

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИЗДАНИЕ 3-е

Под редакцией
проф. О. Ф. Гинзбурга
и чл.-корр. АН СССР
А. А. Петрова

Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР в качестве
учебного пособия для студентов
химико-технологических специальностей вузов

SCANNING - by WATCHER



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1974

Авторы:

**В. М. Альбицкая, Х. В. Бальян, О. Ф. Гинзбург,
З. Н. Коляскина, Б. С. Купин, Л. А. Павлова,
Н. А. Разумова, К. Б. Ралль, В. И. Серкова,
М. Д. Стадничук**

Рецензент: проф Н. П. Коняев (Ивановский химико-техно-
логический ин-т)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий сборник лабораторных работ по органической химии предназначен для студентов химических специальностей технологических вузов. Он построен на основе материалов, используемых при проведении лабораторного практикума в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета.

В начале книги даны общие указания по методам работы и рекомендации по технике безопасности, к которым студент должен обращаться постоянно в процессе выполнения лабораторных работ.

При рассмотрении каждого типа превращений органических соединений приведены обобщенные данные по наиболее распространенным методам их осуществления в лабораторной практике и в промышленном органическом синтезе, а также описан механизм реакций. Этот материал поможет студенту подготовиться к коллоквиуму.

Далее приведены примеры синтезов, описание отдельных лабораторных работ. Прописи получения наиболее распространенных соединений заимствованы с некоторыми изменениями из ранее изданных руководств — Н. Д. Прянишникова, Ю. К. Юрьева, Л. Гаттермана и Г. Виланда, Вайбеля и др.

В общих чертах изложены принципы использования новых методов разделения и идентификации органических соединений: хроматографии, ИК-спектроскопии и др. Подробное их изложение студент найдет в специальных руководствах. Использование этих методов возможно не во всех лабораториях. Однако студенты всех вузов должны быть знакомы с методами, которые используются в современных промышленных и научно-исследовательских лабораториях.

В руководстве описаны методы качественного и количественного функционального анализа, а также методы идентификации органических соединений. Выполнение 5—6 работ из этого раздела, несомненно, расширит научный кругозор студента.

В третье издание включены практические работы по тонкослойной хроматографии, а также внесены некоторые дополнения в большинство разделов руководства.

В составлении разделов, посвященных хроматографии, принимали участие Л. Н. Воробьев и Д. П. Севбо.

Все замечания, направленные на улучшение данного руководства, будут приняты авторами и редакторами с благодарностью.

1. ВВЕДЕНИЕ

При выполнении лабораторных работ по курсу органической химии студент должен научиться осуществлять несложные синтезы, выделять из реакционной массы образующиеся продукты, очищать их и устанавливать основные физико-химические константы, пользоваться справочной химической литературой, правильно вести лабораторный журнал, должен ознакомиться с методами качественного и количественного анализа основных классов органических соединений.

Лабораторные занятия приучают студента обращаться со стеклянной посудой, правильно и красиво собирать лабораторные установки, выполнять различные операции (кристаллизацию, перегонку, сушку и т. д.). Студент должен понимать, чем обусловлен выбор тех или иных условий, обеспечивающих нормальное течение проводимой им реакции, как контролировать ее ход, возможно ли другие методы получения и очистки синтезируемых соединений, в чем достоинства и недостатки избранного метода, отчетливо представлять себе физические и химические свойства исходных и конечных продуктов.

Для обеспечения безопасных условий труда в лаборатории в первую очередь необходимо, чтобы внимание студентов было полностью сосредоточено на выполняемой ими работе. Все операции должны выполняться тщательно и аккуратно.

В процессе работы необходимо использовать только чистую химическую посуду, так как даже малейшие примеси могут привести не только к срыву опыта, но и к несчастному случаю. Рабочий стол следует содержать в чистоте и ни в коем случае не загромождать посторонними предметами.

Студент всегда должен быть осведомлен о степени чистоты исходных соединений, с которыми он работает.

Образующиеся при лабораторных работах отходы нельзя выбрасывать в мусорные корзины или спускать в канализацию. Отработанные растворы концентрированной серной кислоты сливают в бутыл, установленную в вытяжном шкафу. Выливая в раковину разбавленные кислые или щелочные растворы (1—2%), следует пускать сильную струю воды. Органические растворители собирают в специально предназначенные для них бутыл. Отходы металлического натрия и калия,

которые могут вызвать пожар, небольшими порциями растворяют в спирте (надеть защитную маску* или защитные очки!). Вещества, выделяющие ядовитые газы, уничтожают, руководствуясь указаниями преподавателя.

Студенты должны научиться ясно и точно описывать проведенные ими опыты. Для этого по каждой работе, выполненной в лаборатории, они составляют отчет, который заносится в рабочий журнал. Форма ведения рабочего журнала может быть произвольной. Можно использовать форму, приведенную в руководстве Ю. К. Юрьева «Практические работы по органической химии» (изд. МГУ, 1964, ч. I—II, стр. 163), или же форму, приведенную на стр. 5—7.

Перед тем как приступить к выполнению лабораторной работы, следует внимательно изучить пропись, по которой будет проводиться синтез, и обратить особое внимание на вопросы техники безопасности. В рабочем журнале указываются название препарата и литературный источник, откуда взята пропись (руководство или журнал, том, страница, год и место издания). Далее дается уравнение основного и побочных процессов, указываются весовые и молярные соотношения реагирующих веществ, описывается прибор, перечисляются главные этапы синтеза с указанием условий проведения реакции (температура, продолжительность и т. д.), методов выделения и очистки синтезируемого вещества, выхода его в граммах и процентах от теоретически возможного.

Описание лабораторной работы ведется в процессе ее выполнения или сразу же после окончания. При этом ведение черновиков не допускается. В отчет не следует переписывать использованные методики; описывается лишь то, что было сделано в действительности. В отчете должно быть отражено, происходило ли в ходе реакции появление или исчезновение окраски или осадка, выделение газа, самопроизвольное повышение температуры и т. д., как контролировалось течение реакции, как определялся ее конец, каков выход неочищенного препарата. Если очистка вещества проводилась перегонкой, то в отчете указывают, какое количество вещества было взято для перегонки, количество и вес выделенных фракций, температура их кипения. При описании кристаллизации указывают количество взятого препарата и растворителя, температуру плавления до и после кристаллизации, количество препарата, полученного после кристаллизации.

Найденные для синтезируемого вещества константы (температура кипения, температура плавления, плотность, коэффициент преломления) сопоставляются с литературными данными, которые приведены, например, в «Справочнике химика».

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что, находясь в лаборатории, необходимо строго соблюдать правила техники безопасности и требовать их соблюдения от других.

* Защитная маска изготавливается из органического стекла.

Форма записи в рабочем журнале

Отчет

Студента _____ факультета _____
(фамилия, и., о.)

группы _____ по синтезу _____
(препарата)

Работа начата _____ Окончена _____

Название руководства _____

1. Уравнение реакции: _____

Уравнения побочных реакций: _____

2. Свойства приготавливаемого вещества по литературным данным:

мол. вес _____, т. пл. _____, т. кип. _____,

плотность _____, показатель преломления _____.

Особенности препарата и побочных продуктов, которые необходимо учитывать при синтезе: _____

3. Свойства исходных веществ, применяемых в синтезе

Формула	Мол. вес	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Плотность, г/см ³	Содерж., %	Примечание

4. Количество исходных веществ, применяемых в синтезе*

Название вещества	Количество ве- щества по урав- нению, исходя из		Количество вещества по руко- водству в пересчете на заданное количество				Избыток		Приме- чение
	моля	заданного количе- ства (г)	г	мл	в пересчете на химически чистое вещество		г	%	
					г	моль			

* Реактивы для синтеза выписываются преподавателем после заполнения студентом всех граф.

5. Теоретический выход _____

Выход по руководству _____

6. Схема прибора:

7. Главные этапы синтеза: _____

8. Описание хода синтеза (описание операций, наблюдения, объяснения):

9. Очистка сырого продукта: _____

10. Константы полученных веществ. Выход (в граммах и в процентах от теоретического): _____

11. Необходимые меры по технике безопасности:

12. Примечания к работе: _____

Подпись руководителя о зачете _____

1. НЕКОТОРЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В лабораторных условиях чаще всего используется стеклянная посуда. Она устойчива к воздействию большинства химических реагентов, легко моется и, что также немаловажно, прозрачна. Стеклянной посудой нельзя пользоваться при работе с фтористым водородом и с расплавленной щелочью, в ней нельзя нагревать концентрированные растворы щелочей.

Конструкция лабораторных установок определяется условиями проведения реакции, свойствами исходных и конечных продуктов.

Отдельные части лабораторных установок соединяют при помощи корковых и резиновых пробок или резиновыми шлангами, а также с помощью шлифов. Корковые пробки слишком пористы и без специальной обработки непригодны для герметизации приборов, работающих под вакуумом. Кроме того, они не стойки к действию концентрированных кислот и других реагентов. Обычные резиновые пробки и

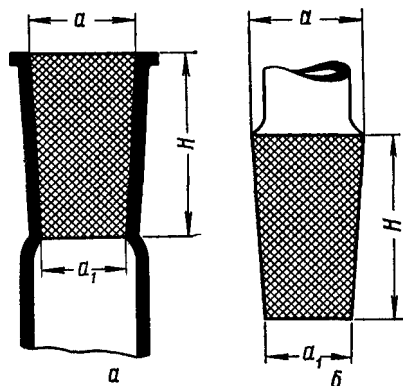


Рис. 1. Нормальный конусный шлиф:
а — муфта; б — керн

шланги разрушаются сильными кислотами, галогенами и набухают при соприкосновении с органическими растворителями. При работе с хлором, бромистым водородом, фосгеном, озоном следует пользоваться шлангами из поливинилхлорида или полиэтилена. Для придания таким шлангам большей гибкости и эластичности их, перед тем как натягивать на стеклянные трубки, погружают в кипящую воду.

В настоящее время широко используется стеклянная посуда, снабженная *нормальными (взаимозаменяемыми) шлифами*, которые обеспечивают герметичность прибора.

Шлифы бывают трех типов: основной ряд нормальных шлифов, укороченные нормальные шлифы и короткие нормальные шлифы. Шлифы последнего типа применяются главным образом для бюксов.

Конусность нормальных шлифов 1 : 10. Номер шлифа численно равен размеру его наибольшего диаметра a в миллиметрах (рис. 1).

Шлифы бывают не только конические, но и плоские (например, у эксикаторов), цилиндрические и шаровые (рис. 2). С нормальными шлифами изготавливаются колбы плоскодонные и круглодонные, двух- и трехгорлые круглодонные колбы, алонжи и форштосы различных типов, тройники, насадки, пробки, капельные воронки, холодильники, затворы, каплеуловители, приемники для работы в вакууме.

Для соединения химической посуды со шлифами разных размеров применяются стеклянные переходы (рис. 3).

Шлифы должны быть смазаны. Смазку конического шлифа лучше всего производить, нанося небольшое количество смазки на среднюю часть керна так, чтобы образовалось кольцо, затем вращением керна в муфте равномерно распределяют по всей поверхности шлифа. Правильно смазанный шлиф кажется прозрачным. Краны и плоские шлифы

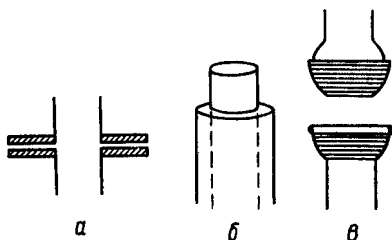


Рис. 2. Типы шлифов:

а — плоский; *б* — цилиндрический;
в — шаровой

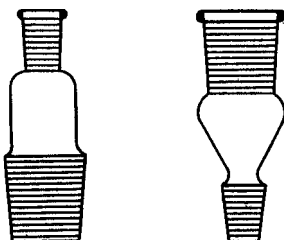


Рис. 3. Переходы

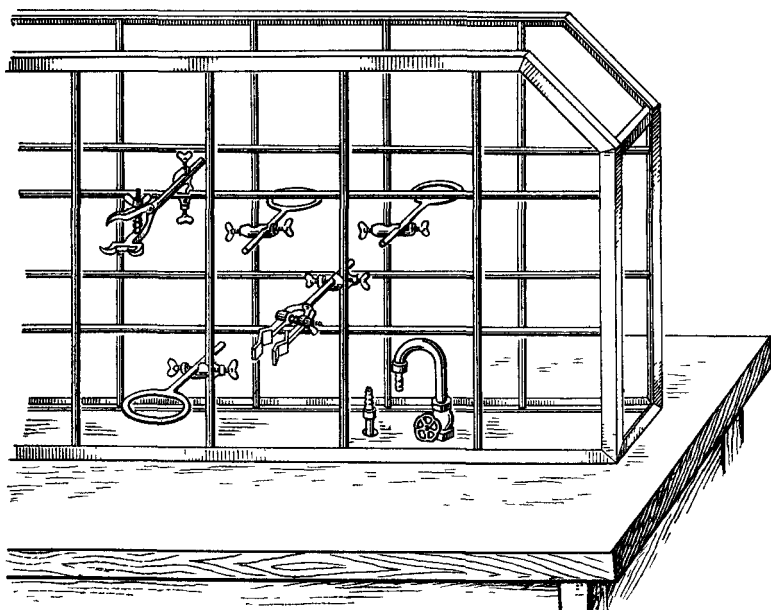


Рис. 4. Стационарный стенд для лабораторных столов

смазывают вазелином или смазкой, приготовленной сплавлением на водяной бане вазелина (16 ч.), натурального каучука (8 ч.) и парафина (1 ч.).

Чтобы разъединить «заевший» шлиф, муфту нагревают на коптящем пламени газовой горелки примерно до 70°C (при этом стараются, чтобы керн нагрелся как можно меньше) или попеременно кипятят

и охлаждают шлиф в воде. Можно расшатать «заевший» шлиф, постукивая по нему деревянным молотком.

Лабораторные установки с помощью лапок и зажимов монтируют на штативах, а также на стационарных (рис. 4) или передвижных стендах (ПЛ-2).

Для того чтобы лапки и зажимы могли прочно опираться на муфты, последние нужно закреплять открытой частью вверх. Следует следить за тем, чтобы на лапках и зажимах были прокладки.

Как было отмечено выше, выбор той или иной конструкции прибора зависит от условий проведения реакции. Рассмотрим отдельные примеры.

На рис. 5 изображена колба с обратным водяным холодильником. Такой прибор может быть использован для проведения реакции в кипящем растворителе с температурой кипения ниже $120\text{--}130^\circ\text{C}$ при условии, что исходные и конечные продукты находятся в растворе. Если в прибор не должен попадать влажный воздух, холодильник снабжается хлоркальциевой трубкой. Если температура кипения растворителя выше $120\text{--}130^\circ\text{C}$, вместо водяного холодильника используется воздушный.

Следует твердо помнить, что кипятить горючие жидкости в открытом сосуде, не снабженном холодильником, категорически запрещается.

Чтобы обеспечить равномерное кипение и предотвратить возможность перегрева жидкости, перед началом нагревания в колбу с жидкостью вносят так называемые «кипелки». В качестве «кипелок» используют кусочки пористых материалов: кирпича, пористой глиняной тарелки, пензы. Применяются также длинные стеклянные капилляры, запаянные на расстоянии $0,5\text{ см}$ от конца, которым они погружаются в жидкость. Другой конец капилляра должен выступать над жидкостью и входить в горло колбы.

Перегрев опасен тем, что перегретая жидкость способна бурно вскипать, происходит подбрасывание жидкости — «толчки». В результате толчков может быть выбита пробка с холодильником или может произойти выброс жидкости из колбы через холодильник. Такие выбросы не только связаны с потерей вещества: при работе с легковоспламеняющимися жидкостями они являются причиной пожара.

Нужно твердо помнить, что «кипелки» можно вносить только в холодную жидкость, так как, попав в жидкость, нагретую до температуры кипения, они вызывают бурное и обильное парообразование, которое может привести к выбросу жидкости из колбы.

Для того чтобы создать равномерное нагревание и избежать перегрева, широко используются различные бани, в которых теплоносителями могут быть вода, воздух, различные органические жидкости, сплав Вуда (т. пл. 61°C), расплавы солей и т. д. Водяные бани нельзя применять для нагревания сосудов, содержащих металлический калий или натрия. Схема устройства воздушной бани изображена на рис. 6.

Из органических жидкостей в качестве теплоносителей широко используются нефтяные или силиконовые масла. Масляные бани можно нагревать только до температуры, которая не менее чем на 50°C ниже температуры вспышки масла. Поэтому в бане должен находиться термометр.

После окончания нагревания металлической или солевой бани из нее нужно удалить термометр до начала затвердевания расплава. Термометр может отсутствовать лишь в тех случаях, когда нагревание

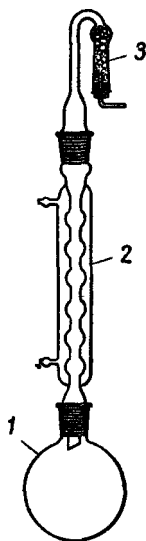


Рис. 5. Колба (1) с обратным холодильником (2) и хлоркальциевой трубкой (3)

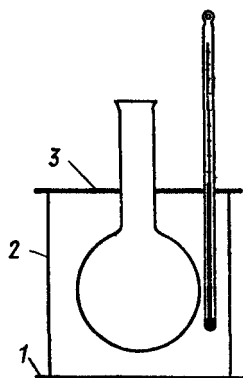


Рис. 6. Схема воздушной бани:
1 — асбестовая сетка; 2 — металлический кожух, 3 — круглая пластинка из листового асбеста

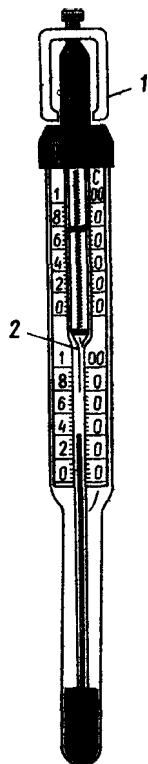


Рис. 7. Контактный термометр:
1 — магнитный регулятор; 2 — подвижный контакт

ведется на кипящей водяной бане. Температуру бани в узких пределах можно поддерживать, если в баню опустить контактный термометр (рис. 7), связанный с реле, которое автоматически регулирует работу нагревательных приборов.

Горючие жидкости с температурой кипения ниже 100°C нагревают на водяной бане. При этом поблизости не должно быть источников воспламенения — горящих горелок и т. п.

Нагревая на водяной бане растворы эфира, сероуглерода, подогревать баню какими бы то ни было нагревательными приборами категорически запрещается. Требуемую температуру в бане поддерживают в этих случаях приливанием горячей воды.

При нагревании растворов спирта, ацетона, бензола можно подогревать водяную баню электрической плиткой с закрытым обогревом, но при этом вся нагревательная поверхность плитки должна быть закрыта дном бани.

Уровень воды в водяной бане можно поддерживать с помощью устройства, показанного на рис. 8.

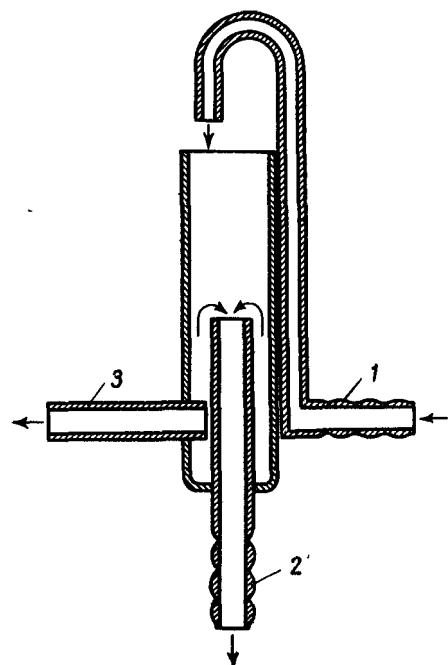
Нагревание горючих жидкостей с температурой кипения выше 100°C можно вести на колбонагревателях и электрических плитках с закрытым обогревом или на бане, обогреваемой газовой горелкой, при условии, что исключена возможность соприкосновения паров нагреваемой жидкости с пламенем горелки. Водные растворы, а также небольшие количества горючих жидкостей (до 50 мл), кипящих не ниже 150°C , можно нагревать при помощи газовой горелки на воронках Бабо (рис. 9) или на сетке.

Таким образом, выбор нагревательных приборов зависит от свойств веществ, с которыми ведется работа, и от температуры, до которой они должны быть нагреты.

Чтобы поддерживать нужную температуру в реакционном сосу-

Рис. 8. Схема сифонного устройства для поддержания постоянного уровня в водяной бане:

1 — патрубок, присоединенный к водопроводному крану; 2 — сливная трубка для удаления избытка воды; 3 — трубка, соединяющая сифонное устройство с водяной баней



де при экзотермических реакциях и реакциях, идущих при температуре ниже комнатной, применяются охлаждающие агенты. В качестве охлаждающего агента очень часто используется водопроводная вода. Смесью льда и соли (3 : 1) можно охлаждать до -18°C . Для достижения более низких температур применяется ацетон, охлажденный твердой углекислотой (-78°C). Добавлять твердую углекислоту к ацетону нужно весьма осторожно, небольшими кусками, во избежание бурного вспенивания, сопровождающегося выбросом. Д р о б и т ь твердую углекислоту следует только в защитной маске или очках.

Газообразные вещества вводят в реакционную массу с помощью

газопроводной трубки (рис. 10). Если в процессе реакции образуются твердые вещества, которые могут забить отверстие барботера, применяются приспособления, показанные на рис. 11.

