ -гибридном состоянии. К алкилгалогенидам также относятся аллил- и бензилгалогениды.

### 1.3.1. Строение и номенклатура

Алкилгалогенидами называются соединения общей формулы  $R-X$ , где  $R$  – любая простая или замещенная алкильная группа, а  $X$  – любой галоген.

Алкилгалогениды можно называть как по рациональной и систематической номенклатуре, так и по номенклатуре IUPAC:

	$H_2C=CH-CH_2Cl$	$H_3C-\underset{\substack{  \\ Br}}{CH}-CH_3$	
<b>Рациональная</b>	аллилхлорид	изопропилбромид	циклогексилфторид
<b>Систематическая</b>	3-бром-1-пропен	2-бромпропан	фторциклогексан
		$H_2C-\underset{\substack{  \\ Cl}}{CH_2}$	$H_2C-\underset{\substack{  \\ Br}}{CH_2}-\underset{\substack{  \\ OH}}{CH_2}$
<b>Рациональная</b>	бензилхлорид	хлористый	этиленбромгидрин
<b>Систематическая</b>	(хлористый бензил) хлорфенилметан	этилен 1,2-дихлорэтан	2-бромэтанол

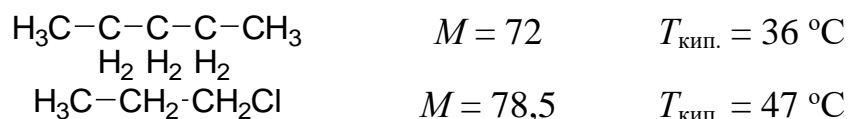
### 1.3.2. Физические свойства

Температуры кипения алкилгалогенидов значительно выше температур кипения алканов с тем же числом атомов углерода, т. к. галогениды имеют большую молекулярную массу.

Например:  $T_{\text{кип.}}$  пентана = 36 °С;

$T_{\text{кип.}}$  пентилхлорида = 108 °С.

При сравнимой молекулярной массе алкилгалогенида и углеводорода их температуры кипения различаются мало. Например:



Для данной алкильной группы температуры кипения и плотность повышаются с увеличением молекулярной массы галогена:

	$T_{\text{кип.}}$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	78,5 °С	0,884
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$	102 °С	1,276
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{I}$	130 °С	1,617

Хотя алкилгалогениды – полярные соединения, они не растворимы в воде, поскольку не способны образовывать водородные связи.

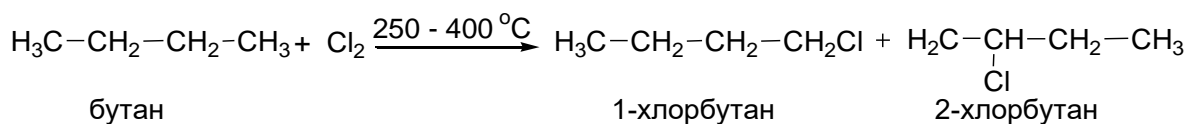
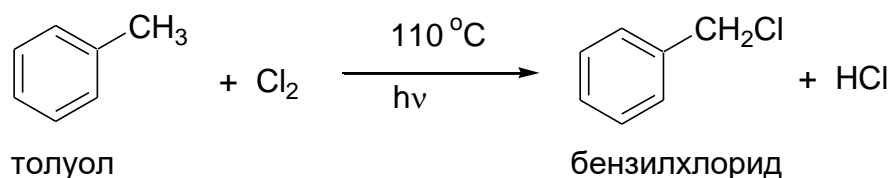
### 1.3.3. Способы получения

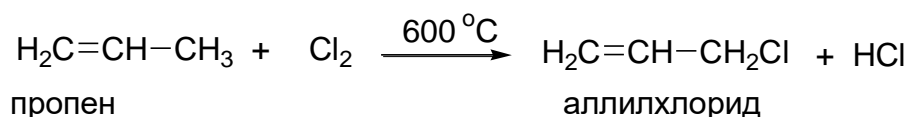
Способы получения алкилгалогенидов следует разделить на две группы: промышленные и лабораторные методы синтеза.

#### 1.3.3.1. Промышленное получение алкилгалогенидов

В промышленности получают, главным образом, хлориды, что связано с дешевизной хлора.

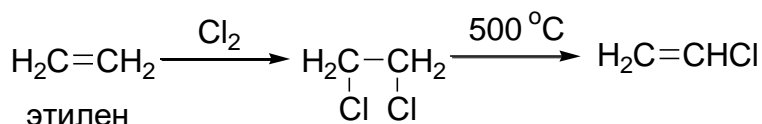
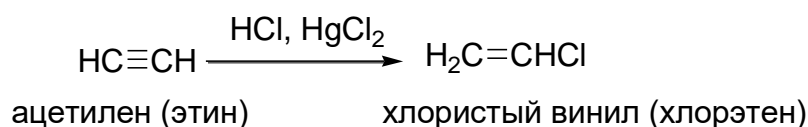
Углеводороды хлорируют при высокой температуре, необходимой для протекания свободно-радикальных реакций, например:



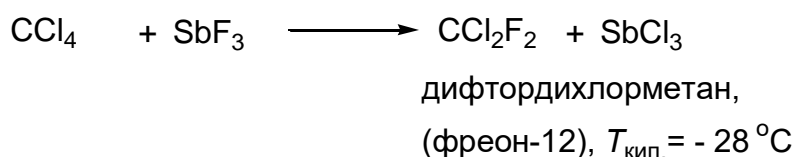
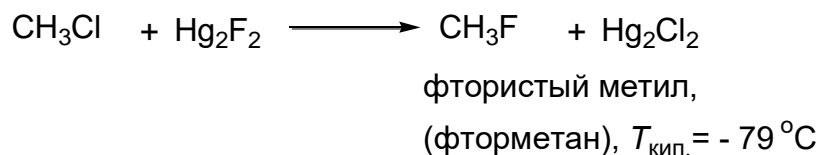


Обычно при хлорировании образуются смеси изомеров и соединений с различным числом атомов углерода. Иногда эти смеси можно использовать без разделения или разделять на отдельные фракции перегонкой (см. также [4], раздел «Алканы»).