Прежде чем попасть в реакционный сосуд, газообразные вещества должны пройти через систему предохранительных и промывных склянок (рис. 12). Предохранительное устройство предназначено для того, чтобы предотвратить в системе создание повышенного давления в случае, если одна из газоотводных трубок окажется забитой.

Для предотвращения возникновения в системе повышенного давления можно на линии ввода газа поставить клапан Бунзена. Он представляет собой кусок резиновой трубки, на которой острой бритвой сделан тонкий продольный надрез, длиной 1—2 см.

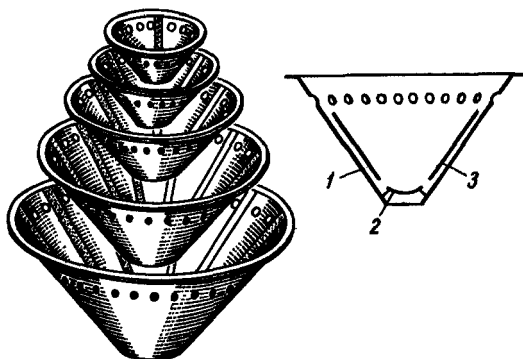


Рис. 9. Воронка Бабо:

1 — конус; 2 — железная пластинка; 3 — полоска асбеста

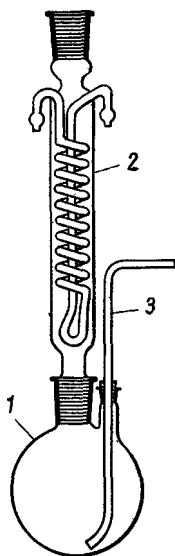


Рис. 10. Двугорлая колба (1) с обратным холодильником (2) и газопроводной трубкой (3)

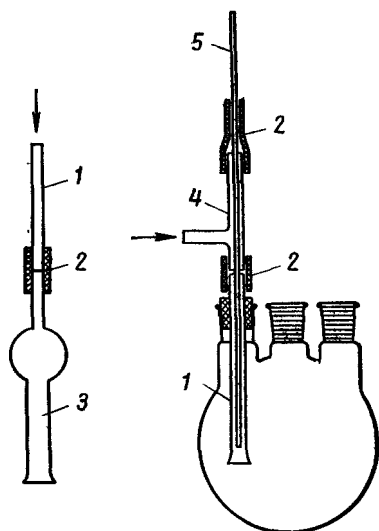


Рис. 11. Приспособления для ввода газа:

1 — газопроводная трубка; 2 — резиновая трубка; 3 — хлоркальциевая трубка; 4 — стеклянный тройник; 5 — стеклянная палочка

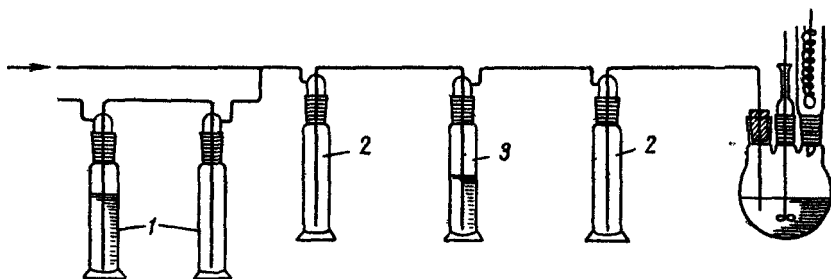


Рис. 12. Схема расположения предохранительного устройства (1), предохранительных (2) и промывных склянок (3) при работе с газообразными веществами

Различные типы промывных склянок изображены на рис. 13.

При проведении многих реакций необходимы перемешивание, постоянный контроль за температурой, добавление реагентов в процессе синтеза. В таких случаях применяются более сложные установки, изображенные на рис. 14.

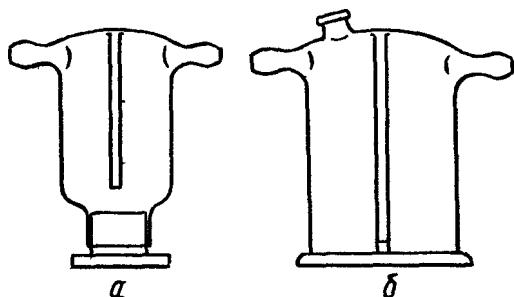


Рис. 13. Промывные склянки:

а — склянка для осушки газа твердыми адсорбентами (склянка Тищенко); б — склянка для промывания газа с центральной перегородкой (склянка Тищенко)

Для перемешивания реакционной массы используются мешалки различной конфигурации, изготовляемые из стеклянных палочек или трубок диаметром от 4 до 10 мм (рис. 15). Мешалку соединяют толстостенным вакуумным резиновым шлангом с валом шкива или

моторчика, установленного вертикально (рис. 16). Если моторчик установлен горизонтально, то для соединения его вала с мешалкой применяется гибкий шланг. Мешалку пропускают через стеклянную трубку длиной в несколько сантиметров, играющую роль направляющей втулки. Чтобы воздух не проникал через зазор между валом мешалки и стенками направляющей трубки, применяют ртутный затвор (рис. 17) или на вал мешалки и направляющую трубку надевают резиновый шланг так, как это показано на рис. 18.

Наиболее удобный затвор изображен на рис. 19. В таком затворе герметичность обеспечивается наличием цилиндрического шлифа. В затворе, изображенном на рис. 17, может быть использован глицерин при условии, что жидкость, находящаяся в колбе, в нем не растворяется (например, эфир).

Чтобы убедиться, насколько легко вращается мешалка и не задевает ли она стенки колбы или термометр, перед тем как начать перемешивание, ее проворачивают от руки. Число оборотов моторчика регулируют с помощью реостата или автотрансформатора (ЛАТР).

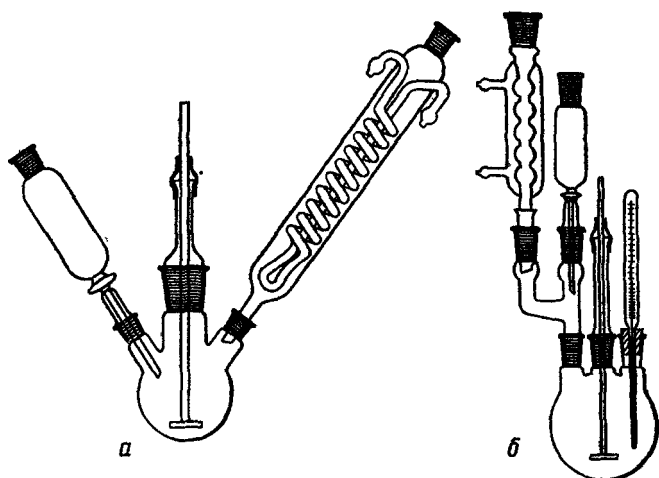


Рис. 14. Приборы для проведения синтезов:
 а — трехгорлая колба с обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой; б — трехгорлая колба с мешалкой, термометром и двурогим_форштосом, к которому присоединены обратный холодильник и капельная воронка

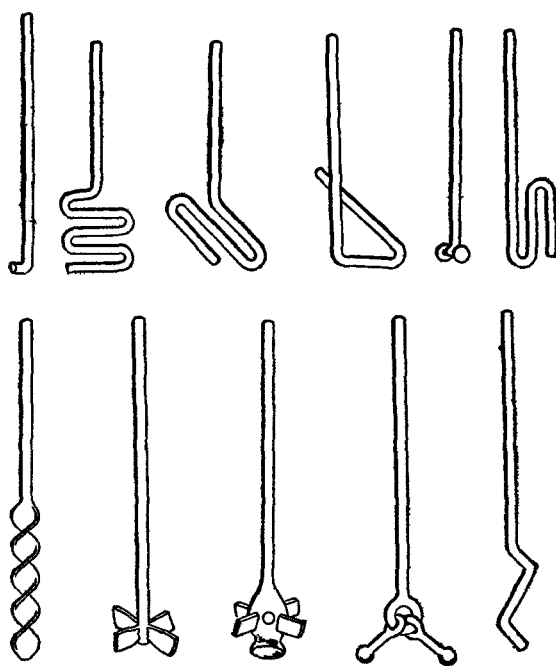


Рис. 15. Мешалки, сделанные из стеклянных палочек или трубочек

Как правило, лабораторные моторчики взрывоопасны. Поэтому следует строго следить за тем, чтобы горючие газы (водород, этилен, ацетилен и др.), а также пары легковоспламеняющихся жидкостей (эфир, сероуглерод) ни в коем случае не соприкасались с ними. Если в атмосфере лабораторного помещения могут находиться легко горючие и взрывоопасные вещества, то вместо лабораторных моторчиков следует использовать водяные турбинки.

При нагревании суспензий необходимо их перемешивать, чтобы избежать «толчков» или выбросов. В небольших сосудах суспензии

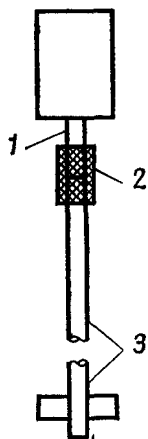


Рис. 16. Соединение вала шкива или моторчика с мешалкой:

1 — вал; 2 — вакуумный резиновый шланг; 3 — мешалка



Рис. 17. Ртутный затвор

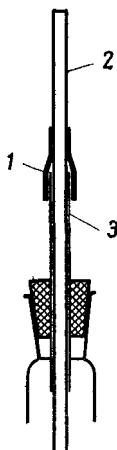


Рис. 18. Уплотнение мешалки с помощью вакуумного резинового шланга.

1 — вакуумный резиновый шланг; 2 — мешалка; 3 — направляющая трубка

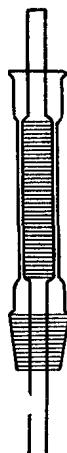


Рис. 19. Затвор с цилиндрическим шлифом

или растворы перемешивают с помощью встряхивателей (вибраторов) различной конструкции.

Приливание жидкостей в процессе реакции производят с помощью капельных воронок, которые в случае необходимости закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой. Твердое вещество обычно засыпают шпателем через тубус колбы. В случае, если оно не должно соприкасаться с влагой воздуха, его помещают в круглодонную колбу, горло которой резиновым шлангом соединяют с тубусом реакционного сосуда.

Кроме двурогого форштоса (см. рис. 14), применяются также трехрогие форштосы (рис. 20).

Если в процессе реакции или после ее окончания нужно производить отгонку растворителя, реакционную колбу снабжают одним из видов насадок, показанных на рис. 21.

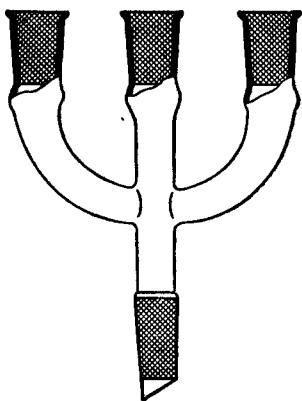


Рис. 20. Трехрогий форштос

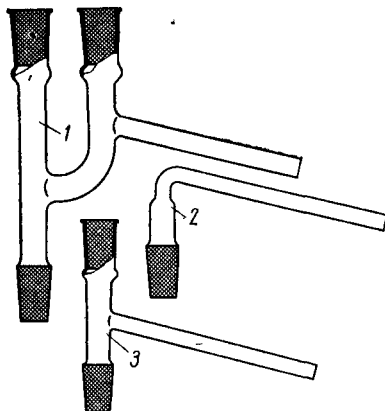


Рис. 21. Насадки:
1 — Кляйзена; 2 — с отводной трубкой и нормальным шлифом; 3 — с отводной трубкой и двумя нормальными шлифами

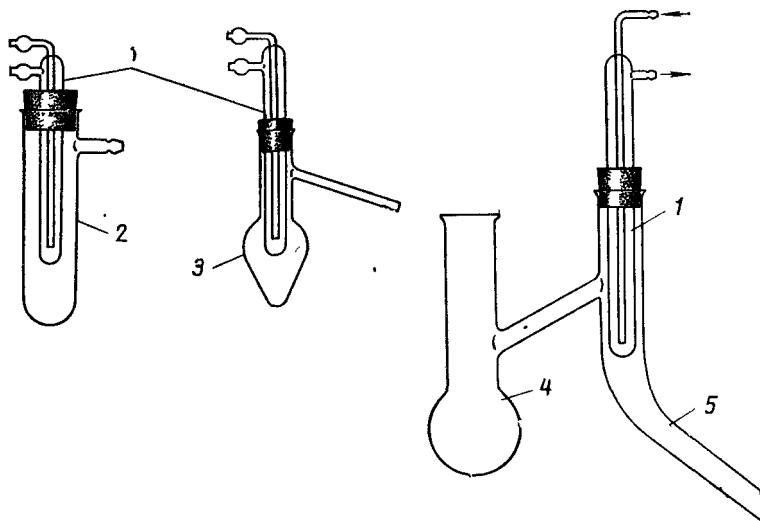


Рис. 22. Приборы для работы с небольшими количествами веществ:
1 — погружной («пальчиковый») холодильник; 2 — пробирка с отводом; 3 — грушевидная колба Вюрца; 4 — колба для перегонки; 5 — алонж

При работе с небольшим количеством вещества применяются приборы, изображенные на рис. 22. Синтезы, в которых исходные вещества используются в количестве нескольких сот миллиграмм, называются полумикросинтезами. При проведении микросинтезов исходные вещества берутся в пределах от 10 до 100 мг.

В химических лабораториях целый ряд операций (фильтрование, отсасывание газов, выделяющихся в процессе реакции, сушка, пере-

гонка, и др.) производят под вакуумом. Для создания вакуума широко используются водоструйные насосы (рис. 23). Разрежение, создаваемое водоструйным насосом, лимитируется упругостью паров воды и, следовательно, зависит от ее температуры. При достаточном напоре водоструйные насосы создают вакуум в 8—15 мм рт. ст. Между водоструйным насосом и прибором, который находится под вакуумом,

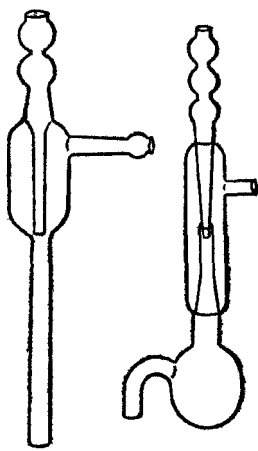


Рис. 23. Водоструйные насосы:
а — Шотта, б — Ветцеля

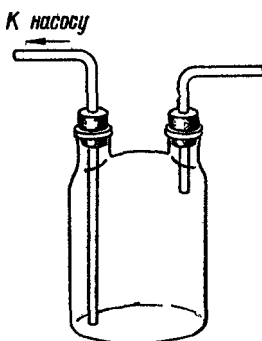


Рис. 24. Склянка Вульфа двугорлая

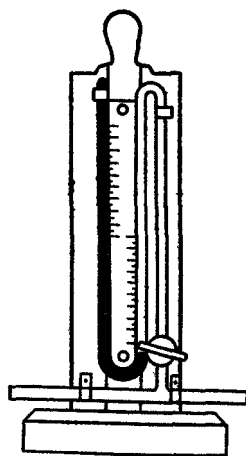


Рис. 25. Вакуумметр

устанавливают промежуточную емкость, предохраняющую прибор от попадания в него воды. Такой емкостью чаще всего является склянка Вульфа (рис. 24). В вакуумную линию включают также манометр-вакуумметр (рис. 25).

Во всех случаях, когда приходится иметь дело с приборами, работающими под вакуумом, например при вакуум-перегонке, при сублимации, при работе с сосудами Дьюара и т. д., необходимо пользоваться защитной маской или очками.

2. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Продукты реакции, выделенные из реакционной массы, обычно содержат примеси и называются сырыми продуктами. В качестве примесей в них могут присутствовать растворители, исходные вещества, побочные продукты, возникающие в ходе синтеза. Сырые продукты, как правило, подвергаются очистке. Методы очистки зависят от физических и химических свойств веществ, подвергаемых разделению. В лаборатории органического синтеза постоянно приходится иметь дело с разделением суспензий, смесей твердых веществ, выделением веществ из растворов. Ниже рассмотрены применяемые при этом методы.

Разделение суспензий

Органические вещества, находящиеся в осадке, в большинстве случаев отделяют от маточных растворов фильтрованием. При выделении небольших количеств веществ удобно пользоваться также центрифугированием, поскольку операция эта сопровождается минимальными потерями.

Органические соединения, как правило, хорошо растворимы в обычных растворителях. Поэтому вытеснение маточного раствора из осадка, собранного на фильтре, должно производиться как можно меньшим количеством промывной жидкости.

Для более полного отделения органических соединений от маточных растворов и ускорения фильтрования процесс этот проводят, созда-

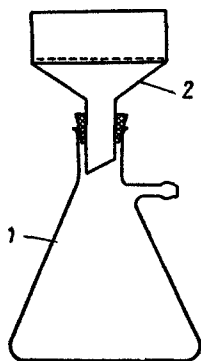


Рис. 26. Лабораторный нутч-фильтр.

1 — колба для отсасывания (колба Бунзена), 2 — воронка Бюхнера

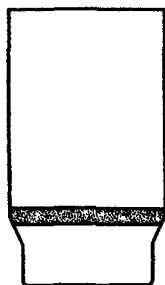


Рис. 27. Стекло-
янный тигель
для фильтрова-
ния (с порис-
тым дном)

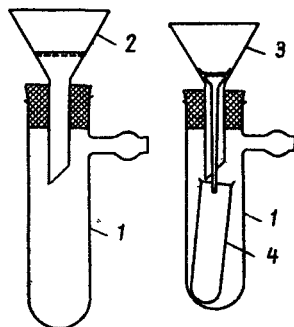


Рис. 28. Приборы для
фильтрования небольших
количеств («микроотсос»):

1 — пробирка с отводом, 2 — воронка с впаянной сеткой; 3 — воронка со стеклянным «гвоздиком», 4 — пробирка для сбора фильтрата

вая перепад давления между областями над фильтром и под фильтром, что в лабораторных условиях достигается преимущественно путем создания разрежения под фильтром (отсасывание).

Фильтр для отсасывания, называемый *нутч-фильтром*, состоит из цилиндрической воронки с сетчатым дном (воронка Бюхнера) и толстостенной конической колбы для работы под вакуумом (колба Бунзена) (рис. 26). На сетчатое дно воронки накладывают лист фильтровальной бумаги, по размерам точно совпадающий с площадью дна воронки, а колбу подключают к водоструйному вакуум-насосу. Между вакуум-насосом и конической колбой должна находиться промежуточная емкость, например двугорлая склянка (склянка Вульфа). Если в процессе фильтрования уменьшается напор воды, промежуточная емкость предотвращает засасывание воды в колбу Бунзена.

Перед началом фильтрования фильтровальную бумагу, находящуюся на дне воронки, смачивают растворителем, включают вакуум-

насос (при этом бумага присасывается к дну воронки) и приступают к фильтрованию*. В процессе фильтрования по мере опорожнения воронки Бюхнера ее равномерно заполняют.

На нутч-филт্রে можно фильтровать только холодные суспензии. Размеры воронки Бюхнера и колбы Бунзена должны соответствовать количеству осадка и объему фильтрата.

Собранный на фильтре осадок тщательно отжимают стеклянной пробкой до тех пор, пока не перестанет капать маточный раствор. При этом происходит устранение трещин в осадке. Затем осадок промывают растворителем, из которого велось выделение продукта, или каким-либо другим растворителем, в котором этот осадок плохо растворим. Промывку производят небольшими порциями. При этом сначала колбу Бунзена соединяют с атмосферой и пропитывают осадок на фильтре промывной жидкостью. Затем в колбе создают вакуум и промывную жидкость тщательно отсасывают. Эту операцию повторяют несколько раз. После этого осадок снимают с фильтра и сушат.

При фильтровании очень мелких осадков на дно воронки Бюхнера кладут два-три слоя фильтровальной бумаги. В больших воронках Бюхнера для предохранения фильтровальной бумаги от разрыва ее покрывают фильтром из ткани, который, кроме того, облегчает удаление осадка с фильтра.

Если в маточных растворах содержатся сильные кислоты, щелочи, ангидриды и хлорангидриды кислот, окислители, разрушающие фильтровальную бумагу, то для фильтрования пользуются стеклянными тиглями с пористым дном (рис. 27) или стеклянными воронками, в которые впаяны стеклянные пластинки. По размерам пор стеклянные фильтры делятся на четыре номера. Чем больше номер фильтра, тем меньше сечение пор. Для фильтрования небольших количеств веществ применяют воронку с впаянной сеткой или воронку со стеклянным «гвоздиком» — «микротоосос» (рис. 28).

Очень часто в лабораторной практике для отделения твердой фазы от жидкой пользуются стеклянной воронкой с вложенным в нее бумажным фильтром.

Фильтр следует подбирать такой величины, чтобы между краем воронки и краем вложенного в воронку фильтра оставалось свободное пространство шириной в 0,5—1,0 см. Фильтр не должен выступать над краем воронки. Вложенный в воронку фильтр смачивают тем растворителем, который служил для приготовления фильтруемого раствора. Во время фильтрования уровень жидкости в воронке все время должен быть лишь не намного ниже края бумаги. Фильтрование значительно ускоряется при пользовании складчатыми (плоеными) фильтрами (рис. 29).

Складчатые фильтры готовят из фильтровальной бумаги следующим образом: круглый фильтр складывают вдвое, а затем вчетверо. В дальнейшем все манипуляции производят с фильтром, сложенным вдвое. Края 2.1 и 2.3

* Если растворителем является вода, то как только фильтр присосется ко дну воронки, колбу Бунзена отключают от вакуум-насоса и лишь после этого в воронку Бюхнера приливают первую порцию фильтруемой массы. Затем колбу Бунзена вновь присоединяют к вакуум-насосу и начинают фильтровать.

накладывают на линию 2.4. Образуются сгибы 2.5 и 2.6 (рис. 29, а). После этого края 2.1 и 2.3 по очереди накладывают на линию 2.6, а затем на линию 2.5. При этом получаются сгибы 2.7 и 2.10 (рис. 29, б), 2.9 и 2.8 (рис. 29, в). Сложенный вдвое фильтр по линиям сгиба складывают в «гармошку» (рис. 29, г), которую затем расправляют и получают ровный складчатый фильтр (рис. 29, д).

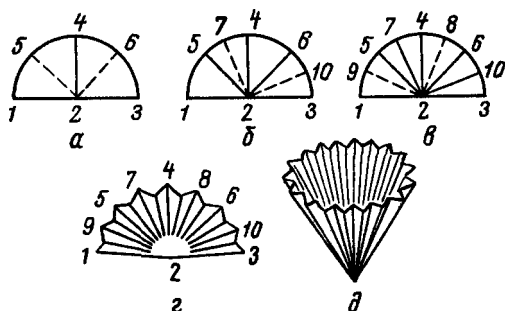


Рис. 29. Схема изготовления складчатого фильтра

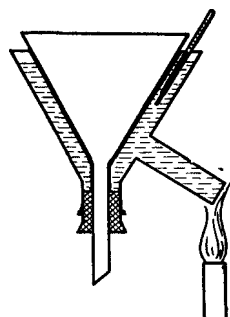


Рис. 30. Металлическая воронка для горячего фильтрования

При фильтровании горячих растворов, чтобы предотвратить охлаждение в процессе фильтрования и возможную в связи с этим кристаллизацию, пользуются специальной металлической воронкой, которая служит обогревательным кожухом для фильтровальной воронки (рис. 30).

При работе с водными растворами удобно нагревать фильтровальную воронку парами фильтруемого раствора. Для этого в стакан наливают небольшое количество воды и вставляют укороченную воронку, в которую помещают бумажный фильтр (рис. 31). Диаметр верхнего сечения воронки должен быть лишь ненамного больше диаметра стакана. Воронку закрывают часовым стеклом и доводят воду до кипения, нагревая стакан на бане. После того как пары воды нагреют воронку, часовое стекло снимают и в воронку наливают горячий раствор, подлежащий фильтрованию. Затем воронку снова закрывают часовым стеклом. В течение всего фильтрования раствор в стакане поддерживают в состоянии слабого кипения.

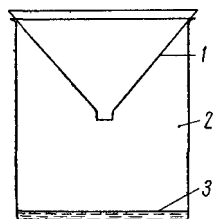


Рис. 31. Приспособление для горячего фильтрования:

1 — укороченная воронка; 2 — стакан; 3 — вода

Горячие растворы фильтруются значительно скорее, чем холодные, так как вязкость растворов с повышением температуры уменьшается.

Разделение твердых смесей и очистка твердых веществ

Очистка твердых веществ от примесей является частным случаем более общей задачи — разделения твердых смесей органических соединений. Применяются различные методы разделения и очистки твер-

дых смесей, выбор метода определяется свойствами веществ, подвергаемых разделению или очистке, характером примесей, степенью требуемой чистоты, а также экономичностью метода.

Органические соединения, принадлежащие к различным классам, обладают разной растворимостью. Это обстоятельство используется для очистки и разделения органических веществ путем кристаллизации, в частности дробной кристаллизации, а также при проведении экстракции.

Очистка и разделение твердых веществ могут осуществляться с помощью различных видов перегонки (простая перегонка, вакуум-перегонка, перегонка с водяным паром), а также возгонки. Для разделения смесей, состоящих из веществ, весьма близких по химическому строению, широко применяется распределительная и адсорбционная хроматография.

Кристаллизация. Кристаллизация является важным методом очистки органических соединений. Вещество, которое нужно перекристаллизовать, растворяют при нагревании в подходящем растворителе. Обычно растворение ведут при кипячении в колбе с обратным холодильником. Растворитель следует брать в количестве, достаточном для полного растворения вещества при нагревании (нерастворимые примеси во внимание не принимаются).

Решающее значение для успешного проведения кристаллизации имеет правильный выбор растворителя. Одно из основных требований к растворителю заключается в том, чтобы при нагревании он растворял кристаллизующее вещество значительно лучше, чем на холоду. Растворитель не должен растворять примеси (тогда их можно будет отфильтровать) или, наоборот, должен растворять их очень хорошо (тогда при охлаждении раствора они не выпадут вместе с основным продуктом, а останутся в маточном растворе). Сведения о растворимости органических соединений находят в справочной литературе, а если такие сведения отсутствуют, то подбирают соответствующий растворитель на основании результатов пробирочных опытов. При этом следует иметь в виду, что «подобное растворяет подобное».

Так как не всегда можно найти растворитель, который позволил бы избавиться от всех примесей, приходится в ряде случаев проводить последовательно две и более кристаллизации из различных растворителей. При необходимости перекристаллизовать большие количества вещества удобен растворитель, в 1 л которого при нагревании растворяется около 200 г вещества, а при работе с небольшими количествами следует пользоваться растворителем, 5—10 мл которого растворяют примерно 0,1—0,5 г вещества.

Если подходящий растворитель подобрать не удастся, то пользуются смесью растворителей, из которых один хорошо, а другой плохо растворяет очищаемое вещество. При этом чаще всего применяют разбавленный спирт, смесь бензола и предельных углеводородов, эфира и хлороформа и др.

Горячий раствор, насыщенный кристаллизующим веществом, отфильтровывают от нерастворившихся примесей, затем фильтрат охлаждают, выпавший осадок фильтруют, промывают на нутч-филт্রে

и сушат. Для более полного выделения осадка охлаждение можно вести в бане с ледяной водой или в холодильнике.

Некоторые органические вещества образуют пересыщенные растворы. Поэтому иногда для того, чтобы началась кристаллизация, приходится вносить в раствор для затравки кристаллик выделяемого вещества. Вызвать кристаллизацию можно также, потирая стеклянной палочкой по стенке сосуда.

При растворении органических соединений, содержащих смолистые примеси, последние могут придать окраску растворам. Окрашенные примеси, как правило, затрудняют кристаллизацию основного продукта. Эти примеси по физико-химическим свойствам в большинстве случаев отличаются от основного продукта и могут быть избирательно извлечены из раствора при помощи адсорбентов.

Полярные растворители обесцвечивают активированным углем, который добавляют к горячему раствору в тщательно измельченном виде в количестве 2—5% от веса кристаллизуемого вещества. Температура горячего раствора при добавлении активированного угля должна быть значительно ниже температуры кипения, чтобы добавление угля не вызвало бурного кипения жидкости, которое может сопровождаться выбросом. Затем раствор некоторое время тщательно перемешивают, кипятят и в горячем виде фильтруют. Если раствор полностью не обесцветился, то обработку активированным углем повторяют.

Следует иметь в виду, что при обесцвечивании активированным углем, особенно при нагревании, некоторые соединения легко окисляются за счет кислорода, адсорбированного углем.

Растворы неионизированных растворителей, например гексана, четыреххлористого углерода, дихлорэтана, бензола, хлороформа, обесцвечивают окисью алюминия. Их фильтруют через слой адсорбента, который помещают в воронку Бюхнера или на стеклянный фильтр.

При обработке пористыми материалами обесцвечивание достигается только в том случае, если окрашенные вещества лучше адсорбируются на поверхности пористого материала, чем основное вещество. Это происходит, например, когда окрашенные вещества являются сложными высокомолекулярными соединениями, образующимися в результате окисления, полимеризации или конденсации молекул основного вещества или каких-либо сопутствующих ему продуктов.

Возгонка. Возгонка состоит из двух стадий, одна из которых — испарение твердого вещества, а вторая — конденсация образовавшихся паров в твердое вещество.

Для очистки органических соединений возгонка удобна в том случае, когда возгоняется лишь основной продукт, а примеси не испаряются. Возгонка применяется для очистки хинонов, многоядерных углеводородов и некоторых других соединений. Ее ведут при температуре, которая ниже точки возгонки данного вещества*. Это обеспечивает получение чистого продукта.

* Точкой возгонки называется температура, при которой упругость паров твердого вещества равняется атмосферному давлению.

Возгонку можно вести в фарфоровой чашке, закрытой широким концом воронки (рис. 32), диаметр которой несколько меньше диаметра чашки. Узкий конец воронки неплотно закрывают ватой, а для того чтобы возгон не попадал обратно в чашку, ее закрывают

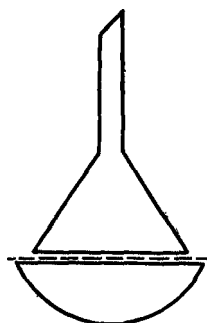


Рис. 32. Приспособление для возгонки

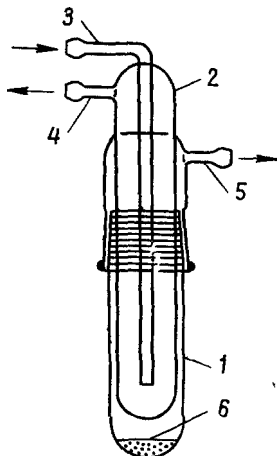


Рис. 33. Прибор для вакуум-возгонки:

1 — стакан со шлифом; 2 — колпак с пальчиковым холодильником; 3 — трубка для ввода воды; 4 — патрубок для вывода воды; 5 — патрубок для присоединения к вакуум-насосу; 6 — возгоняемое вещество

круглым листком фильтровальной бумаги с несколькими отверстиями в нем. Вещество, подвергаемое возгонке, должно быть мелко раздроблено.

Прибор для проведения возгонки изображен на рис. 33. Перед тем как разобрать прибор, шлиф нужно нагреть для того, чтобы его можно было легко открыть, не встряхивая прибор.

Преимущество возгонки по сравнению с кристаллизацией заключается в том, что в результате возгонки, как правило, сразу же получается чистый продукт и возгонку легко провести даже с очень небольшими количествами вещества.

Разделение жидких смесей и очистка жидкостей

Перегонка является весьма удобным способом выделения и очистки продуктов реакции. Разделение смеси жидкостей перегонкой возможно тогда, когда образующийся при перегонке пар имеет другой состав по сравнению с жидкостью. Д. П. Коновалов установил законы, характеризующие соотношения между составами равновесных жидкостей и пара. Согласно первому закону Д. П. Коновалова, повышение относительного содержания данного компонента в жидкой фазе всегда вызывает увеличение относительного содержания его в парах. При этом в двухкомпонентной системе пар (по сравнению с находящейся с ним в равновесии жидкостью) относительно богаче тем из компонентов, прибавление которого к системе повышает общее давление пара, т. е. понижает температуру кипения смеси при данном давлении. В качестве примера приведены кривые зависимости состава пара от состава жидкости для смеси бензол — толуол (рис. 34, а).

Некоторые жидкости, взятые в определенных соотношениях, образуют смеси, при перегонке которых состав пара не отличается от состава жидкости. Согласно второму закону Д. П. Коновалова, точки

максимума и минимума на кривой зависимости температуры кипения от состава как раз и соответствуют таким растворам. В качестве примера на рис. 34, б приведена соответствующая диаграмма состояния для смеси с максимальной температурой кипения (азотная кислота — вода), а на рис. 34, в — для смеси с минимальной температурой кипения (этиловый спирт — вода).

Растворы, перегоняющиеся без изменения состава и температуры кипения, т. е. без разделения, называются *нераздельнокипящими* или *азеотропными*.

Способы перегонки разделяются на две группы: простая перегонка и ректификация.

Перегонка применяется: для удаления растворителей; для разделения нескольких продуктов реакции, имеющих различные температуры кипения; для очистки от примесей.

По условиям проведения различают три вида перегонки: при атмосферном давлении, при уменьшенном давлении (перегонка в вакууме) и с водяным паром.

Первые два вида перегонки могут быть использованы для решения любой из указанных выше задач. Перегонку с водяным паром применяют для удаления растворителей и для отделения основного вещества от примесей.

При сборке установки следует выбирать посуду так, чтобы ее размеры соответствовали объему перегоняемого вещества.

Простая перегонка. При простой перегонке пары кипящей жидкости непосредственно из перегонной колбы поступают в холодильник, где превращаются в конденсат. Таким образом, разделение смеси жидкостей в основном может происходить лишь на стадии испарения.

Простая перегонка применяется в том случае, когда температуры кипения веществ, входящих в состав перегоняемой смеси, значительно отличаются друг от друга. Удовлетворительное разделение возможно при условии, что разница в температурах кипения перегоняе-

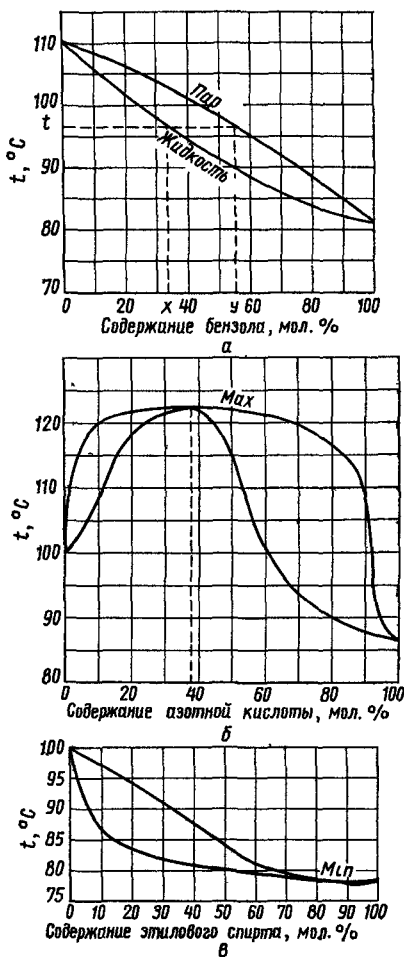


Рис. 34. Диаграмма состояния для смеси:

а — бензол — толуол; б — азотная кислота — вода; в — этиловый спирт — вода

мых жидкостей составляет не менее 80°C . Простая перегонка удобна для очистки веществ от нелетучих или трудно летучих примесей.

Установка для простой перегонки при атмосферном давлении изображена на рис. 35. В этой установке используется колба с отвод-

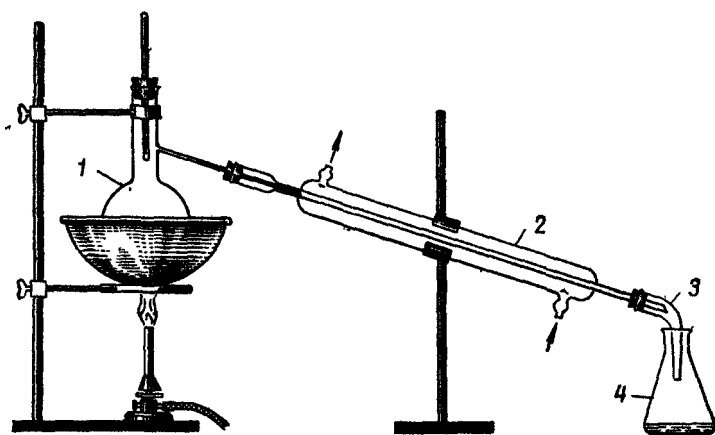


Рис. 35. Установка для перегонки под атмосферным давлением:

1 — перегонная колба (колба Вюрца); 2 — холодильник; 3 — алонж; 4 — приемник

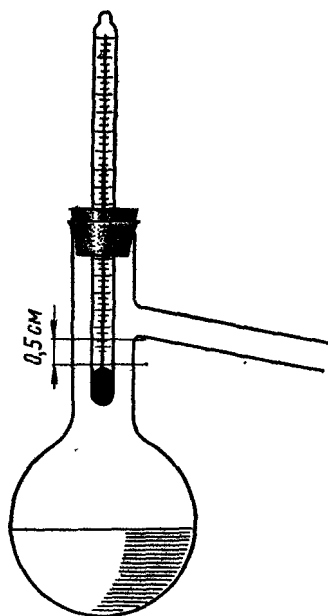


Рис. 36. Правильная установка термометров в перегонной колбе

ной трубкой — колба Вюрца. Один из видов колбы Вюрца в месте присоединения отводной трубки имеет небольшое колено, которое служит для предотвращения попадания в холодильник капель, уносимых парами. При сборке установки следует обратить внимание на то, чтобы ртутный шарик термометра находился примерно на 0,5 см ниже отверстия отводной трубки (рис. 36) и чтобы он хорошо омывался парами перегоняемой жидкости.

Холодильник, из которого конденсат не попадает обратно в перегонную колбу, а направляется в приемник, называется прямым, или нисходящим, холодильником. Если температура перегоняемой жидкости ниже $120\text{--}130^{\circ}\text{C}$, в качестве прямого холодильника используется холодильник с водяной рубашкой — холодильник Либиха. Следует строго следить за тем, чтобы во время перегонки вода непрерывно поступала в холодильник, так как в противном случае может возник-

нуть пожар или взрыв. Если температура перегоняемой жидкости выше $120\text{--}130^\circ\text{C}$, то внутренняя трубка холодильника (рис. 35) вследствие большой разности температур на ее внутренней и внешней поверхности может треснуть. Поэтому, при перегонке жидкостей, температура кипения которых выше $120\text{--}130^\circ\text{C}$, применяется воздушный холодильник*.

В качестве приемника могут служить различные плоскодонные колбы, в том числе и конические (колбы Эрленмейера). Если перегоняемое вещество разлагается влагой воздуха, то применяется алонж с тубусом. Алонж герметически соединяется с приемником, а к тубусу присоединяют хлоркальциевую трубку. Алонж с тубусом используют также и при перегонке легко испаряющихся жидкостей. Приемник, в который собирают легко испаряющиеся жидкости, обычно помещают в баню со льдом.

Следует строго следить за тем, чтобы внутреннее пространство приборов, не предназначенных для работы под давлением, всегда было соединено с атмосферой.

Описанные выше установки применяются для отгонки растворителей и для перегонки сравнительно однородных веществ, температура кипения которых значительно ниже, чем у примесей, от которых они отгоняются.

После того как установка собрана и все части ее плотно соединены друг с другом, вынимают пробку с термометром, вставляют в горловину колбы Вюрца воронку, нижний конец которой должен располагаться ниже бокового отвода колбы. Через воронку наливают перегоняемую жидкость. При этом перегонную колбу нужно заполнять не больше чем на $\frac{2}{3}$. Воронку вынимают и в находящуюся в колбе жидкость вносят «кипелки» (см. стр. 10). После окончания загрузки в горловину перегонной колбы снова вставляют пробку с термометром и жидкость в колбе начинают нагревать.

Выбор нагревательного прибора зависит от температуры кипения перегоняемой жидкости, ее горючести и взрывоопасности (см. стр. 11). Чтобы обеспечить равномерное нагревание и избежать перегрева, перегонную колбу следует нагревать на одном из видов жидкостных бань (водяная, масляная, металлическая, солевая), причем всегда нужно следить за температурой в бане.

Перегонку ведут с такой скоростью, чтобы в течение секунды в приемник попадало не больше 1—2 капель дистиллята. После окончания перегонки использованные «кипелки» выбрасывают.

Простую перегонку можно проводить из колбы, снабженной дефлегматором. Различные типы дефлегматоров изображены на рис. 37. Дефлегматор применяется для улучшения разделения смесей при перегонке. В дефлегматоре происходит частичная конденсация и некоторое обогащение паров, превращающихся в дистиллят, более летучим компонентом.

* При перегонке жидкостей, кипящих в интервале $120\text{--}160^\circ\text{C}$, еще можно применять холодильник Либиха. Однако в этом случае охлаждающим средством служит непроточная вода.

Наиболее эффективны дефлегматоры с насадкой. В качестве насадок используют стеклянные или фарфоровые бусы и кольца, металлические или стеклянные спирали и т. д. Материал насадки не должен взаимодействовать с перегоняемой жидкостью.

Как известно, температура кипения жидкостей в значительной степени зависит от давления, причем уменьшение давления вдвое снижает температуру кипения примерно на 15°C . Так, например, если при 760 мм рт. ст. температура кипения вещества 200°C , то при 380 мм рт. ст. она будет примерно 185°C , а при 190 мм рт. ст. около 160°C и т. д.

Удобнее всего вести перегонку в интервале температур от 40 до 150°C . Для перегонки веществ, кипящих ниже 40°C , нужна специальная аппаратура, чтобы избежать потерь, а при температуре выше 150°C многие органические вещества начинают заметно разлагаться.