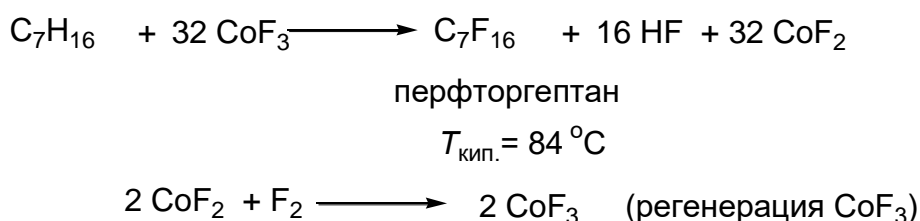
Некоторые важные в промышленном отношении галогениды получают методами, аналогичными используемым в лаборатории. Так, хлористый винил получают из ацетилен и этилена:



Очень важны производные фтора. Их используют как растворители, хладоагенты и фреоны. Фторпроизводные невозможно получить прямым фторированием, т. к. в атмосфере фтора углеводороды «сгорают» до  $\text{CF}_4$ , поэтому их получают замещением хлора на фтор при действии фторидов металлов:



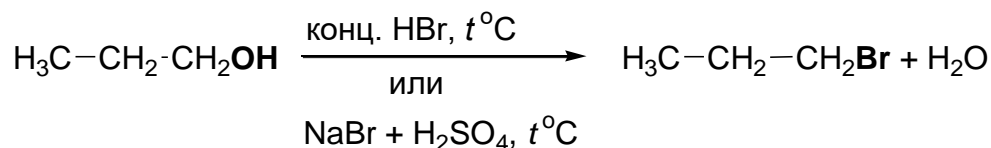
Очень удобным фторирующим агентом является  $\text{CoF}_3$  – трехфтористый кобальт. Его используют для получения перфторуглеродов (*пер* – полностью замещенный):



### 1.3.3.2. Лабораторные методы синтеза алкилгалогенидов

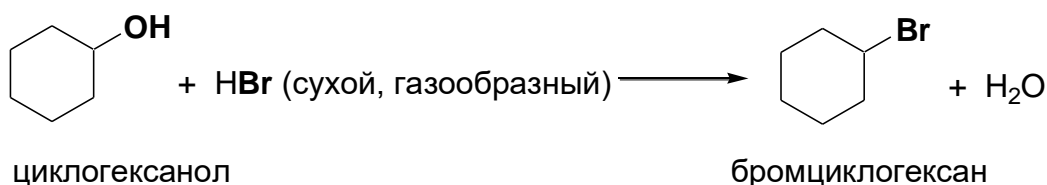
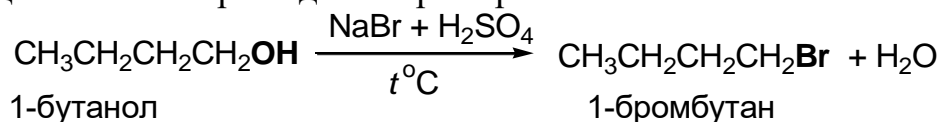
В лаборатории алкилгалогениды получают одним из следующих методов:

1. Из спиртов (см. также разд. 2.1.5.1):

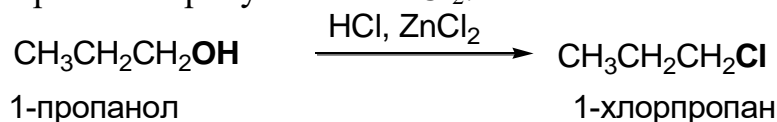


Алкилгалогениды почти всегда синтезируют из спиртов, поскольку спирты являются доступными исходными веществами.

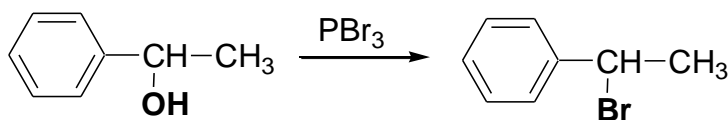
Спирты легко реагируют с галогеноводородами с образованием алкилгалогенидов и воды. Сухой газообразный галогеноводород пропускают в спирт или спирт нагревают с концентрированными растворами HCl и HBr. Иногда бромистый водород получают непосредственно во время реакции из бромидов натрия или калия и серной кислоты. Реакцию проводят, нагревая смесь спирта, бромида металла и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с одновременной отгонкой образующегося алкилбромида. Например:



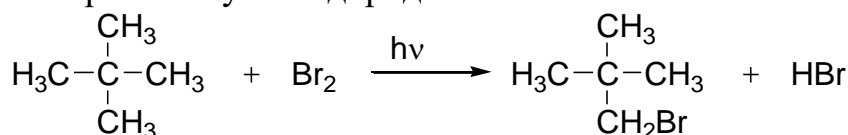
Наименее реакционноспособный HCl реагирует с первичными и вторичными спиртами в присутствии ZnCl<sub>2</sub>:



Некоторые спирты склонны к перегруппировкам при замене OH-группы на галоген. Этого можно избежать, если использовать галогениды фосфора:

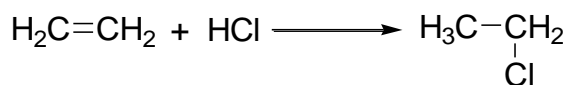


2. Галогенирование углеводородов:

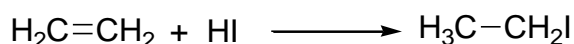


Углеводороды хлорируются или бромруются при нагревании или облучении [4].

3. Присоединение галогеноводородов к алкенам (см. также [4]):

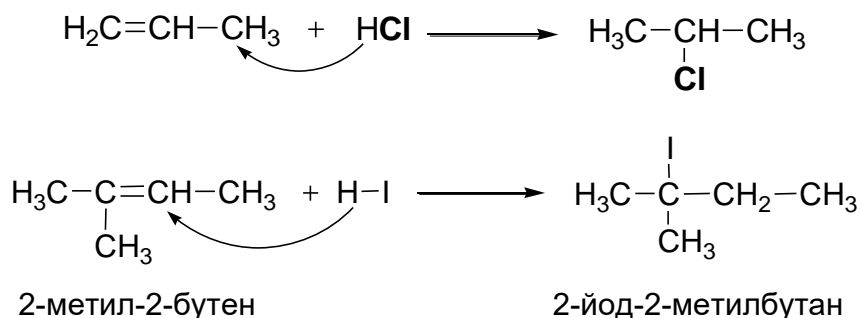


Алкены реагируют с HCl, HBr и HI с образованием соответствующих алкилгалогенидов:

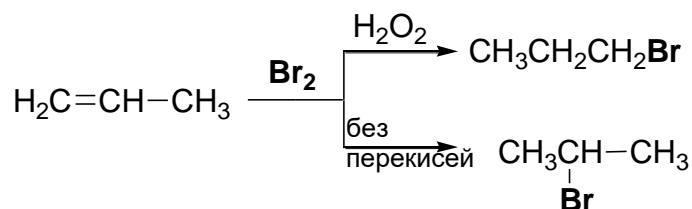


Реакцию проводят, пропуская газообразный галогеноводород непосредственно в алкен. Иногда реакцию проводят в слабополярном растворителе (например, в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), растворяющем и полярный галогеноводород и неполярный алкен. Водные растворы HCl, HBr и HI, как правило, не используют, чтобы не происходило присоединение воды к алкену.