Для очистки веществ широко применяется перегонка в вакууме*. Для создания

вакуума, как было указано выше, применяются водоструйные и масляные насосы (см. стр. 18). На рис. 38 изображена уста-

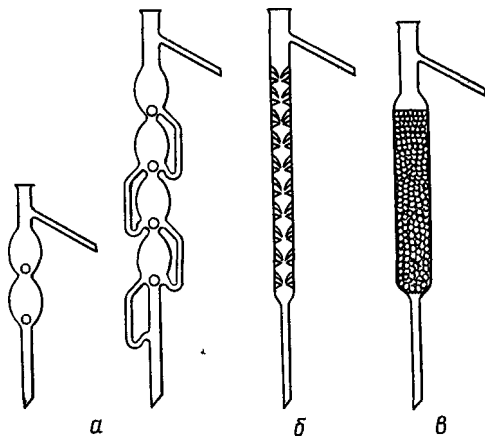


Рис. 37. Дефлегматоры:
а — шариковые; б — елочный; в — с насадкой

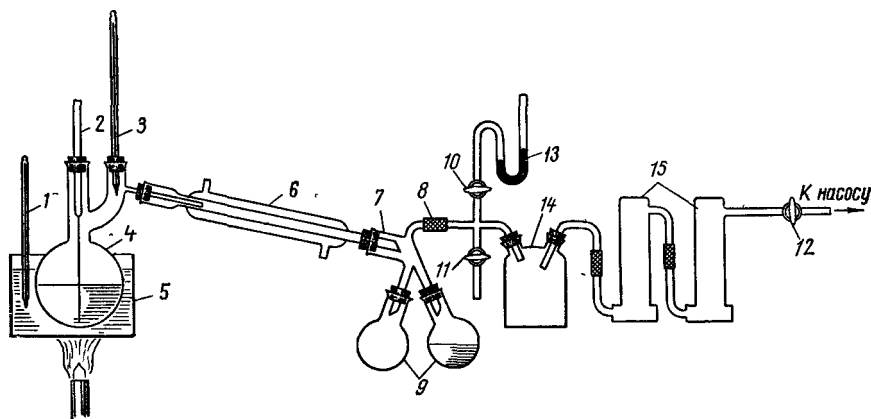


Рис. 38. Установка для перегонки в вакууме:

1, 3 — термометры; 2 — капилляр; 4 — колба Кляйзена; 5 — баня; 6 — холодильник; 7 — «паук»; 8 — тубус «паука»; 9 — приемники дистиллята; 10, 11, 12 — краны; 13 — манометр; 14 — предохранительная склянка; 15 — поглотительные колонки

* Ориентировочно температура кипения в вакууме может быть определена с помощью номограммы (стр. 283).

новка для вакуум-перегонки. Перегонные колбы, а также колбы, служащие для сбора дистиллята, должны быть только круглодонными. Никакие плоскодонные колбы при сборке вакуум-установки использоваться не могут, они не выдерживают внешнего давления.

Перегонные колбы бывают различной формы. Некоторые образцы перегонных колб изображены на рис. 39. Все перегонные колбы должны иметь специальную горловину или тубус для капиллярной трубки, называемой просто капилляром. Чтобы кипение жидкости было равномерным, не происходили толчки и перебросы жидкости в холодильник, в процессе перегонки через капилляр должен непрерывно поступать воздух или какой-либо инертный газ. Капилляр изготавливают из толстостенной стеклянной трубки. Для определения пригодности капилляра узкий конец его опускают в пробирку с эфиром, а через широкий продувают воздух. Если капилляр был правильно изготовлен, то тогда через слой эфира проскакивают мелкие пузырьки воздуха. Количество воздуха, поступающего в колбу через капилляр, можно до некоторой степени регулировать при помощи зажима на куске шланга, насаженном на выступающую из колбы верхнюю часть капилляра. Следует помнить, что, применяя слишком широкий капилляр, нельзя добиться хорошего вакуума, а просасывание при этом большого количества воздуха через перегоняемую жидкость может вызвать ее разложение.

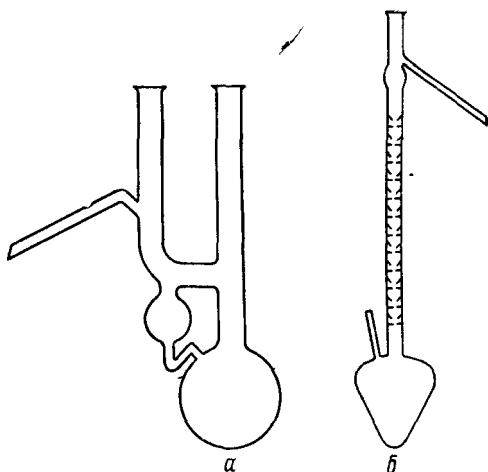


Рис. 39. Колбы:
а — Арбузова, б — Фаворского

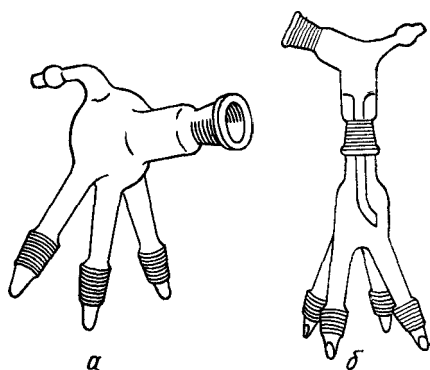


Рис. 40 Типы приемников:
а — «паук» трехрожковый; б — «паук» четырёхрожковый

Перегонку веществ, разлагающихся в присутствии воздуха, ведут в атмосфере инертного газа. В этом случае капилляр присоединяют к газометру, наполненному инертным газом.

Для того чтобы в процессе вакуум-перегонки можно было отбирать отдельные фракции, используют различные виды приемников.

Наиболее простые, так называемые «пауки», изображены на рис. 40. При выборе холодильника руководствуются теми же соображениями, что и при перегонке при атмосферном давлении.

Сначала установку для перегонки в вакууме проверяют на герметичность, затем загружают перегонную колбу, заполняя ее не более чем на половину. Вакуум-насос включают при закрытом кране (см. рис. 38, 10) на вакуумной линии, идущей к манометру, и при открытом кране 11 на линии, связывающей перегонную установку с атмосферой. После того как мотор включен, осторожно закрывают кран 11.

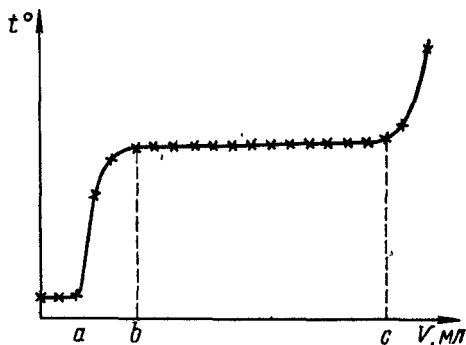


Рис. 41. График зависимости между количеством дистиллята и температурой перегонки

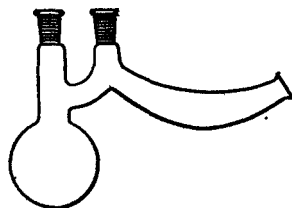


Рис. 42. Колба для перегонки твердых веществ

Для измерения в системе остаточного давления на некоторое время открывают кран 10.

Перегонную колбу нагревают, как правило, на водяной или на масляной бане, или на бане со сплавом Вуда. Вакуум-перегонку ведут с такой же скоростью, как и перегонку при атмосферном давлении.

После окончания перегонки нужно дать прибору остыть* и при закрытом кране 10 открыть кран 11, соединяющий перегонную установку с атмосферой. Затем открыть кран 10 и выключить мотор. Кран 10 нужно открывать постепенно, чтобы не было резкого напора атмосферного воздуха на ртуть, так как трубка манометра может разбиться под ударом ртути.

Вакуум-перегонку ведут в защитных очках или с защитным щитком. Категорически запрещается при наличии вакуума в системе делать какие-либо исправления в перегонной установке.

Чтобы охарактеризовать ход любой перегонки, полезно построить график зависимости между количеством дистиллята и температурой, при которой велась перегонка. Для этого в процессе перегонки проводят серию измерений, результаты которых наносят на график

* Попадание воздуха в сильно нагретую перегонную колбу может привести к образованию взрывоопасной смеси.

(рис. 41). На рис. 41 участок *ab* характеризует отгонку промежуточной фракции, участок *bc* — отгонку основного вещества. Промежуточная фракция тем меньше, чем больше разница в температурах кипения разделяемых жидкостей. К концу перегонки благодаря перегреву паров температура перегонки обычно повышается на 1—2° С.

Для перегонки веществ, застывающих при комнатной температуре, можно применять «саблеобразные» колбы (рис. 42). Недостаток этих колб состоит в том, что при работе с ними удается собрать только одну фракцию. Если нужно собрать две фракции, из которых по крайней мере одна застывает при комнатной температуре, к короткому воздушному холодильнику присоединяют тройник, соединенный с двумя колбами. Если дистилят все же застынет в холодильнике, последний осторожно нагревают коптящим пламенем горелки или инфракрасной лампой до тех пор, пока дистилят не расплавится.

Простая перегонка широко используется, в частности, для отгонки растворителей. При отгонке низкокипящих и легковоспламеняющихся растворителей — ацетона, спирта, бензола и особенно эфира — следует проявлять большую осторожность. Отгонку эфира лучше вести в вытяжном шкафу, в котором нет включенных нагревательных приборов и зажженных горелок. Нагревание колбы с эфиром можно производить только на водяной бане, нужную температуру в которой поддерживают, приливая горячую воду. Не следует собирать в один приемник больше чем 300—400 мл эфира. Ацетон, спирт, бензол можно отгонять на водяной бане, подогреваемой электрической плиткой с закрытым обогревом.

Следует иметь в виду, что к концу отгонки растворителя температура кипения раствора повышается настолько, что даже на кипящей водяной бане не удастся отогнать остатки растворителя. Их следует отгонять при небольшом вакууме. Растворители, кипящие при температуре выше 100° С, как правило, отгоняют на масляной бане, температура которой должна быть на 20—30° выше температуры кипения растворителя. Высококипящие растворители, например нитробензол, целесообразно отгонять в вакууме и, когда это возможно, с водяным паром.

Если остаток, полученный после отгонки растворителя, занимает небольшой объем в перегонной колбе и, в свою очередь, подлежит разгонке, то его следует перелить в перегонную колбу меньших размеров. Чтобы избежать этого, отгонку растворителя ведут из небольшой колбы, в которую по мере отгонки приливают из капельной воронки новые порции перегоняемого раствора. Для этой цели можно, например, использовать колбу Вюрца, в которую вместо термометра вставляют капельную воронку.

Следует заметить, что если остаток в колбе кипит при температуре выше 150° С, то после отгонки растворителя, перед тем как начать перегонку этого остатка, перегонную колбу разъединяют с водяным холодильником и присоединяют к воздушному.

Ректификация. Ректификация — это способ разделения или очистки жидкостей с достаточно близкими температурами кипения путем перегонки с применением специальных колонок, в которых поднимаю-

щиеся пары взаимодействуют со стекающей навстречу им жидкостью (флегмой), образующейся в результате частичной конденсации паров. В результате многократно повторяющихся частичных испарений и конденсаций пары обогащаются легкокипящим компонентом, а высококипящий компонент стекает вместе с флегмой в перегонную колбу.

На эффективных колонках, используемых в промышленности или в научных исследованиях, можно разделить жидкости, отличающиеся по температуре кипения менее чем на 1° . Обычные лабораторные колон-

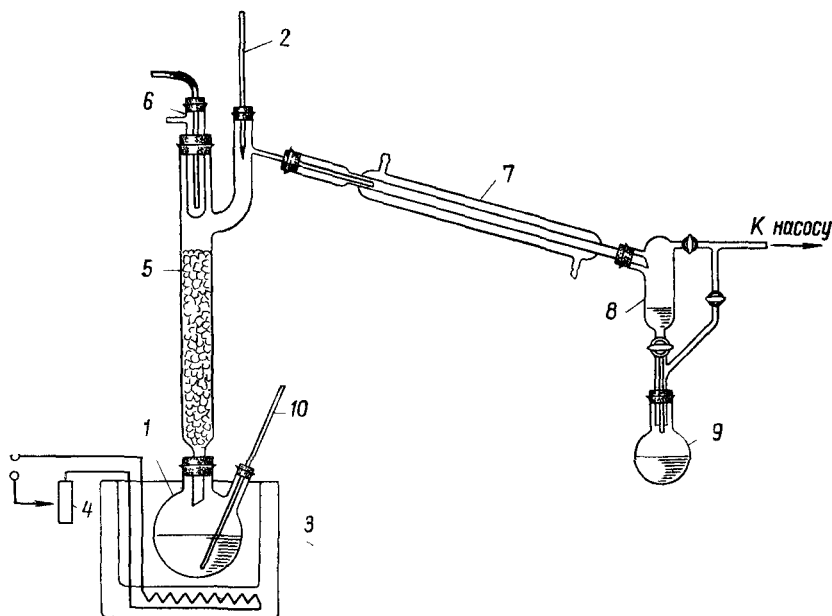


Рис. 43. Установка для перегонки смеси:

1 — перегонная колба; 2 — термометр; 3 — нагреватель; 4 — регулятор нагрева; 5 — колонка; 6 — дефлегматор; 7 — холодильник; 8 — приемник Перкина; 9 — колба; 10 — капилляр

ки позволяют разделять жидкости с разницей температур кипения не менее 10° .

Ректификационная колонка должна быть термоизолирована, чтобы происходящие в ней процессы протекали в условиях, максимально приближенных к адиабатическим. При значительном внешнем охлаждении или перегревании стенок колонки правильная ее работа невозможна.

Чтобы обеспечить тесное соприкосновение паров с жидкостью, ректификационные колонки заполняют насадкой. В качестве насадок используют стеклянные бусы, стеклянные или фарфоровые кольца, короткие обрезки стеклянных трубок или проволоки из нержавеющей стали, стеклянные спирали. Применяются ректификационные колонки и с елочной насадкой типа «звезда».

Эффективность работы колонки зависит от количества флегмы, поступающей на орошение. Для получения достаточного количества флегмы ректификационная колонка должна быть соединена с конденсатором. Роль конденсатора с частичной конденсацией паров может выполнять обычный дефлегматор. Простая установка для разделения смесей жидкостей изображена на рис. 43.

Широкое применение получили конденсаторы, в которых происходит полная конденсация всех паров, прошедших через колонку. Такие конденсаторы снабжены краном для отбора дистиллята. Схема лабораторной ректификационной установки, снабженной таким конденсатором, изображена на рис. 44. С помощью крана 7 можно регулировать соотношение между количеством флегмы и конденсата.

Ректификацию можно вести как при атмосферном давлении, так и в вакууме.

Перегонка с водяным паром. Перегонка с водяным паром является эффективным методом очистки органических соединений, не растворимых или трудно растворимых в воде. Она особенно пригодна в тех случаях, когда продукт реакции загрязнен большим количеством труднолетучих смолистых примесей. Этот способ позволяет проводить перегонку веществ при температуре, значительно меньшей, чем их температура кипения. Обусловлено это тем, что общее давление паров над смесью воды и нерастворимой в ней жидкости равно сумме упругости паров воды (p_v) и этой жидкости (p_A):

$$P = p_v + p_A$$

и, следовательно,

$$p_v = P - p_A < P.$$

Поэтому температура кипения такой смеси, например при атмосферном давлении 760 мм рт. ст., всегда будет ниже 100° С.

Установка для перегонки с водяным паром изображена на рис. 45.

Для перегонки с водяным паром можно использовать колбу Кляйзена, в которую вставляют трубку, доходящую до дна колбы. По этой трубке из парообразователя поступает пар. Для того чтобы в процессе

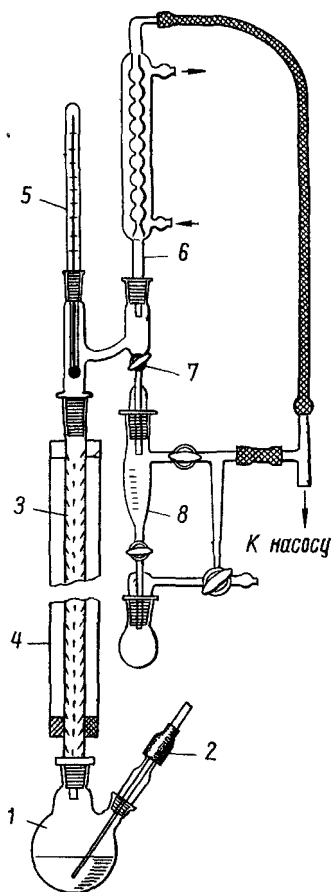


Рис. 44. Установка для ректификации:

1 — колба; 2 — капилляр; 3 — колонка; 4 — изоляция; 5 — термометр; 6 — конденсатор (головка); 7 — кран для регулирования соотношения между количеством флегмы и конденсата; 8 — приемник

перегонки предотвратить переполнение перегонной колбы водой, ее нужно нагревать.

Перегонку, как правило, ведут до тех пор, пока дистиллят не перестанет разделяться на две фазы. После того как начнет перегоняться одна вода, открывают зажим 10 (см. рис. 45) и лишь после этого прекращают нагревание паропрообразователя.

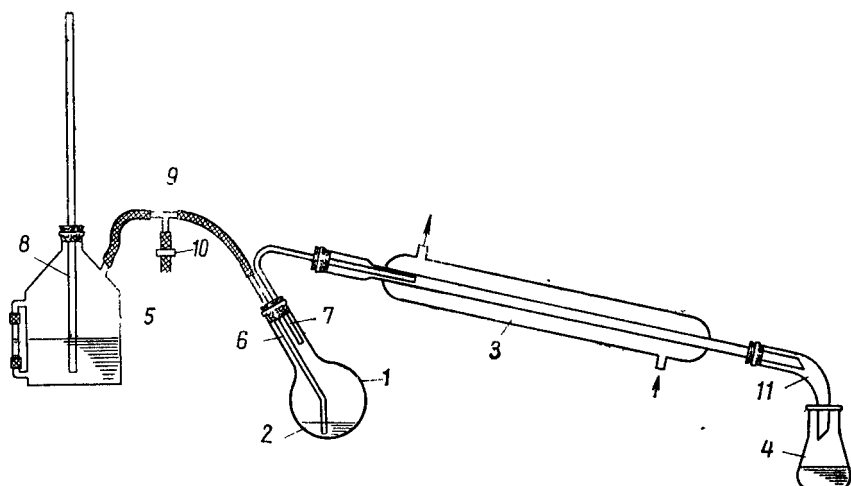


Рис. 45. Установка для перегонки с водяным паром:

1 — круглодонная колба с длинным горлом; 2 — перегоняемое вещество и вода; 3 — холодильник; 4 — приемник; 5 — паропрообразователь; 6 — трубка, по которой поступает пар; 7 — паропроводная трубка; 8 — предохранительная трубка; 9 — тройник; 10 — винтовой зажим; 11 — алонж

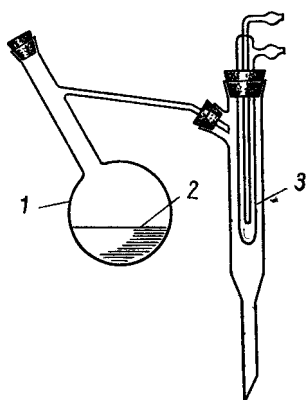


Рис. 46. Прибор для перегонки с паром небольшого количества вещества:

1 — перегонная колба; 2 — перегоняемое вещество и вода; 3 — холодильник

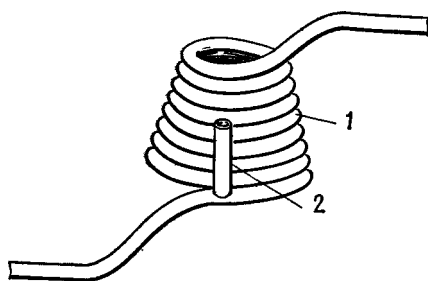


Рис. 47. Пароперегреватель:

1 — медный змеевик; 2 — гильза для термометра

Для перегонки с водяным паром небольших количеств веществ применяется установка, изображенная на рис. 46.

При перегонке весьма мало летучих веществ пользуются перегретым водяным паром. Для получения перегретого водяного пара между парообразователем и перегонной колбой включают пароперегреватель (рис. 47), снабженный гильзой для термометра 2. Пароперегреватель нагревается до нужной температуры газовой горелкой. При перегонке с перегретым водяным паром перегонную колбу нагревают на бане, температура которой примерно на 10° выше температуры перегретого пара.

Извлечение органических веществ

Для очистки веществ от примесей, а также для разделения смесей веществ существует способ, известный под названием *извлечения* или *экстрагирования*. Способ этот основан на различной растворимости веществ в подходящем растворителе или же в двух несмешивающихся растворителях.

Экстрагирование растворов. Распределение вещества между двумя жидкими фазами характеризуется законом распределения, согласно которому отношение концентраций растворенного вещества в двух равновесных жидких фазах является величиной постоянной:

$$\frac{C_A}{C_B} = K$$

Постоянная K называется *коэффициентом распределения*.

Чаще всего в лаборатории органической химии экстрагированию приходится подвергать водные растворы. Один из методов состоит в проведении экстрагирования в делительной воронке (рис. 48), в которую наливают раствор, подлежащий экстракции, и экстрагирующую жидкость. При этом воронка должна быть заполнена не более чем на $\frac{2}{3}$. Обычно объем экстрагирующей жидкости составляет от $\frac{1}{5}$ до $\frac{1}{3}$ объема экстрагируемого раствора. Верхний тубус делительной воронки закрывают пробкой и осторожно встряхивают воронку, придерживая пробку и кран руками. Затем делительную воронку поворачивают пробкой вниз и для выравнивания давления в воронке осторожно открывают кран*. Осторожное встряхивание и выравнивание давления проводят до тех пор, пока воздушное пространство

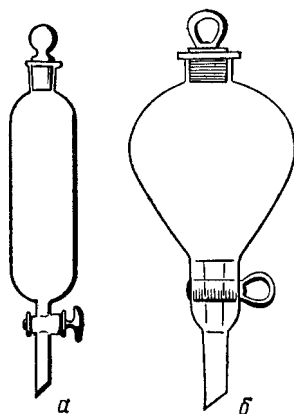


Рис. 48. Делительные воронки:
 a — цилиндрическая; b — коническая

* В настоящее время выпускают делительные воронки с отверстиями в верхнем тубусе и в пробке. Для выравнивания давления в таких воронках отверстие в верхнем тубусе совмещают с отверстием в пробке.