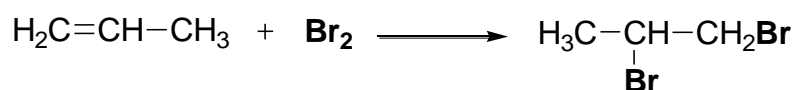
К несимметричным алкенам галогеноводороды присоединяются по **правилу Марковникова**, т. е. водород присоединяется к атому углерода, имеющему наибольшее число атомов водорода:

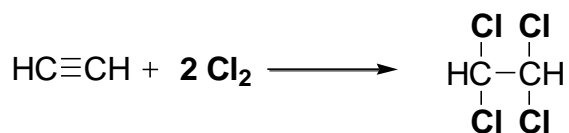


В отличие от хлористого и йодистого водорода, бромистый водород присоединяется к алкенам и против правила Марковникова. Это происходит в том случае, если реакция протекает в присутствии перекисей:

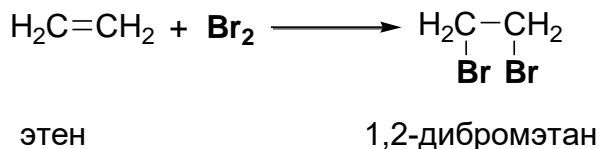


4. Присоединение галогенов к алкенам и алкинам:

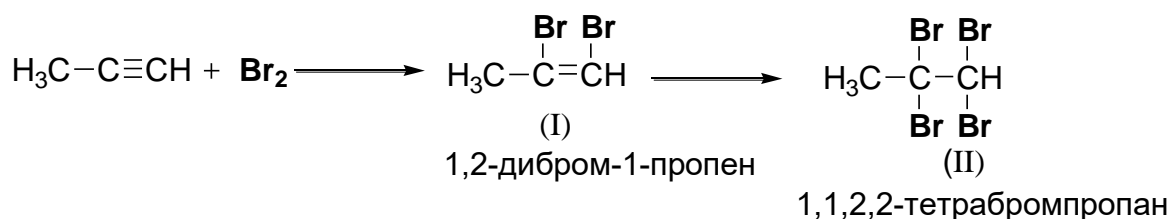




Алкены и алкины легко реагируют с хлором и бромом с образованием ди- и тетрагалогенидов. Реакцию удобно проводить в инертном растворителе, таком, как четыреххлористый углерод:



Из алкинов можно получить ненасыщенные галогениды (I) или насыщенные тетрагалогениды (II):



5. Обмен галогена:

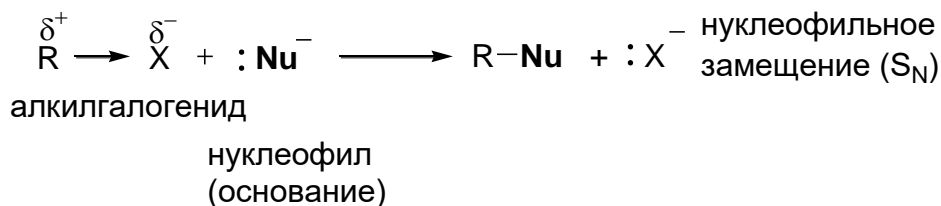


Йодистые алкилы часто получают обработкой соответствующих бромидов или хлоридов раствором иодистого натрия в ацетоне. Менее растворимый в ацетоне бромид или хлорид натрия выпадает в осадок и его отфильтровывают:



### 1.3.4. Химические свойства

Ион галогена – очень слабое основание, поэтому галоген, связанный с углеродом, легко заменить более сильным основанием. Эти основания имеют свободную пару электронов и стремятся к положительно заряженной части молекулы:





Богатые электронами реагенты называют **нуклеофилами** (от греч. – любящий ядро). Типичными реакциями алкилгалогенидов являются реакции **нуклеофильного замещения (S<sub>N</sub>)**.

Алкилгалогениды вступают также в реакции **отщепления** или **элиминирования (E)**.

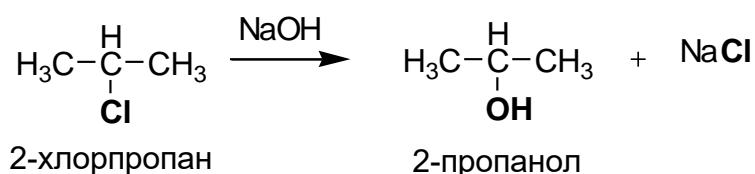
Реакции нуклеофильного замещения и элиминирования конкурируют между собой, т. к. протекают под действием одних и тех же основных реагентов.

#### 1. Нуклеофильное замещение.

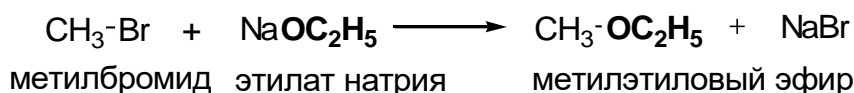
Реакции нуклеофильного замещения являются наиболее важными реакциями алкилгалогенидов. С их помощью алкилгалогениды можно превратить

в спирты, простые и сложные эфиры, амины, нитрилы и т. д.

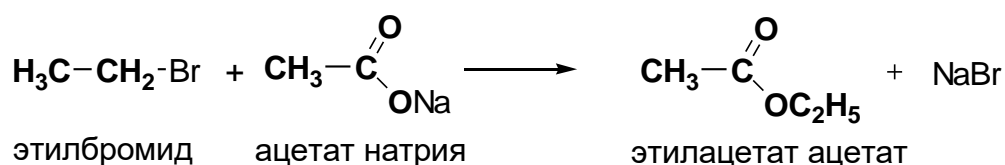
##### 1.1. Получение спиртов (см. разд. 2.1.4.3):



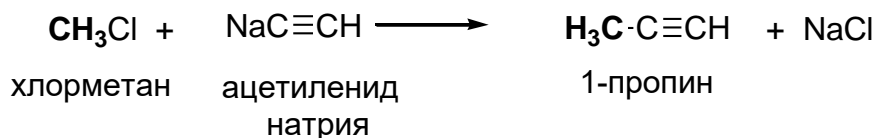
##### 1.2. Получение простых эфиров (см. разд. 1.3.4.1):