делительной воронке не будет насыщено парами растворителя и, следовательно, давление в воронке не будет больше изменяться. Лишь после этого воронку энергично встряхивают в течение 1—2 мин.

Затем делительную воронку закрепляют в вертикальном положении и оставляют стоять до полного разделения слоев. Нижний слой спускают через кран, а верхний сливают через тубус. Следует помнить, что при спуске нижнего слоя верхнее отверстие делительной воронки должно быть открытым.

В том случае, если неясно, какой из слоев водный, каплю жидкости какого-либо слоя добавляют в пробирку с водой.

Если при встряхивании воронки образуется эмульсия, перемешивать слои следует лишь путем покачивания воронки. Эмульсию можно разрушить добавлением амилового спирта, насыщением водного раствора поваренной солью или фильтрованием. Однако лучше всего добиться разрушения эмульсии в результате длительного отстаивания.

При экстрагировании кислых или щелочных растворов или растворов, содержащих какие-либо едкие вещества, необходимо надевать защитные очки.

Из органических растворителей, обладающих плотностью, меньшей, чем вода, для экстрагирования водных растворов применяются эфир, бензол. Однако эфир весьма летуч и огнеопасен, образует взрывоопасные перекисные соединения и заметно растворим в воде (около 8%). Из растворителей более тяжелых, чем вода, применяются хлористый метилен, хлороформ, четыреххлористый углерод. Для уменьшения растворимости в воде веществ, относительно хорошо в ней растворимых, водные растворы таких соединений насыщают сульфатом аммония или поваренной солью. Такой прием называется *высаливанием*.

Поскольку распределение вещества между двумя фазами определяется коэффициентом распределения, то при однократном экстрагировании извлечение вещества будет всегда неполным. Экстрагирование следует повторять три—четыре раза, лучше всего проводить его несколько раз малыми порциями, чем использовать всю экстрагирующую жидкость за один прием.

Чтобы определить, закончилось экстрагирование или нет, несколько капель последней порции экстракта упаривают на часовом стекле досуха. Если проба испаряется без остатка, экстрагирование прекращают.

Полученные экстракты обычно промывают в делительной воронке щелочными или кислыми водными растворами, а затем водой. Следует

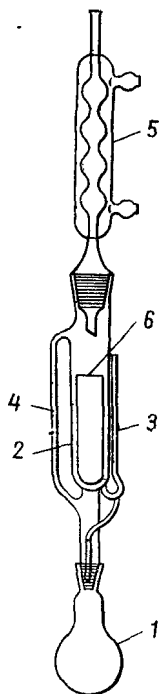


Рис. 49. Аппарат Сокслета:

1 — колба; 2 — экстрактор; 3 — трубка для стока экстракта; 4 — паропроводная трубка; 5 — холодильник; 6 — гильза

всегда помнить, что при промывке экстрактов растворами карбонатов, вследствие выделения двуокиси углерода, в делительной воронке может создаться повышенное давление. Чтобы избежать этого, делительную воронку в процессе промывки нужно как можно чаще соединять с атмосферой. После промывки экстракты обычно сушат подходящим осушителем.

Хорошо растворимые вещества с трудом извлекаются из растворов. В таких случаях проводят экстрагирование с помощью непрерывно действующих экстракторов.

Экстрагирование из смеси твердых веществ. Для извлечения нужного продукта из смеси твердых веществ иногда достаточно размешать эту смесь с подходящим растворителем, отфильтровать полученный раствор и выделить из него искомое вещество. Такой вид экстракции, проводимый при комнатной температуре, называется *мацерацией*, а при нагревании — *дигерированием*. Дигерирование обычно проводят в колбе с обратным холодильником. Степень экстракции увеличивается, если мацерации или дигерированию подвергать тщательно измельченную смесь.

В тех случаях, когда приходится извлекать трудно растворимое соединение, применяют аппарат Сокслета (рис. 49) или другие типы автоматически действующих экстракторов. В таких экстракторах многократная обработка экстрагируемой смеси осуществляется сравнительно небольшим количеством растворителя.

Сушка органических соединений

Сушка твердых веществ. Осадки, снятые с фильтра или выгруженные из центрифуги, всегда содержат некоторое количество растворителя. Удалить его можно сушкой. Существуют различные методы сушки. Выбор метода зависит прежде всего от физических и химических свойств веществ, подлежащих сушке. Очевидно, что в процессе сушки вещества не должны разлагаться или претерпевать какие-либо другие химические превращения. Кроме того, выбор метода сушки определяется тем, насколько удаление влаги должно быть полным.

Сушка твердых веществ может проводиться на воздухе при комнатной температуре и при нагревании в сушильном шкафу. При комнатной температуре твердые вещества чаще всего сушат на необожженных пористых фарфоровых и глиняных тарелках или на фильтровальной бумаге. В сушильном шкафу сушка твердых веществ производится на часовых стеклах, фарфоровых противнях, в фарфоровых чашках или бюксах. При этом температура в сушильном шкафу должна быть значительно ниже температуры плавления вещества, подвергаемого сушке. Категорически запрещается сушить в сушильном шкафу на бумаге, так как при этом продукт загрязняется бумажными волокнами, хлопьями подгоревшей и истлевшей бумаги и, кроме того, возможны значительные потери продукта, если в процессе сушки он пропитывает бумагу. Скорость сушки тем больше, чем выше температура. Многие органические соединения при высокой температуре разлагаются и

подвергаются окислению кислородом воздуха. Такие соединения сушат при разрежении в лабораторных вакуум-сушильных шкафах. В настоящее время для сушки широко используются инфракрасные лампы.

Весьма успешно сушку можно проводить в присутствии веществ, поглощающих пары удаляемого растворителя. Для этой цели широко применяются эксикаторы и, в частности, вакуум-эксикаторы (рис. 50).

В зависимости от характера веществ, подвергаемых сушке, а также от природы растворителя, который нужно удалить, эксикаторы снаряжаются теми или иными осушающими веществами. Для связывания паров воды или спирта применяют едкий натр, хлористый кальций, фосфорный ангидрид, серную кислоту. Последние два осушителя

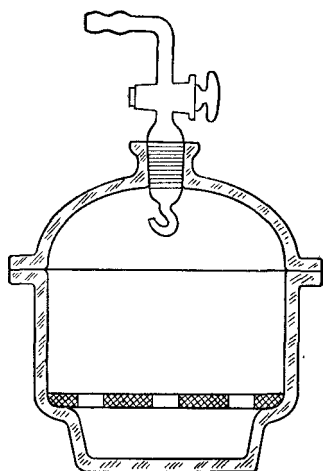


Рис. 50. Вакуум-эксикатор

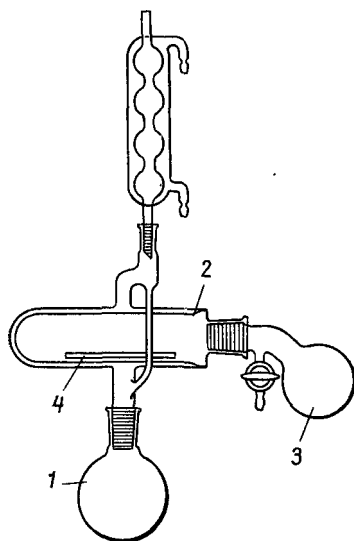


Рис. 51. «Пистолетная» сушилка:

1 — колба для жидкости; 2 — корпус сушилки; 3 — колба для осушающего вещества; 4 — лодочка

пригодны для связывания кетонов. Заполнять вакуум-эксикатор серной кислотой нельзя. При использовании в качестве осушающего вещества серной кислоты нижнюю часть эксикатора заполняют стеклянными или керамическими кольцами (кольца Рашига). Тем самым уменьшается возможность разбрызгивания серной кислоты и увеличивается поверхность ее соприкосновения с газовой средой. Для связывания паров и газообразных веществ, обладающих кислым характером, в эксикатор ставят чашечку с едким кали. Если в процессе сушки должны быть удалены углеводороды, то вдоль цилиндрической стенки эксикатора помещают листы фильтровальной бумаги, пропитанной парафином. Эксикаторы снаряжают также силикагелем и цеолитами.

Перед тем как начать откачивать воздух из эксикатора, его необходимо обернуть полотенцем или закрыть матерчатым колпаком, чтобы в случае разрыва эксикатора избежать неприятных последствий. Затем газоотводную трубку присоединяют с помощью резинового вакуум-шланга к вакуумной линии и осторожно открывают кран. Через 5—10 мин кран закрывают и разъединяют газоотводную трубку с вакуумной линией. Чтобы соединить эксикатор с атмосферой, осторожно открывают кран. Следует заметить, что газоотводная трубка, находящаяся внутри эксикатора, должна быть изогнута и заканчиваться капилляром, острый конец которого обращен к крышке эксикатора, или же конец газоотводной трубки должен быть экранирован кусочком картона, чтобы при откачке воздуха из эксикатора и при выпуске воздуха не происходило распыление вещества.

Для сушки в вакууме при повышенной температуре весьма пригодна «пистолетная» сушилка (рис. 51). В колбу 1 наливают жидкость, ее парами обогревают корпус сушилки 2, в которую помещают лодочку с осушаемым веществом. В колбе 3 находится осушающее вещество (адсорбент).

Сушка жидкостей. В химических лабораториях расходуется большое количество различных растворителей, причем во многих случаях содержание воды в них должно быть ничтожным. Растворы многих органических соединений, перед тем как их подвергнуть перегонке, необходимо избавить от растворенной в них воды, так как ее присутствие при нагревании может привести к разложению перегоняемых веществ. Кроме того, наличие воды в растворе при перегонке ведет к появлению новых фракций, что связано с потерей основного вещества. Поэтому химику часто приходится сушить органические жидкости.

Широко распространены методы сушки жидкостей при помощи осушающих веществ, которые связывают воду, растворенную в органических жидкостях. Основное требование к осушающим веществам состоит в том, что они не должны взаимодействовать ни с растворителем, ни с растворенными в нем веществами. Не все осушающие веще-

Т а б л и ц а 1

Вещества, применяемые для сушки

Осушающее вещество	Вещества, которые можно им сушить
P_2O_5 Натронная известь $NaOH$, KOH K_2CO_3 Na $CaCl_2$ Na_2SO_4 , $MgSO_4$	Углеводороды, галогенопроизводные, сероуглерод Амины, простые эфиры Амины, простые эфиры, углеводороды Кетоны, амины, спирты Углеводороды, простые эфиры, третичные амины Углеводороды, кетоны, простые эфиры, алифатические и ароматические галогенопроизводные Альдегиды, кетоны, кислоты, галогенопроизводные, сложные и простые эфиры, растворы веществ, изменяющиеся под влиянием кислых или основных осушителей

ства одинаково эффективны. Это обстоятельство всегда необходимо учитывать при их выборе. В табл. 1 приведены сведения о применимости тех или иных осушающих веществ при сушке различных классов органических соединений.

Наиболее эффективными осушающими веществами являются фосфорный ангидрид, натрий, едкий натр и едкое кали, серная кислота.

Жидкость, которую нужно подвергнуть сушке, наливают в плоскодонную колбу или бутыл и добавляют осушающее вещество. Если в процессе сушки не выделяются газообразные вещества, то горло сосуда закрывают пробкой, в противном случае — пробкой, в которую

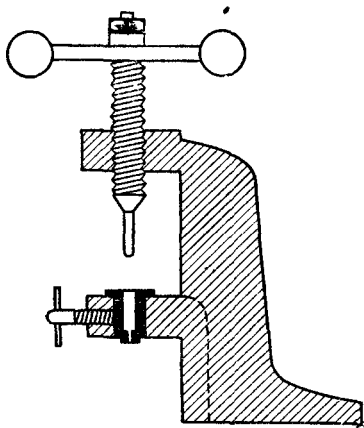


Рис. 52. Пресс для натрия

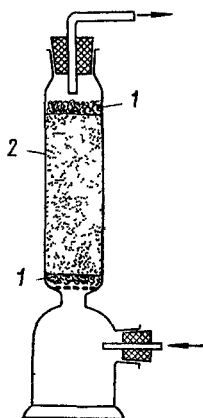


Рис. 53. Колонка с осушающим веществом:

1 — стеклянная вата;
2 — адсорбент

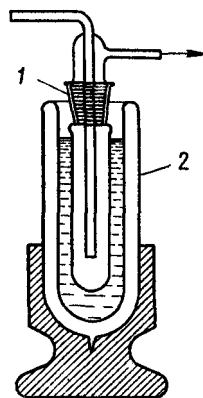


Рис. 54. Холодильная ловушка:

1 — ловушка; 2 — сосуд Дьюара

вставлена хлоркальциевая трубка. Время от времени сосуд встряхивают. Сушка продолжается от нескольких часов до нескольких дней. В некоторых случаях для ускорения сушки осушаемую жидкость нагревают с осушающим веществом в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником. Разумеется, при этом не должно идти никаких побочных реакций. После окончания сушки жидкость фильтруют или сливают декантацией и подвергают разгонке.

При сушке металлическим натрием его выдавливают в виде проволоки из специального пресса (рис. 52) прямо в сосуд с осушаемой жидкостью. Перед тем как заложить в пресс кусок металлического натрия, имеющуюся на его поверхности корку срезают ножом (работать в защитных очках!). После окончания работы пресс промывают спиртом, а затем водой.

Жидкости, дающие с водой азеотропные смеси (см. стр. 25), могут быть осушены путем перегонки. Так, например, при перегонке бензола, содержащего небольшое количество воды, вначале отгоняется

азеотропная смесь (29,6% воды и 70,4% бензола), кипящая при 69,3° С, и лишь после полного удаления воды происходит отгонка бензола (т. кип. 80,3° С). Таким способом можно осушить гомологи бензола, четыреххлористый углерод, бензин и т. д.

Сушка газов. Газообразные вещества, привозимые в баллонах или получаемые непосредственно в лаборатории, содержат пары воды и других летучих жидкостей.

Для осушки газов удобно использовать серную кислоту, если она не вступает с ними в реакцию. Из твердых осушителей применяется фосфорный ангидрид (для кислых и нейтральных газов) и натронная известь (для основных и нейтральных газов). О склянках для промывания газов жидкостями было сказано выше (см. стр. 14). Твердые осушающие вещества помещают в колонку (рис. 53) или склянку (см. рис. 13). Чтобы твердый осушитель, например фосфорный ангидрид, в колонке не слеживался, его смешивают с асбестовым волокном, стеклянной ватой или пемзой.

Из низкокипящих газов пары воды и других жидкостей можно удалить путем вымораживания в холодильной ловушке, изображенной на рис. 54. Такие ловушки включают в вакуумные линии, подключенные к масляным насосам.

Хроматография*

Хроматографический метод разделения и очистки органических веществ был открыт М. С. Цветом в 1903 г. и благодаря высокой эффективности в настоящее время широко применяется в органической химии.

Хроматографией называется физико-химический метод разделения смеси веществ, заключающийся в перемещении смеси потоком подвижной фазы вдоль слоя сорбента (неподвижная фаза). Вследствие различия коэффициентов распределения для отдельных компонентов смеси между подвижной и неподвижной фазами происходит селективное замедление движения компонентов, что приводит при достаточной длине слоя сорбента к образованию зон отдельных компонентов смеси.

По агрегатному состоянию подвижной фазы различают два вида хроматографии: жидкостную и газовую. В первом случае подвижной фазой является жидкость, во втором — газ.

По природе сорбента различают адсорбционную, распределительную (абсорбционную) и ионообменную хроматографии. В случае адсорбционной хроматографии сорбция происходит на поверхности твердого тела — адсорбента. В распределительной хроматографии компоненты адсорбируются жидкостью, нанесенной на твердый носитель. В ионообменной хроматографии сорбентами являются иониты — практически нерастворимые в воде и органических растворителях высокомолекулярные соединения, содержащие ионогенные группы, обладающие способностью к обмену ионами. Иониты разделяются на катиониты и аниониты. В катионитах ковалентно связанными являются анионные группы: $R_n(SO_3^-)_m$, $R_n(COO^-)_m$, а в анионитах — катион-

* Раздел написан Л. Н. Воробьевым.

ные: $R_n(NR_3^+)_m$. Поэтому катиониты способны обменивать катионы своих ионогенных групп на катионы растворенных солей или водородные ионы. Аниониты обменивают анионы своих ионогенных групп на анионы растворенных солей или кислот.

Таблица 2

Разновидности хроматографии

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	
	жидкость	газ
Адсорбент	Жидкостно-адсорбционная	Газо-адсорбционная
Жидкость	Распределительная	Газо-жидкостная
Ионообменная смола	Ионообменная	—

Наиболее распространена жидкостная хроматография в обоих вариантах — жидкостно-адсорбционная и распределительная.

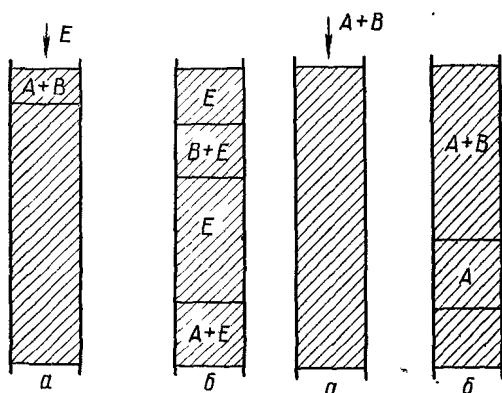


Рис. 55. Схема пропускной методики

Рис. 56. Схема фронтальной методики

С помощью жидкостной хроматографии решаются следующие задачи: препаративное разделение сложной смеси на компоненты, анализ смеси и идентификация отдельных компонентов, очистка продукта от примесей. В зависимости от характера задачи используются различные методики проведения хроматографического разделения. Здесь мы рассмотрим только две из них — пропускную и фронтальную.

Пропускная методика применяется при решении первых двух за-

дач. Предположим, что на верхнюю часть слоя сорбента нанесена смесь двух веществ А и В, причем А сорбируется слабее, чем В (рис. 55, а). При пропускании через слой сорбента потока растворителя (элюента) Е, который сорбируется гораздо слабее, чем оба компонента смеси, через некоторое время по слою сорбента начинают двигаться зоны А + Е и В + Е, отделенные друг от друга зоной элюента Е (рис. 55, б). В случае окрашенных веществ эти зоны хорошо видны. Зоны, содержащие отдельные компоненты, при пропускании достаточного количества элюента можно вымыть из слоя сорбента и, отогнав элюент, получить отдельные компоненты смеси.

Для очистки веществ от сильно сорбируемых примесей, в частности смол, применяют фронтальную методику, которая заключается в том, что смесь фильтруют через слой сорбента (рис. 56, а). Для наглядности опять рассмотрим случай смеси двух веществ А и В (В сорбируется сильнее А). В результате фильтрации фронт жидкости, движущейся через слой сорбента, будет состоять из чистого вещества А, и до тех пор, пока не будет исчерпана сорбционная емкость слоя сорбента, фильтрат будет содержать только вещество А (рис. 56, б).

Жидкостно-адсорбционная хроматография. В качестве сорбентов в адсорбционной хроматографии наиболее часто используют окись алюминия и силикагель. В зависимости от количества адсорбированной воды окись алюминия имеет различную адсорбционную активность. Чем больше воды содержится в окиси алюминия, тем меньше ее активность. Активность окиси алюминия определяется по шкале, предложенной Брокманом; высший номер активности по Брокману соответствует самой малой активности окиси алюминия.

Чтобы активность сорбента не изменялась, применяемые в качестве элюента растворители должны быть хорошо высушены. Обычно в качестве элюентов используют следующие растворители: пейтролейный эфир, четыреххлористый углерод, циклогексан, сероуглерод, эфир, ацетон, бензол, толуол, хлороформ, спирты, пиридин и органические кислоты. В этом ряду растворители расположены по мере возрастания их сорбируемости и каждый из них вытесняется из сорбента последующими. Успех разделения зависит от правильного выбора сорбента и элюента.

Распределительная хроматография. В качестве сорбентов в распределительной хроматографии применяются силикагель, целлюлоза, шамотная мука и т. д., на которые нанесена жидкая неподвижная фаза. В случае целлюлозы и силикагеля неподвижной фазой является, как правило, адсорбированная вода. Процесс распределительной хроматографии принципиально не отличается от многократной экстракции. Элюент и неподвижная фаза должны как можно меньше растворяться друг в друге.

ТЕХНИКА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Разделение на колонке. Разделение на колонке (рис. 57) применяется главным образом для препаративного разделения смесей. Для равномерного заполнения колонки сорбентом в колонку вначале наливают растворитель, который будет применяться в качестве элюента, и затем через воронку осторожно засыпают сорбент. Избыток растворителя выпускают через кран колонки. На верхнюю часть слоя сорбента наносят исследуемую смесь, как правило, в виде концентрированного раствора в элюенте. Обычно количество смеси составляет 0,1—1,0 % от веса сорбента в колонке. Затем через колонку пропускают элюент. Если сопротивление слоя сорбента небольшое, элюент проходит через колонку самотеком. При этом уровень элюента в колонке поддерживают автоматически, как это показано на рис. 57, а.

Если сопротивление столбика сорбента значительное, элюент про-

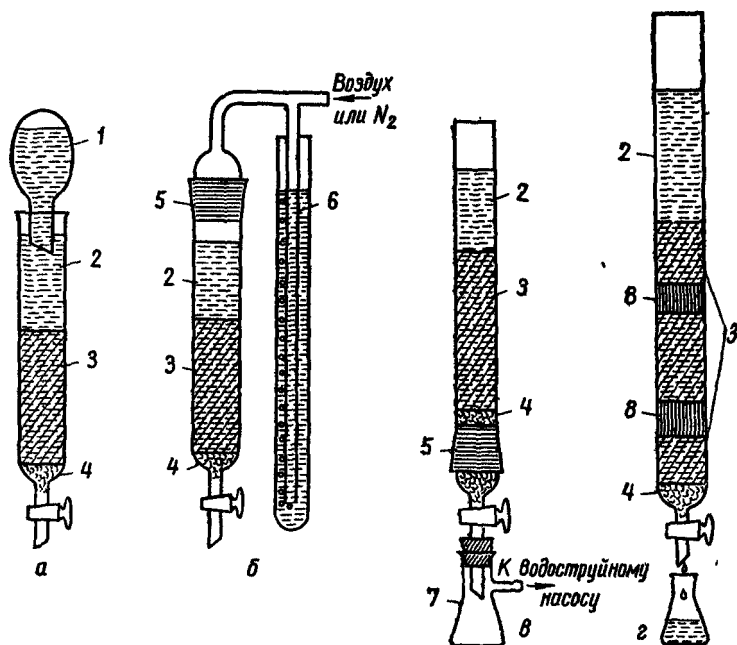


Рис. 57. Хроматографические колонки:

1 — колбочка для автоматической подачи элюента; 2 — элюент; 3 — столбик сорбента; 4 — стеклянная вата; 5 — шлиф; 6 — монолат; 7 — колба Бунзена; 8 — зона вещества

пускают через колонку под давлением (рис. 57, б) или же отсасывают из колонки с помощью водоструйного насоса (рис. 57, в).

В случае окрашенных веществ можно наблюдать передвижение и выход зон чистых компонентов из колонки (рис. 57, г). В этом случае отбирают фракции элюента, соответствующие зонам отдельных компонентов, и, отогнав элюент, получают чистое вещество.

Если зоны компонентов перемещаются по колонке очень медленно, то следует применять разборную колонку (см. рис. 57, в). В этом случае из колонки полностью отсасывают элюент; колонку разбирают, осторожно вытаскивают столбик сорбента и разрезают его на части, соответствующие зонам чистых компонентов, затем из этих частей подходящим растворителем экстрагируют адсорбированные вещества.

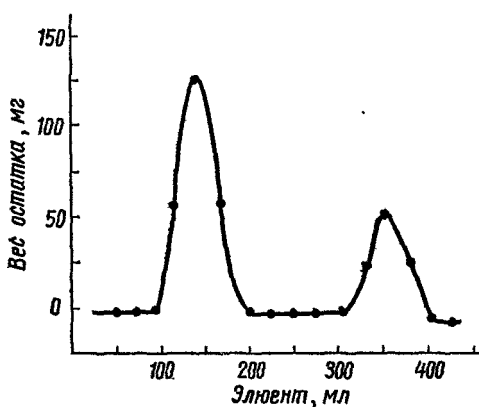


Рис. 58. Пример выходной кривой

Если разделению подвер-

галась смесь неокрашенных веществ, то поступают следующим образом: отбирают равные по объему (или по весу) фракции элюента, из каждой фракции отгоняют растворитель и строят выходную кривую, характеризующую содержание остатка в каждой фракции (рис. 58). Для определения содержания вещества в полученных фракциях применяют и другие методы анализа, например измерение показателя преломления вытекающего из колонки элюента.

Бумажная хроматография. Этот вариант распределительной хроматографии чрезвычайно широко применяется для аналитических

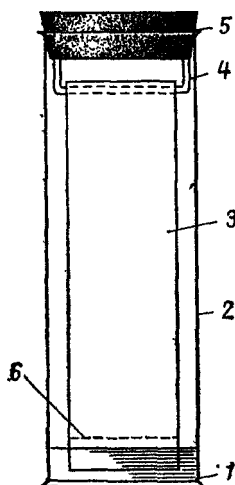


Рис. 59. Прибор для восходящей бумажной хроматографии:

1 — элюент; 2 — цилиндр; 3 — полоска бумаги; 4 — держатель бумаги; 5 — пробка; 6 — линия старта

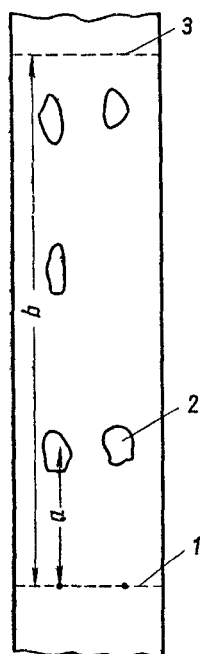


Рис. 60. Бумажная хроматограмма:

1 — линия старта, 2 — зона вещества (пятно); 3 — фронт

целей. Для бумажной хроматографии используют специальные сорта фильтровальной бумаги.

В этом случае неподвижной фазой является вода, адсорбированная бумагой, или органическая жидкость, которой бумага пропитана. Иногда бумагу модифицируют, например обрабатывают уксусным ангидридом. При этом гидроксильные группы целлюлозы превращаются в сложноэфирные, что приводит к изменению сорбционных свойств бумаги.

Поток элюента может перемещаться вверх по полоске бумаги благодаря капиллярным силам (восходящая хроматография) или вниз

самотеком (нисходящая хроматография). Прибор для восходящей хроматографии изображен на рис. 59.

Зоны отдельных компонентов проявляются в виде пятен (рис. 60).

При работе с неокрашенными веществами приходится «проявлять» хроматограмму обработкой соответствующим реактивом, дающим цветную реакцию с компонентами смеси. В случае люминесцирующих веществ зоны можно наблюдать, освещая хроматограмму ультрафиолетовым светом.

Положение пятна каждого компонента характеризуется *фактором замедления* R_f , величина которого зависит от методики разделения, элюента и природы вещества. Фактор замедления рассчитывается по формуле

$$R_f = \frac{a}{b},$$

где a — расстояние от линии нанесения вещества (линия старта) до центра пятна, обнаруженного на хроматограмме; b — расстояние от линии старта до линии фронта элюента.

Величина R_f , как правило, хорошо воспроизводится. Значения R_f приводятся в литературе для характеристики веществ.

Бумажная хроматография может быть использована и для препаративных целей. Однако этот метод выделения веществ из смеси трудоемок и малопроизводителен.

Тонкослойная хроматография. В последнее время широкое применение получила хроматография в тонких слоях сорбента — *тонкослойная хроматография*. Различие в гидродинамическом режиме процесса тонкослойной хроматографии по сравнению с колоночной и бумажной хроматографией приводит к значительному уменьшению размывания зон отдельных компонентов разделяемой смеси, что обуславливает значительно большую эффективность разделения. Тонкослойная хроматография является простым и быстрым методом разделения и идентификации очень малых количеств органических соединений.

В качестве сорбентов в тонкослойной хроматографии чаще всего применяются окись алюминия и силикагель. Активность окиси алюминия в тонком слое может быть определена на основании значений R_f стандартных красителей. Добавляя соответствующее количество воды к имеющейся окиси алюминия, можно получить адсорбент нужной активности.

Размер зерен силикагеля и окиси алюминия, применяемых в тонкослойной хроматографии, обычно колеблется в пределах от 5 до 50 мкм.

В тонкослойной хроматографии используется два типа слоев, получивших название незакрепленный и закрепленный, которые наносятся на стеклянную пластинку или какую-либо другую подложку.

Для приготовления хроматографической пластинки с незакрепленным слоем существуют специальные приборы, например прибор Шталя, которые позволяют быстро наносить слой сорбента заданной толщины. Применяются и более простые приспособления — коробки различной конструкции, с постоянной шириной щели. При отсутствии

особых приспособлений адсорбент насыпают на стеклянную пластинку и с помощью валика, имеющего на концах утолщения в 0,3—0,5 мм, формируют слой сорбента. Размер утолщений на валике определяет толщину слоя.

Следует иметь в виду, что незакрепленный слой легко повреждается. Пластинки с незакрепленным слоем адсорбента хранят в горизонтальном положении.

При приготовлении хроматографической пластинки с закрепленным слоем адсорбент смешивают с каким-либо вяжущим веществом, чаще всего с гипсом или крахмалом. При этом количество вяжущего вещества обычно составляет около 5% от веса сорбента. Из смеси сорбента с вяжущим веществом готовят суспензию в воде, смеси хлороформа и метанола или в другой жидкости, и поливают этой суспензией пластинку, находящуюся в строго горизонтальном положении. Постепенно суспензия затвердевает и образуется закрепленный слой сорбента.

Пластинка с закрепленным слоем сорбента может быть приготовлена и другим способом: в суспензию сорбента и вяжущего вещества в смеси хлороформа и метанола вертикально погружают стеклянную пластинку, медленно и плавно ее вынимают и держат в горизонтальном положении, пока не образуется закрепленный слой.

Чтобы нанести на хроматографическую пластинку исследуемый продукт, его растворяют и полученный раствор набирают в капиллярную трубку. Осторожным прикосновением капиллярной трубки к сорбенту раствор наносят на хроматографическую пластинку. При этом не должно нарушаться равномерное распределение сорбента на пластинке. На одну хроматографическую пластинку можно нанести несколько проб при условии, что расстояние между ними будет не менее 2 см. Содержание веществ в пробе должно находиться в пределах от 0,5 до 50 мкг. При «перегрузке» хроматограммы получается искажение результата.

После нанесения на слой сорбента исследуемого вещества или смеси веществ пластинку помещают в камеру с элюентом, причем стартовая линия не должна соприкасаться с элюентом, после чего камеру герметично закрывают. Пластинку с незакрепленным слоем располагают наклонно, угол ее наклона должен быть таким, чтобы сорбент не сползал с пластинки. Пластинки с закрепленным слоем могут находиться в почти вертикальном положении.

Выбор элюента определяется природой хроматографируемого вещества и характером сорбента. По увеличению элюирующей способности растворители могут быть расположены в следующий ряд: *n*-гексан; гептан; циклогексан; четыреххлористый углерод; бензол; хлороформ; диэтиловый эфир; этилацетат; пиридин; ацетон; этанол; метанол; вода.

Если вещество обладает слабым сродством к сорбентам, то в этом случае используют наиболее активный сорбент и наиболее слабый элюент. При хроматографировании хорошо адсорбирующихся веществ применяются мало активные сорбенты и сильные элюенты. Классы органических соединений по увеличению их способности к адсорбции могут быть расположены в следующий ряд: алканы; алкены; алка-

диены; ароматические углеводороды; простые эфиры; сложные эфиры; кетоны; амины; амиды; спирты одноатомные; спирты двухатомные; кислоты.

Как и в бумажной хроматографии, положение пятна на тонкослойной хроматограмме характеризуется фактором замедления R_f . Бесцветные вещества на хроматограмме с закрепленным слоем могут быть обнаружены при опрыскивании хроматограммы растворами реагентов, образующих с исследуемыми веществами окрашенные продукты. Для этой цели может быть использована концентрированная серная кислота, под влиянием которой на хроматограмме в местах нахождения органических веществ образуются темные пятна. Применять опрыскивание для проявления хроматограмм с незакрепленным слоем нельзя.

Для проявления парами йода хроматографическую пластинку на 10—15 мин помещают в эксикатор с йодом. Затем пластинку вынимают, йод улетучивается и в тех местах, где находилось органическое вещество, появляются окрашенные пятна.

Если исследуемое вещество поглощает в УФ-области, то для приготовления хроматографических пластинок используют адсорбент, содержащий флуоресцирующее вещество. Хроматограммы, полученные на таких пластинках, рассматривают в УФ-свете.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КОНСТАНТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Определение температуры плавления в капилляре. Определение температуры плавления нагреванием вещества в капилляре весьма удобно, так как при этом расходуетс^я лишь несколько миллиграммов вещества. Капилляр для определения температуры плавления вытягивают из чистой и сухой стеклянной трубки диаметром 10—12 мм. Капилляр должен быть тонкостенным с внутренним диаметром 0,8—1,0 мм и запаян с одного конца. Открытым концом капилляра набирают немного тщательно высушенного и тонко измельченного вещества. Чтобы сместить его на дно капилляра и утрамбовать, капилляр бросают несколько раз через вертикально стоящую на столе трубку диаметром около 10 мм и длиной 50—60 см. Плотный слой вещества в капилляре должен быть высотой около 2 мм.

Для определения температуры плавления удобно применять прибор, изображенный на рис. 61, а, наполненный силиконовым маслом, дибутилфталатом, серной кислотой или глицерином. Для укрепления термометра используют пробку с вырезом. Следует иметь в виду, что прибор, содержащий серную кислоту, можно нагревать не более чем до 250° С.

Распространение получили также приборы с двойными стенками. Один из приборов такого типа изображен на рис. 61, б. В таких приборах капилляр прикрепляется к термометру с помощью резинового кольца. Нижняя часть капилляра, наполненная веществом, должна прилегать к середине шарика термометра. Так как при определении температуры плавления термометр не полностью погружен

в нагреваемую жидкость, показания его нуждаются в исправлении. Поправка на выступающий столбик ртути термометра вычисляется по формуле

$$\Delta t = Kh(t_1 - t_2),$$

где K — коэффициент, зависящий от сорта стекла и типа термометра, h — высота выступающего столбика ртути, отсчитанная в градусах, т. е. длина столбика ртути, не нагреваемого до температуры нагрева шарика ртути; t_1 — показание термометра; t_2 — температура окружающей среды, измеренная на середине выступающего столбика другим термометром (рис. 61, б).

Значение K для нормального стекла равно: 0,000158 от 0 до 150° С; 0,000159 при 200° С; 0,000161 при 250° С; 0,000164 при 300° С.

Определение температуры плавления веществ, плавящихся при температуре выше 250° С, можно вести в приборе с двойными стенками, не содержащем жидкости, или в приборе, наполненном смесью из 6 частей серной кислоты и 4 частей безводного сульфата калия. У этой смеси температура плавления 100° С и она выдерживает нагревание до 350° С.

Кроме того, температуру плавления в капиллярах можно определять на специальных металлических блоках, которые изготавливаются преимущественно из меди.

При определении температуры плавления сначала нагревание ведут со скоростью от 4 до 6° в минуту, а уже при температурах, близких к температуре плавления, — со скоростью от 1 до 2° в минуту. (Определять температуру плавления необходимо в защитных очках или защитной маске.)

Определяя температуру плавления, следует фиксировать температурный интервал от появления жидкой фазы до полного расплавления вещества в капилляре. Этот интервал и характеризует темпе-

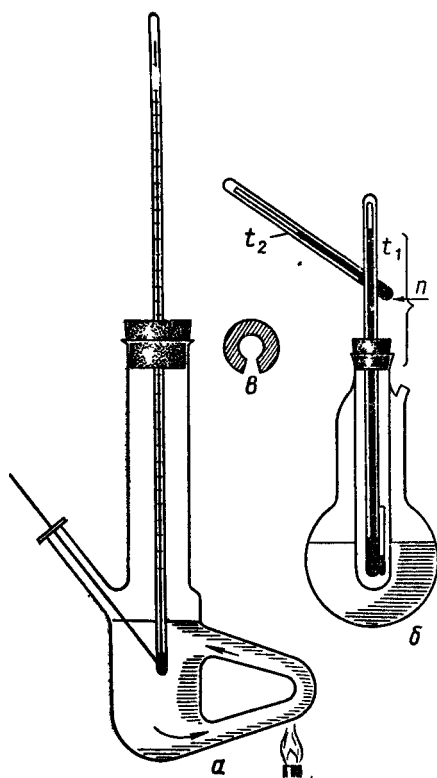


Рис. 61. Приборы для определения температуры плавления (а, б) и сечение пробки для термометра (в)

ратуру плавления веществ. Для чистых веществ такой интервал обычно не превышает $0,5^\circ$. Наличие в веществе примесей обуславливает понижение температуры плавления и увеличивает ее интервал. Четкая температура плавления, как правило, является признаком чистоты вещества.

Многие органические соединения плавятся с разложением, которое сопровождается их потемнением и выделением газообразных продуктов. Обычно точка разложения является нечеткой, и значение ее зависит от скорости нагревания прибора. Поэтому температура разложения не всегда может быть в точности воспроизведена. Некоторые органические вещества не имеют характерной точки перехода из твердого состояния в жидкое и при сильном нагревании обугливаются.

Смеси разных веществ, как правило, плавятся при более низкой температуре, чем сами индивидуальные вещества. Чтобы установить, являются вещества с близкими температурами плавления одинаковыми или разными, определяют температуру плавления смеси этих веществ. Такая смесь называется *смешанной пробой*. Если температура плавления смешанной пробы ниже температуры плавления веществ, взятых для ее приготовления, то, следовательно, мы имеем дело с разными веществами. Наоборот, отсутствие депрессии температуры плавления у смешанной пробы считается доказательством идентичности взятых веществ.

Определение показателя преломления. Показатель преломления относится к числу весьма важных физических констант, характерных для данного вещества. Величина его изменяется с изменением температуры и длины волны света, при которых проводится определение. Как правило, значение показателя преломления находят при длине волны, соответствующей длине волны желтой линии натрия $D(\lambda = 5893 \text{ \AA})$. Символ n_D^{20} показывает, что показатель преломления был определен для линии D при 20°C . Для жидких органических веществ показатель преломления изменяется в пределах от 1,3 до 1,8.

Измерение показателя преломления жидкостей может производиться, например, на универсальном лабораторном рефрактометре марки РЛУ.

Определение показателя преломления производится для идентификации веществ (главным образом жидких), для установления их чистоты, для определения концентрации растворов. Значение показателя преломления используется для нахождения величины молекулярной рефракции MR_D , являющейся важной характеристикой вещества:

$$MR_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

где M — молекулярный вес; d — плотность.

Определение плотности жидкости с помощью пикнометра Оствальда. Пикнометр Оствальда (рис. 62) является наиболее удобным прибором для определения плотности жидкости.

Пикнометр состоит из трех частей, которые обычно называют «носик», «шарик» и «хвостик». Носик и хвостик представляют собой ка-

пиллярные трубки с внутренним диаметром 0,3—0,5 мм. На хвостике имеется метка, которая, как правило, сделана в виде перетяжки.

Для заполнения пикнометра жидкостью поступают следующим образом: хвостик пикнометра присоединяют к груше или к водоструйному насосу и через носик осторожно всасывают исследуемую жидкость, набирая ее столько, чтобы мениск жидкости в хвостике оказался дальше метки. Затем пикнометр термостатируют при нужной температуре и, прикасаясь к носику кусочком фильтровальной бумаги, устанавливают мениск жидкости в хвостике на метке. Пикнометр взвешивают и вычисляют вес жидкости.

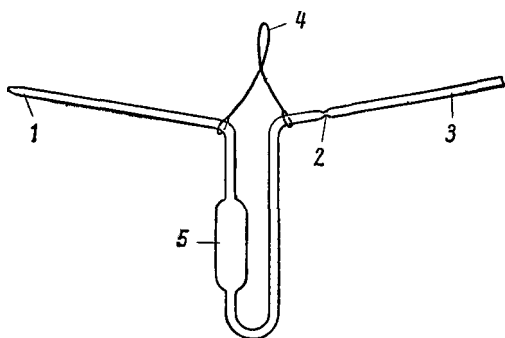


Рис. 62 Пикнометр Оствальда*

1 — носик, 2 — метка, 3 — хвостик, 4 — проволочная петля, 5 — шарик

Плотность определяют по формуле

$$d = \frac{P - P_n}{B},$$

где P — вес пикнометра с исследуемой жидкостью; P_n — вес пустого пикнометра; B — водное число пикнометра.

Водное число пикнометра представляет собой его объем и численно равно весу воды в заполненном до метки пикнометре при 4°C и при плотности воды $1,0 \text{ г/см}^3$. Для очень точных измерений учитывают вес воздуха в пустом пикнометре.

4. ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ И ИХ ОЧИСТКА

Органические растворители используются в лабораториях органической химии очень широко. Они необходимы при проведении синтезов, при очистке продуктов реакции и при изучении физических свойств веществ. В зависимости от назначения растворителя требования к его чистоте различны.

Органические растворители могут являться индивидуальными веществами или смесью веществ (бензин, петролейный эфир и др.). Растворители без примеси воды называются абсолютными (абсолютный спирт, абсолютный эфир).

Все растворители характеризуются физическими константами (температура кипения, интервал температур, в котором перегоняется растворитель, плотность, показатель преломления и т. д.). Знание этих констант необходимо для оценки пригодности растворителя в том или ином случае.

Ниже рассматриваются способы очистки и абсолютирования некоторых растворителей.