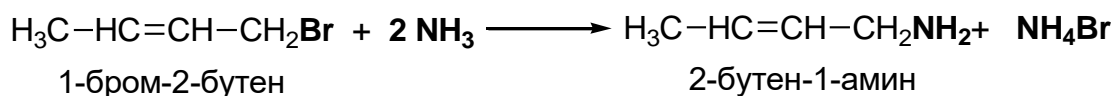
##### 1.3. Получение сложных эфиров (см. разд. 1.3.4.2):



##### 1.4. Получение алкинов (см. раздел 1.3.4.3):



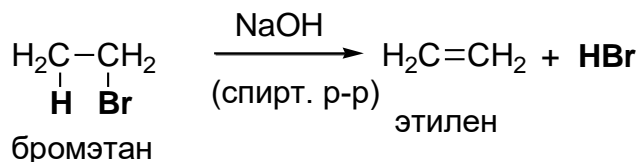
##### 1.5. Получение аминов (см. разд. 1.3.4.4):



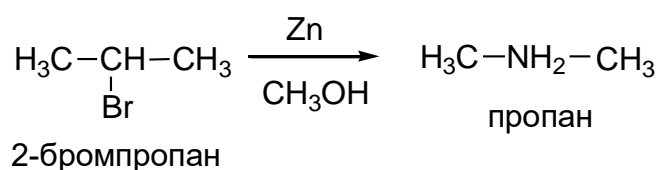
1.6. Получение нитрилов (см. разд. 1.3.4.5):



2. Дегидрогалогенирование (элиминирование) (см. разд. 1.3.4.6):



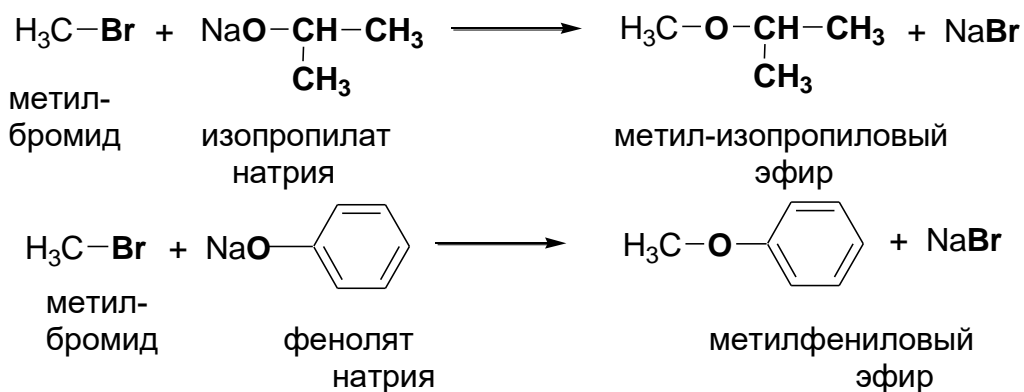
3. Восстановление (см. разд. 1.3.4.7):



### 1.3.4.1. Получение простых эфиров (синтез Вильямсона)

В лабораторных условиях синтез Вильямсона является наиболее важным: его можно использовать для синтеза как несимметричных, так и симметричных эфиров, а также алкилариловых и диалкиловых эфиров.

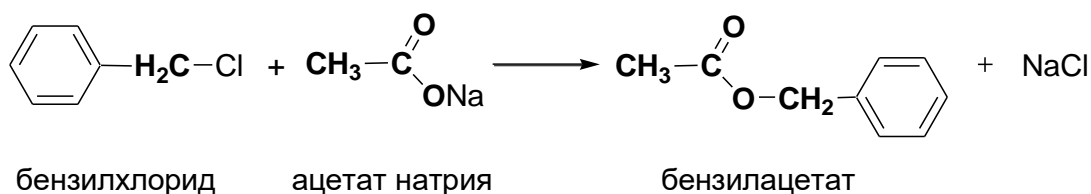
В синтезе Вильямсона алкилгалогенид (или замещенный алкилгалогенид) реагирует с алколяттом или фенолятом натрия:



### 1.3.4.2. Получение сложных эфиров

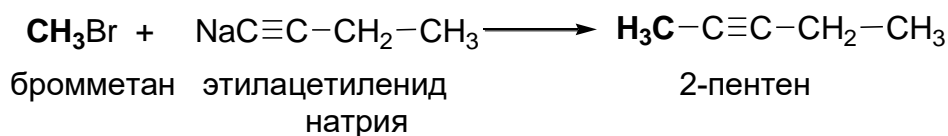
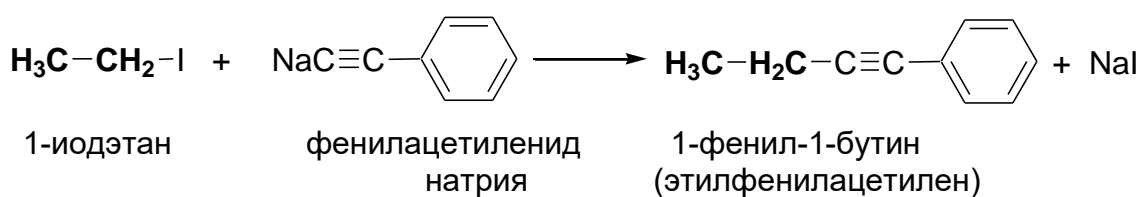
Для получения сложных эфиров из алкилгалогенидов и солей карбоновых кислот используются только **первичные** алкилгалогениды.

Вторичные и третичные алкилгалогениды в этих условиях будут подвергаться дегидрогалогенированию с образованием алкенов. Например:



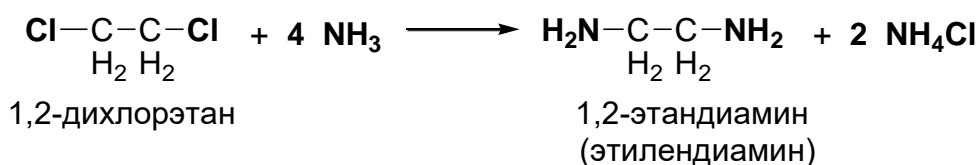
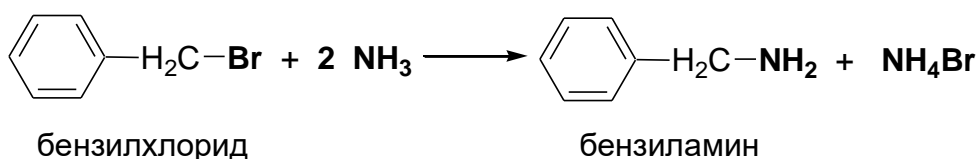
### 1.3.4.3. Получение алкинов