Эфир диэтиловый (эфир, серный эфир) (т. кип. $34,6^{\circ}\text{C}$; d_4^{15} 0,7193; n_D^{20} 1,3527). Широко применяется для экстрагирования органических веществ, при проведении элементарноорганических синтезов. Азеотропная смесь с водой кипит при $34,15^{\circ}\text{C}$ и содержит 1,26% воды. Кроме воды,

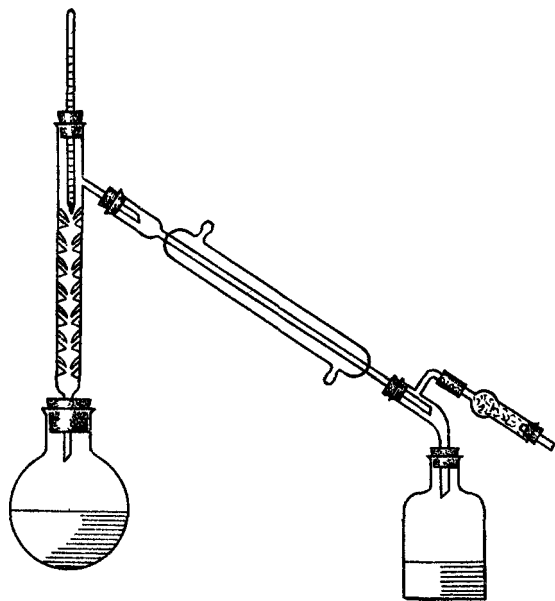


Рис. 63. Прибор для перегонки обезвоженных растворителей

поступающий в продажу эфир может содержать спирт, ацетальдегид и, в зависимости от длительности хранения и тщательности упаковки, большее или меньшее количество перекисей. Для обнаружения перекисей несколько миллилитров эфира встряхивают с равным по объему количеством 2%-ного раствора иодистого калия, подкисленного разбавленной соляной кислотой. При наличии перекисей эфирный слой окрашивается в бурый цвет, а добавление крахмала приводит к появлению синего окрашивания.

Перед перегонкой эфира содержащиеся в

нем перекисные соединения необходимо разрушить, так как в конце перегонки, особенно при попытке отогнать эфир до суха, перекиси могут взорваться. Для разложения перекисей эфир встряхивают в делительной воронке со свежеприготовленным 5%-ным раствором железного купороса, подкисленного небольшим количеством серной кислоты. Для очистки 1 л эфира берут примерно 100—120 мл раствора.

Для получения абсолютного эфира не содержащий перекисей эфир многократно встряхивают с концентрированным раствором хлористого кальция (200 мл на 1 л эфира). Промытый эфир переливают в темную склянку, в которую насыпают безводный хлористый кальций. Количество хлористого кальция обычно составляет 10% от веса абсолютируемого эфира. Затем склянку закрывают корковой пробкой. Через 1—2 дня эфир фильтруют в сухую склянку, в которой эфир сушат тонко нарезанным натрием или натриевой проволокой (0,5—1% от веса эфира). Склянка должна быть закрыта корковой пробкой

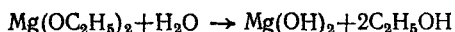
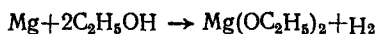
с хлоркальциевой трубкой. Высушенный над натрием эфир перегоняют в присутствии нескольких кусочков свеженарезанного натрия. При этом приемник должен быть защищен от влаги (рис. 63). Полученный абсолютный эфир хранят над небольшим количеством натрия в темных склянках с хлоркальциевой трубкой.

Эфир очень легко воспламеняется. Его пары тяжелее воздуха и образуют с ним взрывоопасные смеси. При работе с эфиром, во избежание несчастных случаев, необходимо строго соблюдать правила техники безопасности.

Этиловый спирт (т. кип. $78,33^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20} = 0,789$; $n_D^{20} = 1,3616$). Этиловый спирт широко используется в виде ректификата, который представляет собой азеотропную смесь, содержащую 95,6% этанола и 4,4% воды. Температура кипения этой смеси $78,17^{\circ}\text{C}$.

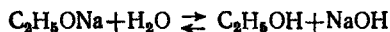
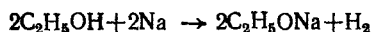
Абсолютный спирт (99,5%-ный) получают перегонкой ректификата с бензолом. При этом отгоняется азеотропная смесь, которая кипит при $64,85^{\circ}\text{C}$ и содержит 18,5% спирта, 74,1% бензола и 7,4% воды. Обезвоживание ректификата можно производить кипячением его с окисью кальция. На 1 л 95,6%-ного спирта берут 250 г технической окиси кальция, предварительно 1—2 ч прокаленной в электрической печи. Смесь кипятят 6 ч в колбе с обратным холодильником. Затем обратный холодильник заменяют дефлегматором с присоединенным к нему нисходящим холодильником и перегоняют спирт в приемник, защищенный от влаги. При этом получается 99,5%-ный спирт. Перегонку спирта производят на водяной бане. Содержание воды в спирте определяют по плотности, пользуясь соответствующими таблицами.

Дальнейшее обезвоживание спирта можно производить, например, с помощью магния, действие которого обусловлено следующими превращениями:

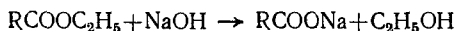


В колбу с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, помещают 5 г магниевой стружки, приливают 75—100 мл 99—99,5%-ного спирта и прибавляют 0,5 г иода. Смесь нагревают до начала экзотермической реакции. После прекращения кипения колбу вновь начинают нагревать и нагревают до тех пор, пока весь магний не растворится. Затем прибавляют еще 900 мл абсолютного спирта, кипятят 30 мин и перегоняют, тщательно предохраняя дистиллят от влаги воздуха. Первые 20—25 мл дистиллята следует отбросить. Этим методом можно получить 99,95%-ный спирт. Такой спирт очень гигроскопичен.

Удаление остатков воды удобно производить натрием в присутствии легко омыляющихся этиловых эфиров, имеющих сравнительно высокую температуру кипения. Реакция между водой и этилатом натрия, образующимся при взаимодействии спирта с натрием, обратима:



Сдвиг равновесия вправо достигается в результате исчезновения едкого натра, благодаря взаимодействию последнего со сложным эфиром:



В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 1 л 99,5%-ного спирта и вносят 7 г (1—3 куска) очищенного от окисной корки натрия. После того как натрий растворится, прибавляют 27,5 г диэтилфталата и кипятят реакционную смесь в течение 2 ч. Затем спирт отгоняют на водяной бане, тщательно предохраняя дистиллят от влаги. Первые 20—25 мл дистиллята отбрасывают. Полученный спирт содержит не более 0,05% воды. Температура кипения его 78,3° С.

Этиловый спирт легко воспламеняется. Пары спирта образуют с воздухом взрывоопасные смеси. Поэтому работа с ним требует соблюдения соответствующих мер предосторожности.

Метиловый спирт (т. кип. 64,7° С; $n_D^{20} = 1,3286$). Содержание ацетона и воды в метиловом спирте может достигать соответственно 0,1% и 1%. Для очистки метилового спирта перегоняют с дефлегматором, собирая фракцию, кипящую при 64° С. Удаление следов воды достигается кипячением метилового спирта с магнием (см. получение абсолютного спирта).

Метиловый спирт весьма ядовит и огнеопасен. Отравление наступает при вдыхании паров метилового спирта, при всасывании его через кожу и особенно при приеме внутрь. Небольшие количества метилового спирта (10—15 г), принятые внутрь, вызывают тяжелые отравления, ведущие к слепоте и даже смерти. Поэтому все работы с применением метилового спирта должны вестись в полном соответствии со специальной инструкцией, имеющейся в каждой химической лаборатории.

Бензол (т. кип. 80,1° С; т. пл. 5,5° С; $n_D^{20} = 1,5010$). Бензол при 20° С растворяет 0,06% воды. Содержание тиофена в бензоле может достигать 0,15%. Для очистки бензола от тиофена используют концентрированную серную кислоту.

Бензол образует с водой азеотропную смесь, которая кипит при 69,25° С и содержит 91,17% бензола. Это обстоятельство используется для обезвоживания бензола. При перегонке бензола, после того как собрано примерно 10% дистиллята, в приемник начинает поступать бензол, который можно считать безводным. Для обезвоживания бензола используется также натрий.

Бензол является сильным ядом. Вдыхание паров бензола может вызвать сильное отравление и даже со смертельным исходом. При попадании на кожу бензол всасывается и также вызывает отравление. Бензол

огнеопасен и пары его образуют с воздухом взрывоопасную смесь.

Хлороформ (т. кип. $61,2^{\circ}\text{C}$; $d_4^{15} = 1,4985$; $n_D^{20} = 1,4455$). Азеотропная смесь хлороформа с водой (3,5%) и этиловым спиртом (4%) кипит при $55,5^{\circ}\text{C}$. Хлороформ, поступающий в продажу, содержит этиловый спирт для связывания фосгена, образующегося при фотохимическом разложении хлороформа.

Для очистки хлороформ встраивают с концентрированной серной кислотой, промывают водой, сушат хлористым кальцием и перегоняют. На 100 мл хлороформа берут 5 мл концентрированной серной кислоты.

Пары хлороформа действуют наркотически. При соприкосновении хлороформа с натрием может произойти взрыв.

Четыреххлористый углерод (т. кип. $76,8^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20} = 1,4603$). Азеотропная смесь с водой (4,1%) кипит при 66°C . Тройная азеотропная смесь с водой (4,3%) и этиловым спиртом (9,7%) кипит при $61,8^{\circ}\text{C}$.

Для очистки четыреххлористого углерода в большинстве случаев достаточно его перегнать.

Четыреххлористый углерод токсичен. Он вызывает головные боли, потерю сознания, судороги. При соприкосновении четыреххлористого углерода с натрием может произойти взрыв. Четыреххлористый углерод не воспламеняется.

5. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ И ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ

1. При работе в лаборатории органической химии всегда нужно помнить, что органические соединения в той или иной мере ядовиты и многие из них огнеопасны и взрывоопасны. Поэтому в процессе работы необходимо соблюдать чистоту, аккуратность, быть внимательным, стремиться к тому, чтобы вещества не попадали на кожу, не трогать руками лицо и глаза, не принимать пищи во время работы, после работы и перед едой тщательно мыть руки.

Одному работать в лаборатории категорически запрещается.

2. Нельзя производить какие бы то ни было опыты в загрязненной посуде. Посуду следует мыть сейчас же после окончания опыта.

3. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус. Нюхать вещества можно лишь осторожно, не вдыхая полной грудью, не наклоняясь над сосудом, а направляя к себе пары или газ движением руки.

4. На всех банках, склянках и на любой другой посуде, в которой хранятся вещества, должно быть указано название последних.

5. Нельзя наклоняться над сосудом, в котором что-либо кипит или в который наливается какая-нибудь жидкость (особенно едкая),

так как брызги могут попасть в глаза. При работах, производимых с использованием вакуума или повышенного давления, при переливании кислот или растворов щелочей, при щелочном плавлении, при реакциях, сопровождающихся бурным вскипанием или взрывом, необходимо надевать предохранительные очки из толстого стекла или защитный щиток из органического стекла. Однако лучше всего такие операции проводить в вытяжном шкафу, закрыв дверцы шкафа так, чтобы лицо было защищено от всевозможных брызг или осколков в случае взрыва.

6. При работах с металлическим натрием необходимо следить, чтобы на столе не оказалось даже самых незначительных количеств воды, чтобы вблизи не было брызгающих шлангов от холодильников, открытых водопроводных кранов. Резать натрий можно только на сухой белой бумаге, надев очки и не прикасаясь к натрию незащищенными руками. По окончании работы необходимо тщательно собрать все остатки непрореагировавшего натрия в банку с керосином и сдать препаратору. Перед мытьем посуды, в которой производилась работа с натрием, тщательно проверяют, не осталось ли в ней хоть самое незначительное количество металлического натрия.

Мелкие остатки непрореагировавшего натрия в реакционных сосудах уничтожают, растворяя их в спирте.

7. При работе с бромом следует помнить, что это очень ядовитое вещество, сильно действующее на слизистые оболочки и дающее трудно заживающие ожоги. Все работы с бромом проводят в вытяжном шкафу, предварительно проверив действие вентиляции.

При переливании брома необходимо надевать резиновые перчатки, а также беречь глаза от паров брома.

Из препаратурской бром получают только в толстостенной посуде со стеклянной пробкой. Переливание брома в капельную воронку производят под тягой, пользуясь при этом обыкновенной воронкой, причем необходимо предварительно проверить действие крана капельной воронки и смазать его.

В случае ожога бромом обожженное место продолжительное время обрабатывают спиртом, затем направляют пострадавшего в медицинский пункт.

8. С хлором, бромом, двуокисью серы, окислами азота, сероводородом, фосгеном и всеми другими веществами, пары которых ядовиты или дурно пахнут, необходимо работать в вытяжном шкафу, проверив предварительно, хорошо ли он действует.

Все дверцы шкафа по возможности должны быть закрыты так, чтобы внизу оставалась небольшая щель. При этом воздух из помещения удаляется с большей скоростью и вредные пары из шкафа не попадают в помещение.

В каждой лаборатории должно быть несколько противогазов на случай аварии, сопровождающейся выделением ядовитых газов.

9. Большие бутылки с концентрированными кислотами, щелочами и аммиаком нужно держать в корзинах или в деревянной обрешетке.

При переносе или переливании этих веществ из больших бутылей в меньшие сосуды через сифон и воронку необходимо пользоваться

защитными очками, резиновыми перчатками, фартуком и сапогами.

Если нужно смешать две жидкости, то жидкость с большей плотностью приливают при перемешивании к жидкости с меньшей плотностью.

При разбавлении концентрированной серной кислоты, при смешивании концентрированной серной и азотной кислот и вообще, если смешивание веществ сопровождается выделением тепла, можно пользоваться только тонкостенной химической посудой из стекла или фарфоровой посудой.

Не нейтрализованные едкие отработанные жидкости категорически запрещается выливать в раковину. Их надо предварительно нейтрализовать или сливать в специальные бутылки.

Категорически запрещается выливать в канализацию также отходы различных горючих органических растворителей, в том числе и смешивающихся с водой. Все эти отходы нужно сливать в специальные бутылки.

10. При перегонке органических веществ, при отгонке растворителей и других работах, связанных с нагреванием при атмосферном давлении, не допускается работа в герметически закрытых сосудах. Внутреннее пространство любого прибора, не предназначенного для работы под давлением, во избежание взрыва, всегда должно иметь сообщение с атмосферой.

11. При работе с легковоспламеняющимися веществами, как, например, эфир, петролейный эфир, сероуглерод, бензол и т. д., не должно быть по соседству огня и включенных плиток. Нагревать их на открытом огне и плитках категорически запрещается. Нагревание можно производить на предварительно нагретой водяной бане в колбе, снабженной водяным холодильником.

Пары эфира тяжелее воздуха и стелются по столу, что может привести к пожару и взрыву при наличии открытого огня.

При перегонке эфира над металлическим натрием нельзя нагревать перегонную колбу с эфиром на водяной бане; перегонку следует вести на песчаной бане, нагретой не выше 50—60° С.

При перегонке старых запасов эфира, во избежание взрыва, из них предварительно надо удалить перекисные соединения, например, взбалтыванием с раствором железного купороса.

Нельзя отгонять эфир из перегонной колбы досуха и собирать большие количества отогнанного эфира в один приемник (не более 300—400 мл).

Хранить эфир (особенно абсолютный) можно только в толстостенных бутылках, лучше из темного стекла, закрытых корковой пробкой с хлоркальциевой трубкой.

12. Независимо от характера работы не следует держать без надобности на столах зажженные горелки.

Во всех лабораториях всегда должны быть ящики с песком, огнетушители и противопожарные одеяла.

В случае возникновения пожара надо прежде всего погасить горелки, выключить газ и плитки, унести находящиеся поблизости

горючие вещества, а затем тушить пламя углекислотным огнетушителем, песком или используя противопожарное одеяло.

Не следует заливать пламя водой, так как это во многих случаях приводит лишь к расширению очага пожара.

Если на ком-то загорелось платье, то нужно набросить на него противопожарное одеяло, пальто, пиджак и ни в коем случае не давать пострадавшему бежать, так как это только усиливает пламя. Если пожар возник в вытяжном шкафу, следует немедленно закрыть шибер вентиляционного канала, так как пожар может распространиться по вентиляционному каналу.

13. При проведении вакуум-перегонки нужно надеть защитные очки или защитный щиток из органического стекла. Всякую перегонку лучше всего проводить в вытяжном шкафу.

При отсасывании воздуха из вакуум-эксикатора последний нужно обернуть полотенцем или накрыть матерчатым колпаком.

При проведении фильтрования под вакуумом колбу Бунзена объемом более одного литра также необходимо оборачивать полотенцем.

14. Особую осторожность следует соблюдать при работе с запаянными трубками, так как при этом часто происходят взрывы. Запаявают трубку, предварительно охладив ее содержимое в охлаждающей смеси. Нагревание трубок производят в специальной печи. Вскрывают трубки, не вынимая их из печи, после того, как печь остынет до комнатной температуры.

Прежде чем приступить к работе с автоклавами и баллонами со сжатыми и сжиженными газами, нужно ознакомиться с соответствующими специальными правилами.

15. При работе со стеклом и химической посудой необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранения осколками стекла.

Тонкостенную химическую посуду нагревают не на открытом огне, а на асбестовой сетке; причем необходимо следить, чтобы ни с одной стороны сосуда пламя горелки не выбивалось из-под сетки, так как в результате неравномерного нагревания сосуд может лопнуть.

Большие химические стаканы с жидкостями следует поднимать только двумя руками, поддерживая одной рукой дно.

При разламывании надрезанных стеклянных трубок их нужно растягивать, а не сгибать, чтобы избежать пореза рук.

Вставляя стеклянную трубку в резиновую пробку, трубку нужно держать как можно ближе к вставляемому концу и не проталкивать ее, а ввинчивать, смочив водой, вазелином или глицерином. Конец трубки необходимо предварительно оплавить.

16. Категорически запрещается оставлять действующие приборы без наблюдения.

Первая помощь при несчастных случаях. Нарушение правил техники безопасности приводит к несчастным случаям. При термических ожогах I степени (краснота, незначительная припухлость) обожженное место следует обтирать спиртом. При ожогах II и III степени — наложить стерильную повязку или закрыть обожженные участки

чистой тканью. Обожженную конечность следует освободить от тесной одежды, так как после ожога может развиваться отек. При значительных по площади ожогах пострадавшего следует уложить.

При попадании щелочи или кислоты на кожу обожженное место нужно промывать струей воды в течение 20—30 мин, а в случае сильных поражений промывание следует вести до 1,5—2 ч (вода не должна быть очень холодной). После тщательного промывания обожженных мест водой с пострадавшим поступают так же, как и в случае термических ожогов.

При попадании щелочи или кислоты в глаз нужно промывать его длительное время большим количеством воды, направляя не резкую струю прямо в глаз.

При ожогах фенолом пораженное место следует обрабатывать длительное время спиртом. При порезах и ссадинах края раны смазать иодом и наложить стерильную повязку.

Во всех случаях после оказания первой помощи пострадавший должен быть направлен в медпункт. .

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

I. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

Галогенированием называется процесс введения в молекулу органического соединения атомов галогенов с образованием связи углерод — галоген. Галогенированию подвергаются как углеводороды, так и различные их производные.

Многие реакции галогенирования органических соединений широко используются в промышленности. Галогенопроизводные применяются как растворители, инсектициды, исходные продукты для получения соединений других классов. Они находят широкое применение в лабораторной практике.

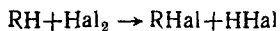
Методы введения галогена в органические соединения могут быть разделены на две группы:

а) *прямое галогенирование* — замещение водорода галогеном, при соединении галогеноводородов и галогенов к кратным связям.

б) *непрямое галогенирование* — замещение на галоген гидроксильной группы, кислорода в карбонильных соединениях и diaзогруппы в ароматических соединениях.

ПРЯМОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

Замещение водорода галогеном. Реакция протекает по уравнению



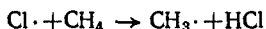
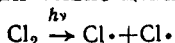
Для проведения прямого галогенирования могут применяться свободные галогены, смешанные галогены ($BrCl$), хлористый сульфур SO_2Cl_2 , трехфтористый кобальт CoF_3 , гипохлориты, гипобромиты, галогенамиды.

В зависимости от природы галогена галогенирование протекает по-разному.

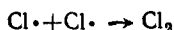
Фторирование элементарным фтором без растворителей приводит к взрыву. Даже при разбавлении фтора азотом или при ведении реакции в растворителях (полностью фторированные углеводороды) реакция протекает очень бурно. Поэтому для прямого фторирования чаще применяют вещества — генераторы фтора (трехфтористый кобальт и четырехфтористый свинец) или проводят электролиз HF в присутствии фторируемого соединения.

Хлорирование элементарным хлором — наиболее широко применяемая реакция прямого галогенирования. Хлорирование

метана протекает бурно и обычно ведет к образованию смеси моно- и полигалогенидов. Реакция ускоряется действием света, нагреванием, введением веществ, способных давать свободные радикалы. По своему механизму она является радикально-цепным процессом:



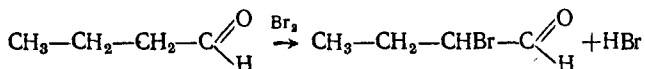
Обрыв цепной реакции наступает при соединении радикалов или атомов в молекулы:



При хлорировании гомологов метана легче всего замещение водорода происходит при третичном углеродном атоме, труднее при вторичном и всего труднее при первичном.

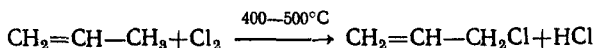
Б р о м и р о в а н и е протекает значительно медленнее, чем хлорирование. Иод с предельными углеводородами не реагирует.

Реакция прямого галогенирования соединений жирного ряда удобна в том случае, когда в молекуле имеется водородный атом, способный замещаться на галоген значительно легче, чем остальные. Наличие карбонильной группы облегчает замещение водорода на бром и хлор, поэтому альдегиды и кетоны легко галогенируются. Галоген замещает водород углеродного атома, находящегося в α -положении по отношению к карбонильной группе:



Медленнее идет замещение водорода в α -положении по отношению к карбоксильной группе. Для ускорения процесса применяют катализаторы, например фосфор, серу. Образованию монохлоруксусной кислоты сопутствует образование ди- и трихлоруксусной кислот.