Высшие алкины получают из первичных галогенидов и ацетиленидов натрия. Вторичные и третичные галогениды под действием сильного основания ( $\text{HC} \equiv \text{C}^-$ ) в первую очередь будут вступать в реакции элиминирования, как и в предыдущей реакции (см. разд. 1.1.4.2):

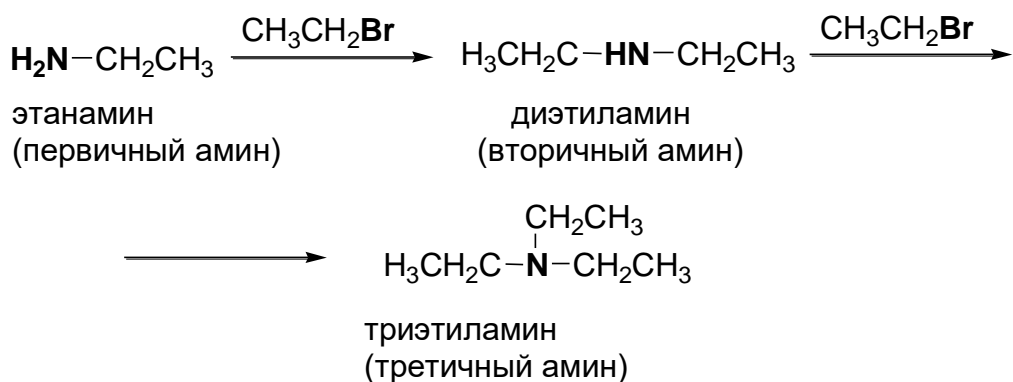


### 1.3.4.4. Получение аминов (аммонолиз галогенопроизводных)

Алкилгалогениды превращаются в амины при обработке их водным или спиртовым раствором аммиака. При получении первичных аминов реакцию проводят в большом избытке аммиака, что снижает вероятность образования вторичных и третичных аминов. Например:

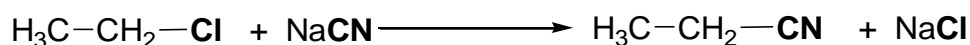


Вторичные и третичные амины получают из галогенидов, используя для аммонолиза соответствующие амины:

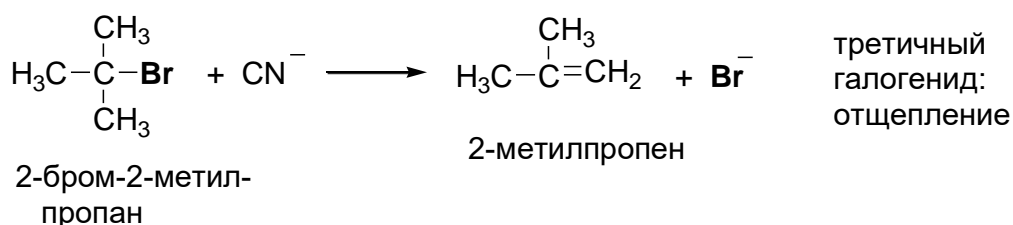
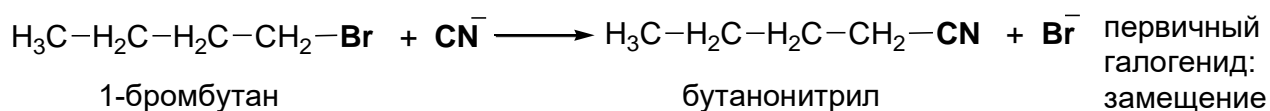


### 1.3.4.5. Получение нитрилов

Алифатические нитрилы получают обработкой алкилгалогенидов цианистым натрием в растворителе, который растворяет оба эти реагента, например, в диметилсульфоксиде:



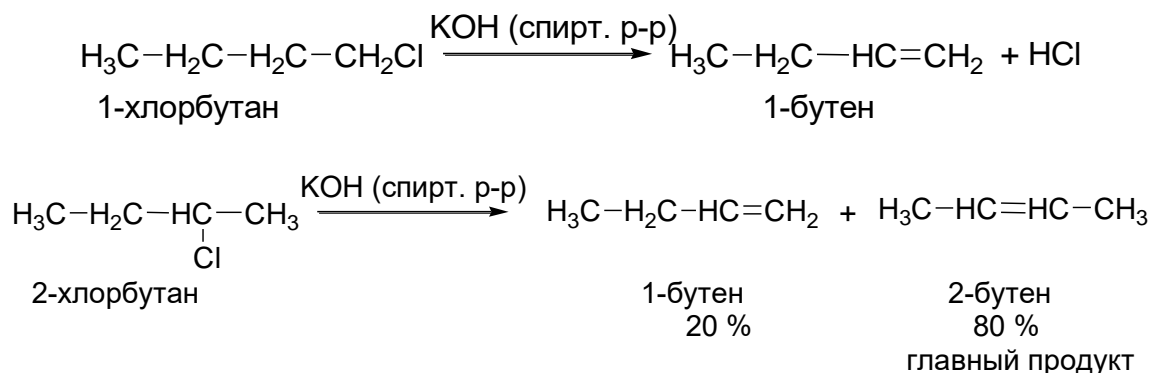
Реакция алкилгалогенидов с цианид-ионом протекает как нуклеофильное замещение. Поскольку  $\text{HCN}$  – очень слабая кислота, цианид-анион  $\text{CN}^-$  является сильным основанием и способен отрывать ион водорода от галогенида, вызывая реакцию элиминирования наряду с замещением. Для вторичных, а особенно для третичных галогенидов элиминирование становится основной реакцией. В этом случае, как и в реакциях, описанных в разд. 1.1.4.2 и 1.1.4.3, мы встречаемся с тем фактом, что реакция нуклеофильного замещения синтетически важна *только при использовании первичных галогенидов*:



### 1.3.4.6. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов

Как уже упоминалось в предыдущих разделах, реакции элиминирования галогеноводородов от алкилгалогенидов конкурируют с реакциями нуклеофильного замещения. Для того, чтобы направить реакцию по пути дегидрогалогенирования, необходимо использовать сильные основания. Для

получения алкенов из алкилгалогенидов в качестве реагентов используют спиртовые растворы щелочей или амид натрия:



Из приведенных примеров видно, что в некоторых случаях при элиминировании образуется смесь алкенов. Когда возможно образование двух изомеров, главным продуктом реакции будет алкен, имеющий большее число алкильных групп при углеродах двойной связи. Чем больше степень замещения при двойной связи, тем устойчивее алкен.

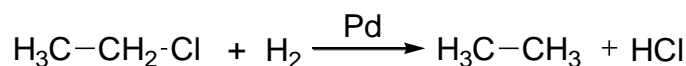
Следует отметить, что легкость дегидрогалогенирования алкилгалогенидов уменьшается в следующем порядке:

**Третичные > вторичные > первичные**

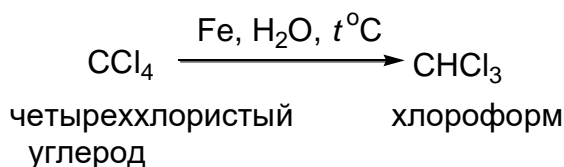
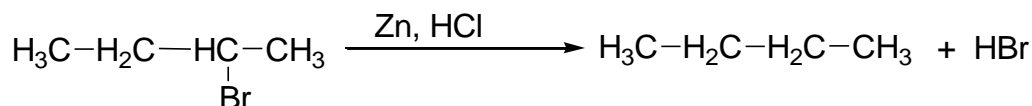
#### 1.3.4.7. Восстановление алкилгалогенидов

Алкилгалогениды можно восстанавливать каталитическими или химическими методами.

Каталитическое восстановление осуществляют водородом в присутствии металлического палладия:

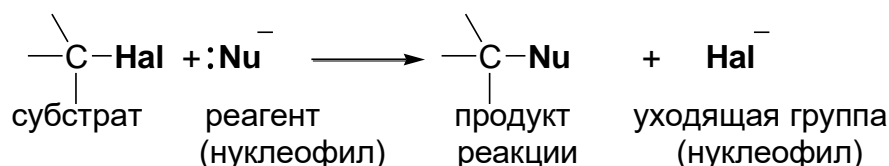


Для химического восстановления используют водород в момент выделения, который получают при взаимодействии активных металлов с кислотами или спиртами:



### 1.3.5. Механизмы реакций нуклеофильного замещения

Нуклеофильное замещение в алкилгалогенидах включает в себя разрыв связи C–Hal и образование новой связи C–Nu:



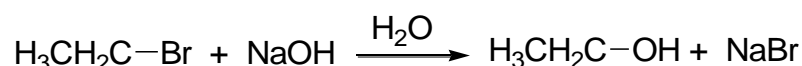
Процессы разрыва старой связи и образование новой могут происходить одновременно (синхронно), или последовательно (асинхронно). Для этого типа реакций наиболее распространены два механизма: S<sub>N</sub>1 (синхронный) и S<sub>N</sub>2 (асинхронный). Наиболее простой их них – асинхронный (S<sub>N</sub>2).

#### Механизм S<sub>N</sub>2

Механизм S<sub>N</sub>2 означает **замещение нуклеофильное бимолекулярное** (*Substitution Nucleophilic bimolecular*). Эта номенклатура и соответствующие сокращения были предложены выдающимся английским химиком, основоположником теоретической органической химии, профессором Кристофером Ингольдом.

Термин «**бимолекулярное**» указывает на то, что в стадии, определяющей скорость реакции, участвуют **две** частицы.

Рассмотрим механизм S<sub>N</sub>2 на примере гидролиза этилбромида:



В этом механизме *атака* осуществляется с *тыльной стороны*: нуклеофил приближается к субстрату со стороны, противоположной уходящей группе. Реакция представляет собой одностадийный процесс, протекающий через переходное состояние:



Переходное состояние можно представить как структуру, в которой атом углерода частично связан с OH и Br, т. е. связь C–OH еще полностью не

образовалась, а связь С–Br еще не совсем разорвалась. Гидроксильная группа уже частично отдала свои электроны для образования связи с углеродом, и ее отрицательный заряд уменьшился. Бром оттянул на себя пару электронов от углерода и приобрел частичный отрицательный заряд.

Доказательством протекания данной реакции по механизму  $S_N2$  является изучение кинетики реакции. Поскольку лимитирующая стадия (в данном случае эта стадия единственная) включает и нуклеофил ( $\text{OH}^-$ ) и субстрат ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ ), реакция должна подчиняться кинетическому уравнению:

$$V = k[\text{OH}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}],$$

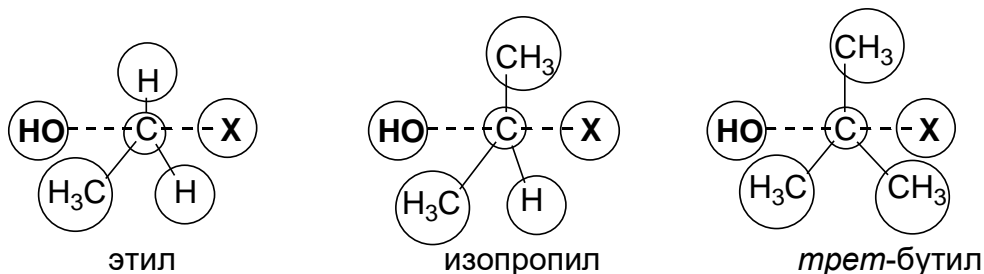
где  $V$  – скорость реакции,  $k$  – константа скорости реакции,  $[\text{OH}^-]$  – концентрация реагента.

### Реакционная способность алкилгалогенидов в $S_N2$ -реакциях

Экспериментально установлено, что реакционная способность алкилгалогенидов уменьшается в следующем порядке:



Это легко объяснить при рассмотрении переходного состояния различных алкилгалогенидов:



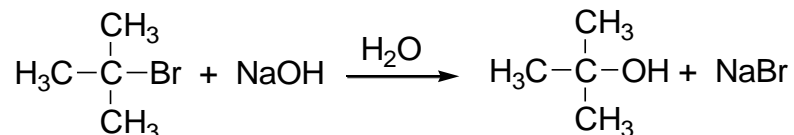
По мере замещения атомов водорода бóльшими по объему метильными группами, увеличиваются пространственные препятствия около атома углерода, связанного с галогеном. Эти пространственные препятствия особенно заметны в переходном состоянии, где алкильные группы находятся в непосредственной близости и с галогеном, и с группой  $\text{OH}$ .

Таким образом, протекание реакции по механизму  $S_N2$  благоприятно для первичных алкилгалогенидов, менее благоприятно для вторичных и совсем неблагоприятно для третичных алкилгалогенидов.

### Механизм $S_N1$

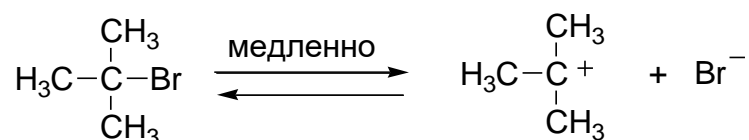
Механизм  $S_N1$  означает **замещение нуклеофильное мономолекулярное** (*Substitution Nucleophilic unomolecular*). Термин «**мономолекулярное**» говорит о том, что в стадии, определяющей скорость реакции, участвует только **одна** молекула.

Рассмотрим этот механизм на примере реакции гидролиза *трет*-бутилбромида:



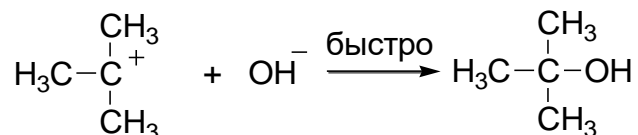
Механизм  $S_N1$  включает две стадии.

1. Первая стадия (лимитирующая) – медленный гетеролитический разрыв связи C–Br с образованием карбокатиона и аниона:



Общая скорость реакции определяется скоростью медленного разрыва связи C–Br. *Стадия, скорость которой определяет суммарную скорость реакции, называется лимитирующей стадией.*

2. Вторая стадия – быстрое взаимодействие карбокатиона и нуклеофила, приводящее к образованию спирта:



Изучение кинетики  $S_N1$  реакций показало, что скорость реакции зависит *только от концентрации алкилгалогенида* и описывается уравнением

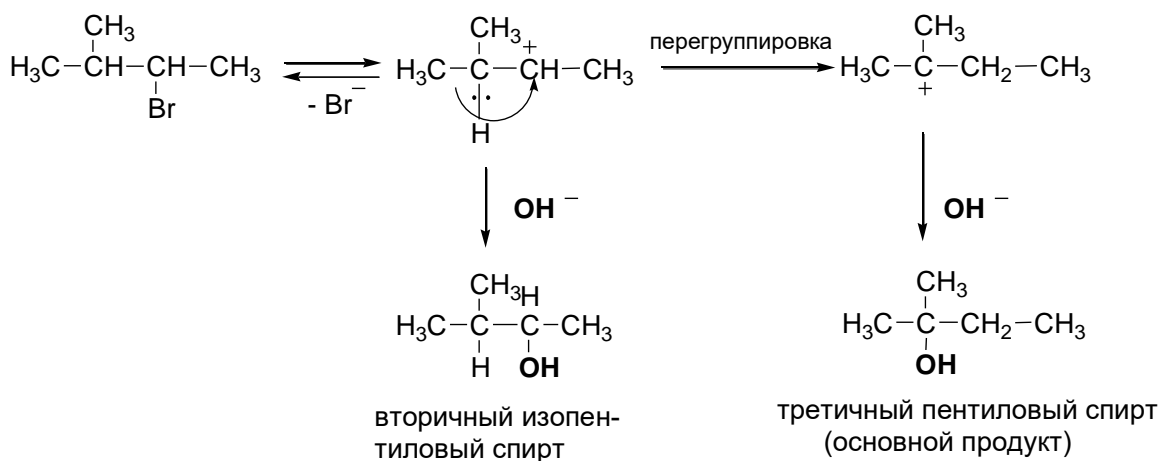
$$V = k[\text{RBr}],$$

что соответствует приведенному выше механизму гидролиза. В лимитирующей стадии участвует только *трет*-бутилбромид.

Вторым доказательством рассматриваемого механизма являются перегруппировки карбокатионов, образующихся на первой стадии.

Так, в реакции *втор*-изопентилбромида с водным раствором щелочи образуется смесь двух изомерных спиртов с преобладанием третичного спирта, который получается в результате перегруппировки *втор*-изопентилкарбокатиона в более стабильный *трет*-пентилкарбокатион:





В реакциях, протекающих по  $S_N2$  механизму, перегруппировки невозможны, т. к. галоген не уходит от атома углерода до тех пор, пока к нему не присоединится нуклеофил, и карбокатион не образуется.

### Реакционная способность алкилгалогенидов в $S_N1$ -реакции

Стадией, определяющей скорость реакции при  $S_N1$ -замещении, является стадия образования карбокатиона. Поэтому можно ожидать, что реакционная способность алкилгалогенидов зависит от *устойчивости образующегося карбокатиона*.

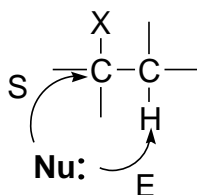
Действительно, реакционная способность алкилгалогенидов уменьшается в таком же порядке, как и устойчивость карбокатионов:

**Аллил, бензил > третичный > вторичный > первичный >  $\text{CH}_3\text{X}$**

Таким образом, в  $S_N1$ -реакциях предпочтительно участвуют субстраты, образующие стабильные промежуточные частицы. Это аллил-, бензил- и третичные галогениды. Менее благоприятна  $S_N1$ -реакция для вторичных галогенидов, и совсем неблагоприятна для первичных алкилгалогенидов.

### 1.3.6. Механизмы реакций элиминирования

Реакции элиминирования (отщепления галогеноводородов от алкилгалогенидов) конкурируют с реакциями замещения. Обе реакции происходят при действии нуклеофильного реагента: атака по *атому углерода* приводит к *замещению*, а атака по *атому водорода* – к *отщеплению*:



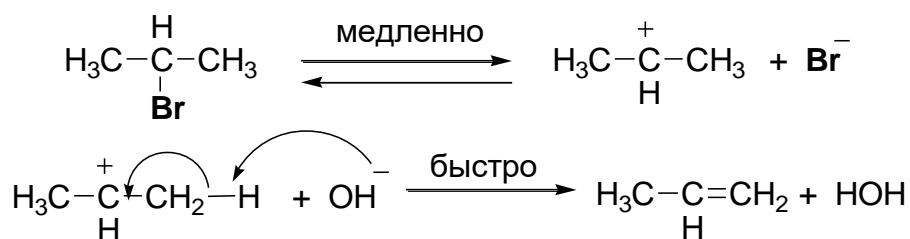
Для того, чтобы провести реакцию элиминирования необходимо использовать малополярный растворитель и сильное основание, способное отщеплять протон.

Для реакций замещения используют водный раствор щелочи, а для элиминирования – концентрированный спиртовой раствор KOH или NaNH<sub>2</sub> в жидком аммиаке.

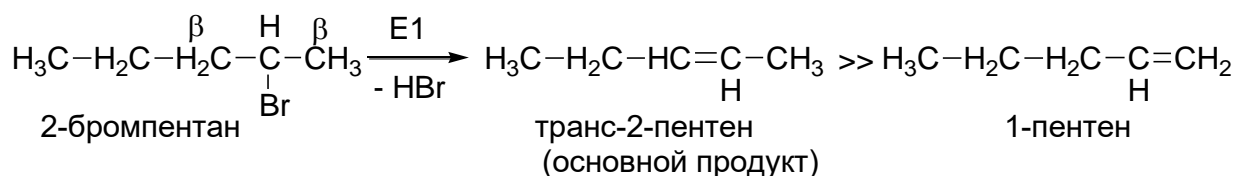
Существует два механизма реакций элиминирования E1 и E2. Они относятся друг к другу как S<sub>N</sub>1 и S<sub>N</sub>2.

### Механизм реакции E1

E1-механизм – это мономолекулярное элиминирование, т. е. в стадии, определяющей скорость реакции участвует одна молекула. Реакции E1 характерны для третичных и вторичных алкилгалогенидов. Механизмы E1 и S<sub>N</sub>1 имеют одну и ту же лимитирующую стадию – образование карбокатиона:



Если имеются несколько доступных элиминированию β-водородных атомов, то отщепляется тот, в результате отщепления которого образуется более стабильный (*более замещенный при двойной связи*) олефин, как правило, в виде *транс*-изомера. Таким образом, реакции E1 *обычно протекают по правилу Зайцева*:

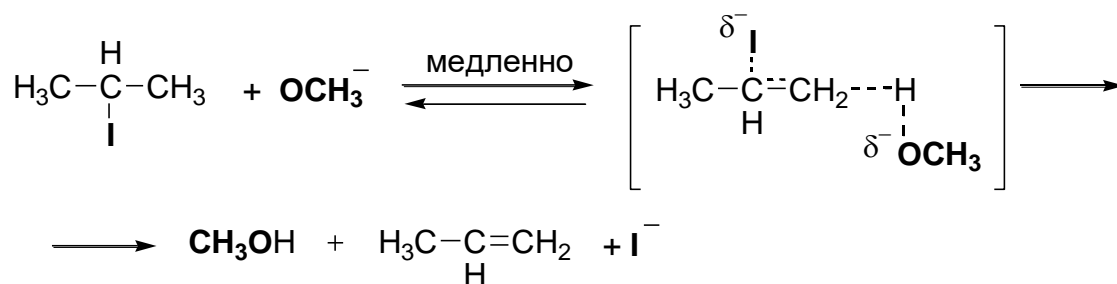


Скорость реакции E1 зависит только от концентрации алкилгалогенида:

$$V_{E1} = k[\text{AlkBr}].$$

### Механизм реакции E2

В реакции, протекающей по механизму E2 (бимолекулярное элиминирование) участвуют две молекулы. Механизм реакции E2 можно представить следующим образом: основание отрывает протон от β-углеродного атома одновременно с отщеплением галогенид-аниона и образованием двойной связи:



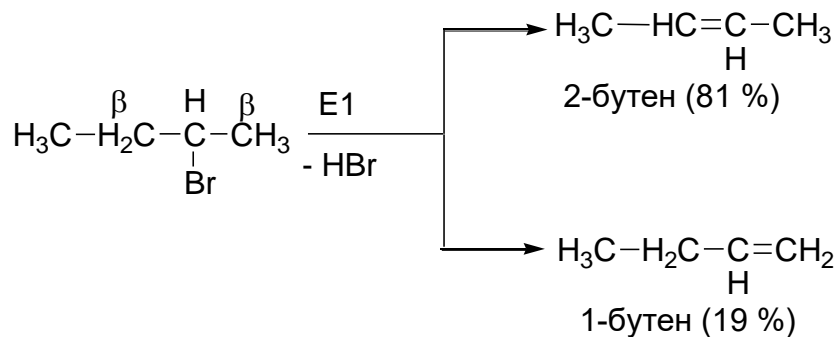
Изучение кинетики реакции E2 показывает, что скорость реакции зависит как от концентрации алкилгалогенида, так и от концентрации основания

$$V_{E2} = k[\text{AlkI}][\text{CH}_3\text{O}^-].$$

Реакция E2 конкурирует с реакцией S<sub>N</sub>2. Для осуществления E2 реакции требуются более высокие температуры и более сильные основания.

В реакциях по механизму E2 участвуют все типы алкилгалогенидов, но наиболее характерны они для вторичных и третичных. Для первичных алкилгалогенидов с большим преобладанием происходит S<sub>N</sub>2-реакция.

Как и в реакциях, протекающих по механизму E1, отщепление галогеноводородов от несимметричных алкилгалогенидов подчиняется *правилу Зайцева*, т. е. β-протон отрывается от наименее замещенного атома углерода:



В заключение формулируем несколько правил, касающихся реакций замещения и отщепления:

1. Реакции S<sub>N</sub>2 типа характерны для первичных алкилгалогенидов, особенно при действии сильных нуклеофилов в апротонных растворителях при умеренных температурах.

2. Реакции S<sub>N</sub>1 характерны для третичных алкилгалогенидов, особенно при действии слабых нуклеофилов в апротонных растворителях.

3. Для получения алкенов используют реакции E2, т. к. они не сопровождаются перегруппировками в отличие от реакций E1.

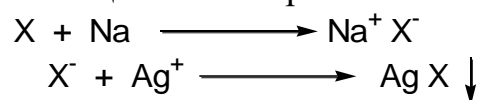
4. Чем сильнее основание, и чем выше температура, тем больше вероятность протекания реакции отщепления (E).

### 1.3.7. Анализ алкилгалогенидов

Очень чувствительной пробой на галогены является проба Бельштейна. Этот способ качественного обнаружения галогенов в органическом соединении был предложен русским академиком Ф. Ф. Бельштейном в 1872 году. Медную проволоку, на конце которой сделана небольшая петля, прокалывают в пламени горелки до прекращения окрашивания пламени и остужают. Затем в остывшую петлю помещают каплю или кристалл испытуемого вещества и снова вносят петлю в наиболее горячую часть бесцветного пламени. Появление ярко-зеленой окраски пламени свидетельствует о наличии в веществе галогена. Окраска пламени обусловлена образованием летучих при высокой температуре галогенидов меди. Фторид меди нелетуч, поэтому фтор пробой Бельштейна не обнаруживается. Следует знать, что некоторые азотистые органические вещества, не содержащие галоген, также окрашивают пламя в зеленый цвет, по-видимому, в результате образования цианида меди.

Во многих случаях наличие галогена в алкилгалогенидах можно определить следующим образом: неизвестное вещество нагревают несколько минут со спиртовым раствором  $\text{AgNO}_3$ . Галоген обнаруживают по выпадению осадка, который не растворим в разбавленной азотной кислоте (винил- и арилгалогениды таким образом обнаружить не удастся).

Более общий случай обнаружения галогена в органическом соединении – сплавление органического вещества с натрием:



При сплавлении органического галогенида с натрием образуются неорганические соли – галогениды натрия. Если к раствору такой соли добавить несколько капель нитрата серебра, то выпадает осадок галогенида серебра.