Олефины обычно присоединяют галоген по двойной связи, но при высокой температуре происходит замещение водорода атомом галогена с сохранением двойной связи. Реакция протекает по радикальному механизму

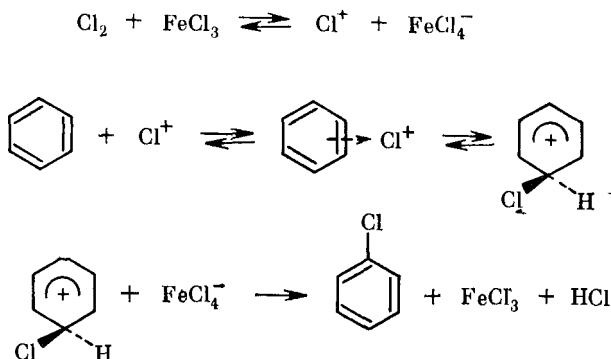


В промышленном масштабе широко проводится хлорирование бензола и толуола.

Фтор-, бром- и иодзамещенные ароматических соединений имеют меньшее значение. Фтор реагирует с ароматическими углеводородами очень энергично. При этом происходит не только замещение атомов водорода, но и присоединение фтора в результате разрыва связей C—C. Это приводит к образованию смеси полифторпроизводных предельных углеводородов.

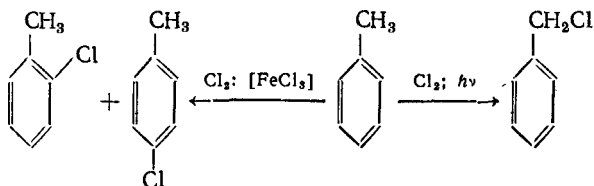
Хлорирование и бромирование ведут в присутствии катализаторов — треххлористого железа, треххлористого алюминия, трехфтористого бора и др. Хлорирование бензола протекает по ионному механизму и относится к числу реакций электрофильного замещения в бензольном ядре. Можно полагать, что катализатор способствует образованию хлор-катиона, который и является хлорирующим агентом.

При взаимодействии хлор-катиона с бензолом вначале образуется π -комплекс, который затем превращается в σ -комплекс. Из последнего в результате отщепления протона возникает хлорбензол:



Однако возможно, что в процессе хлорирования катион хлора не образуется, а взаимодействие хлорного железа с хлором приводит лишь к поляризации последнего.

При галогенировании ароматических углеводородов, имеющих боковые цепи, в зависимости от условий проведения реакции галоген может вступать или в ядро, или в боковую цепь:



На свету и при нагревании происходит галогенирование боковой цепи. Эта реакция носит радикально-цепной характер и аналогична галогенированию соединений жирного ряда.

В присутствии FeCl_3 замещение происходит в ядре и реакция носит ионный характер.

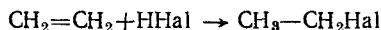
Прямое галогенирование простейших гетероциклических соединений, обладающих ароматическим характером, возможно, но практического значения не имеет. Фуран, пиррол, тиофен галогенируются легче бензола, а пиридин труднее. В результате прямого галогенирования получаются смеси различных продуктов замещения и побочные продукты.

Присоединение галогеноводородов к кратным связям. Галогеноводороды легко присоединяются к двойным связям. При этом образуются галогеноалкилы. Легче всего присоединяется иодистый водород; труднее всего — хлористый водород. Это связано с различием в величинах энергий связи $\text{H}-\text{Hal}$ (для HI 71,4 ккал; для HBr 87,3 ккал; для HCl 102,7 ккал).

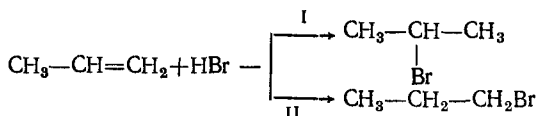
Присоединение иодистого и бромистого водорода не требует присутствия катализаторов. В большинстве случаев реакцию ведут с водными или уксуснокислыми растворами бромистоводородной или иодистоводородной кислот. Применяют и газообразный бромистый водород.

Присоединение хлористого водорода по двойной связи, как отмечалось выше, происходит труднее, чем присоединение бромистого и иодистого водорода. Для ускорения реакции применяют нагревание и катализаторы — соли железа, кобальта, никеля или алюминия. В некоторых случаях процесс ведут под давлением.

При присоединении галогеноводорода к этилену получается первичный галогеналкил:



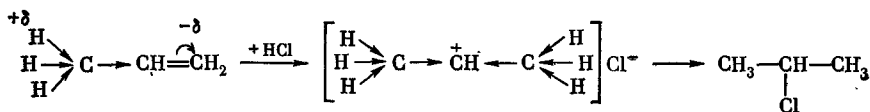
В случае несимметрично построенного олефина, например пропилена, возможны два направления реакции:



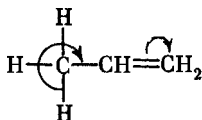
Реакция присоединения идет главным образом по направлению I, в соответствии с правилом Марковникова, согласно которому атом водорода присоединяется к более гидрогенизированному, а атом галогена — к менее гидрогенизированному атому углерода. Особенно легко происходит присоединение в тех случаях, когда образуется третичный галогеналкил.

Взаимодействие олефинов с галогеноводородами принадлежат к числу реакций электрофильного присоединения.

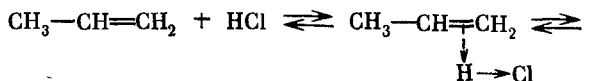
Под влиянием положительного индуктивного эффекта алкильных групп (+I) в олефинах происходит поляризация двойной связи, сопровождающаяся появлением δ -заряда у наиболее гидрогенизированного атома углерода, который выступает в качестве акцептора протона. При этом образуется карбокатион, более устойчивый, чем карбокатион, который мог бы возникнуть при присоединении протона к наименее гидрогенизированному атому углерода при двойной связи. Ниже в качестве примера приведена схема присоединения хлористого водорода к пропилену:



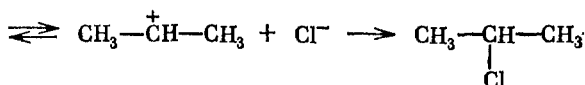
Появлению заряда у наиболее гидрогенизированного атома углерода способствует также эффект δ^- , π -сопряжения:



Образованию карбокатиона, аналогичного σ -комплексу в ароматическом ряду, предшествует возникновение π -комплекса (комплекса с переносом заряда), который получается в результате взаимодействия молекулы галогеноводорода с π -связью:



π -комплекс



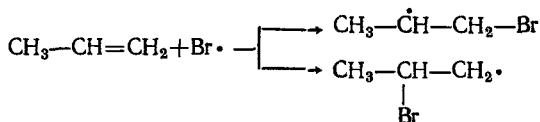
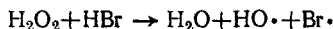
карбокатион
(σ -комплекс)

π -Комплексы возникают и в других реакциях присоединения.

Таким образом, в настоящее время правило Марковникова получило объяснение в свете электронных представлений.

Бромистый водород присоединяется по правилу Марковникова только в случае полного отсутствия в системе кислорода и перекисных соединений. В присутствии перекисей происходит присоединение бромистого водорода вопреки правилу Марковникова — *перекисный эффект Караша*.

В присутствии перекисей протекает возбуждаемая этими веществами радикальная цепная реакция:

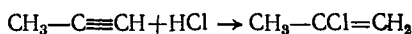


Процесс идет преимущественно в сторону образования более устойчивого вторичного радикала, который далее взаимодействует с бромистым водородом:

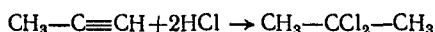


К соединениям с тройной связью галогеноводороды присоединяются также по правилу Марковникова. При присоединении одной моле-

кулы галогеноводорода получают моногалогенопроизводные, содержащие галоген у двойной связи:

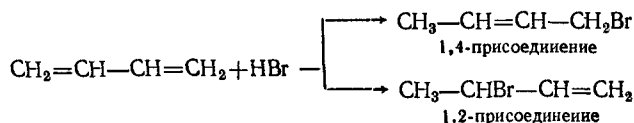


В случае же присоединения двух молекул получают геминальные дигалогенопроизводные:



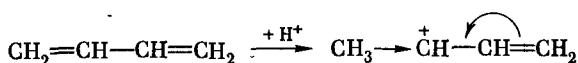
При присоединении бромистого водорода по тройной связи может также наблюдаться перекисный эффект Караша.

Присоединение галогеноводородов к сопряженным диеновым соединениям идет в двух направлениях:



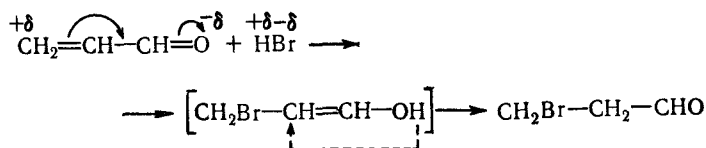
и приводит к образованию изомерных непредельных галогенопроизводных.

Процесс этот является одним из примеров электрофильного присоединения. Первая стадия сопровождается присоединением протона к одному из крайних углеродных атомов сопряженной системы. При этом образуется сопряженно-карбониевый ион:

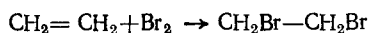


который затем присоединяет анион в положение 2 или 4.

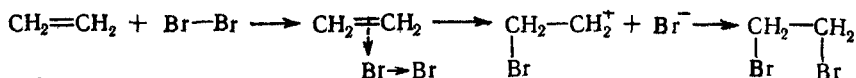
Присоединение галогеноводородных кислот к акролеину происходит не по правилу Марковникова вследствие влияния карбонильной группы:



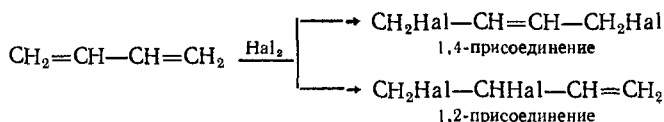
Присоединение галогенов к кратным связям. Галогены могут присоединяться к непредельным соединениям жирного ряда без катализаторов с образованием вицинальных галогенопроизводных:



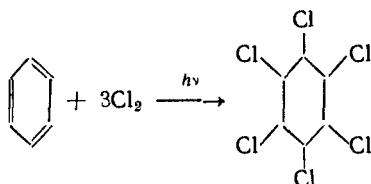
Эта реакция, как и присоединение галогеноводородов, является реакцией электрофильного присоединения:



Галогенирование углеводородов с сопряженными двойными связями приводит к образованию изомерных непредельных дигалогенидов:

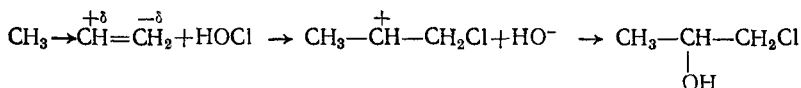


При интенсивном освещении бензол присоединяет хлор и бром, образуя гексахлор- или гексабромциклогексан:

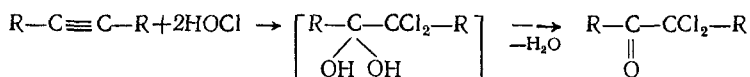


Реакция имеет радикальный характер. Иод к ароматическим углеводородам не присоединяется.

Присоединение хлорноватистой кислоты к олефинам. Хлорноватистая кислота присоединяется к олефинам, образуя галогенгидрины. Реакция носит электрофильный характер. Присоединение идет по правилу Марковникова:

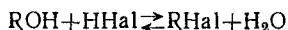


Ацетиленовые соединения присоединяют хлорноватистую кислоту с образованием α, α -дихлоркетонов:



НЕПРЯМОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

Замещение OH-групп на галоген. Замещение на галоген гидроксильной группы спирта достигается действием галогеноводородных кислот, галогенидов фосфора, хлористого и бромистого тионила. Действие на спирты галогеноводородных кислот протекает по уравнению

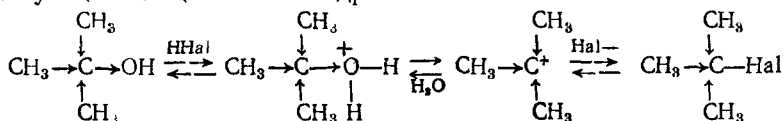


Как видно из уравнения, реакция является обратимой. Поэтому обычно применяют концентрированные галогеноводородные кислоты или спирт насыщают сухим галогеноводородом.

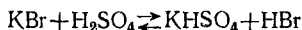
По своей реакционной способности галогеноводороды располагаются в следующий ряд: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$. Скорость реакции в значительной степени зависит от строения спирта.

Замещение гидроксила на хлор, особенно в первичных и вторичных спиртах, очень часто проводится в присутствии водоотнимающих веществ (безводный хлористый цинк, безводный сульфат натрия и др.). Замещение гидроксила легче всего происходит в третичных спиртах, потом во вторичных и труднее всего в первичных.

Такое различие в реакционной способности спиртов объясняется электронодонорным и стерическим влиянием алкильных групп, способствующих отщеплению гидроксила:



Для проведения реакции можно брать не галогеноводородную кислоту, а ее соль и серную кислоту. Так, например, при получении бромистого этила используют H_2SO_4 и KBr :



Иодистый водород не всегда может быть применен для превращения спиртов в иодопроизводные. Это обусловлено тем, что благодаря восстановительным свойствам иодистого водорода иодистые алкилы могут превращаться в углеводороды.

Взаимодействие ароматических спиртов с галогеноводородами протекает легче, чем с алифатическими спиртами. С фенолами эта реакция не идет.

Действие на спирты галогенидов фосфора. Реакции спиртов с пятигалогенидными соединениями фосфора, хлорокисью и бромокисью фосфора протекают значительно легче, чем с галогеноводородными кислотами, и не являются обратимыми. Так, например, взаимодействие пятихлористого фосфора со спиртами протекает необратимо по уравнению



На молекулу спирта берут молекулу пятихлористого фосфора. Образующаяся во время реакции хлорокись фосфора реагирует со спиртами в значительно более жестких условиях.

Для замещения спиртового гидроксила в оксикислотах применяют хлорокись и бромокись фосфора, поскольку в мягких условиях под влиянием этих реагентов замещается только спиртовый гидроксил.

Для получения из спиртов иодистых и бромистых галогеналкилов применяются соответственно трехиодистый и трехбромистый фосфор:

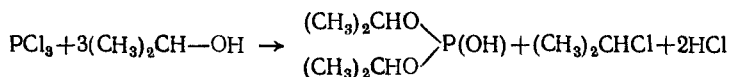


При получении иодистых алкилов берут смесь фосфора и иода. Треххлористый фосфор реагирует со спиртами, в зависимости от

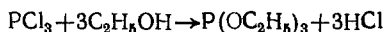
их строения, по-разному. Третичные спирты превращаются в соответствующие алкилхлориды:



Из вторичных спиртов образуется смесь диалкилфосфористой кислоты и хлористого алкила:



Первичные же спирты в основном образуют эфиры фосфористой кислоты:



Ароматические спирты ведут себя в реакциях с галогенидами фосфора так же, как алифатические спирты.

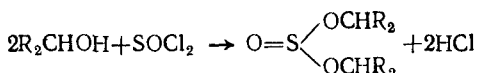
Фенолы не обменивают свою гидроксильную группу при действии галогенных соединений фосфора, а образуют фениловые эфиры фосфористой кислоты:



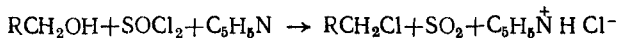
Действие на спирты галогентиониллов. Бромистый и хлористый тионилы (SOBr_2 , SOCl_2) довольно часто применяются для получения галогеналкилов. В результате реакции, кроме галогеналкила, образуются газообразные продукты:



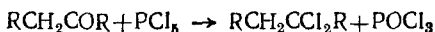
Реакция без побочных процессов гладко протекает лишь с третичными спиртами. Первичные и вторичные спирты, кроме галогеналкилов, образуют эфиры сернистой кислоты:



Образования последних можно избежать, если прибавить к реакционной смеси органические основания, например пиридин:

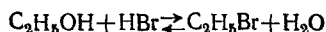
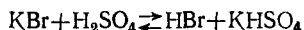


Замещение на галоген кислорода карбонильной группы. Этот метод используется для получения геминальных хлорпроизводных. Практически для этой цели применяется только один реагент — пятихлористый фосфор:



ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Бромистый этил



Спирт этиловый 32 г (40 мл)
Бромистый калий 60 г
Серная кислота ($d = 1,84$) 138 г (75 мл)

Круглодонная колба на 250 мл
Дефлегматор
Водяной холодильник
Плоскодонная колба на 250 мл

Как видно из приведенных уравнений, обе реакции являются обратимыми, но так как конечный продукт — бромистый этил — все время удаляется из реакционной среды, процесс протекает почти до конца.

Для более полного использования бромистоводородной кислоты спирт берут в некотором избытке.

К реакционной смеси добавляют воду, чтобы предотвратить вспенивание реакционной массы, уменьшить образование побочного продукта (этилового эфира) и потери бромистоводородной кислоты.

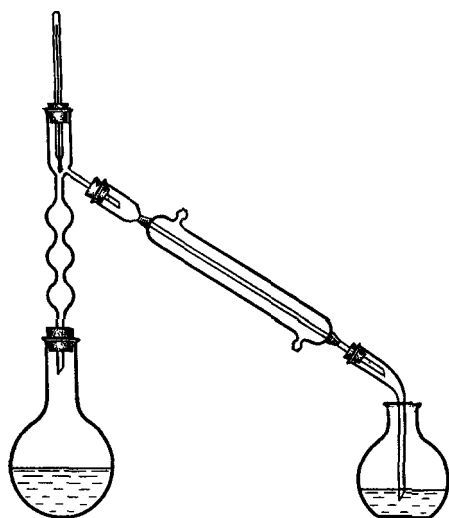


Рис. 64. Прибор для получения бромистого этила

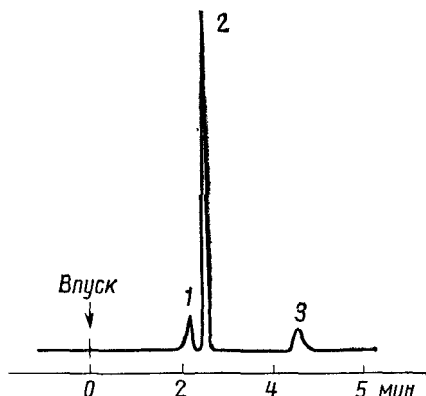


Рис. 65. Хроматограмма бромистого этила:

1 — этиловый эфир; 2 — бромистый этил;
3 — этиловый спирт

В круглодонную колбу вливают спирт, добавляют 35 мл воды и при постоянном помешивании и охлаждении постепенно приливают 75 мл концентрированной серной кислоты. Смесь охлаждают до комнатной температуры и при перемешивании прибавляют тонко растертый бромистый калий. Колбу соединяют с дефлегматором и длинным, хорошо действующим водяным холодильником, к которому присоединен алонж (рис. 64).

Так как бромистый этил чрезвычайно летуч, то для уменьшения потерь вследствие испарения погон собирают в ледяную воду. В приемник наливают немного воды с несколькими кусочками льда и погружают в нее конец алонжа.

Реакционную смесь нагревают на песчаной бане до тех пор, пока в приемник не перестанут поступать маслянистые капли, опускающиеся на дно. Если реакционная смесь в колбе начинает сильно пениться, то на короткое время прерывают нагревание.

По окончании реакции отделяют при помощи делительной воронки бромистый этил от воды и собирают его в плоскодонную колбочку. Для осушения бромистого этила (удаления воды) в колбу добавляют несколько кусочков прокаленного хлористого кальция. Через 30—40 мин бромистый этил становится прозрачным и его перегоняют.

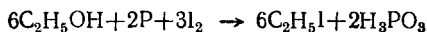
Перегонку ведут на водяной бане. Бромистый этил перегоняется в интервале температур 36—40° С.

Температура кипения чистого вещества 38° С. Выход около 45 г.

В полученном бромистом этиле имеются примеси этилового эфира и этилового спирта, которые могут быть легко обнаружены с помощью газовой хроматографии. На рис. 65 приведена хроматограмма, на которой, кроме основного пика, обусловленного присутствием бромистого этила, видны два небольших пика — этилового спирта и этилового эфира. От этих примесей бромистый этил очищают промыванием в делительной воронке концентрированной серной кислотой.

Таким же методом можно получать бромистый пропил и бромистый изопропил.

Иодистый этил



Спирт этиловый 20 г (25 мл)
Фосфор красный 2,5 г
Иод 25 г

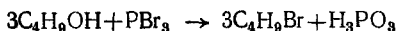
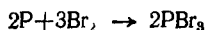
Круглодонная колба на 100 мл
Водяной холодильник
Алонж
Плоскодонная колба

В круглодонную колбу с красным фосфором приливают спирт и постепенно, при частом встряхивании, прибавляют в течение 10 мин тонко измельченный иод. Колбу время от времени охлаждают, погружая в холодную воду. Соединив колбу с обратным водяным холодильником, реакционную смесь оставляют стоять 2 ч при частом встряхивании, после чего 2 ч нагревают на водяной бане. Затем заменяют обратный холодильник на прямой и отгоняют иодистый этил на кипящей водяной бане. Если последние порции отгоняются трудно, то водяную баню удаляют, вытирают насухо колбу и отгоняют при нагревании на асбестовой сетке.

Погон, окрашенный иодом в темно-коричневый цвет, промывают несколько раз водой в делительной воронке для удаления спирта, а затем водой с добавкой несколько капель раствора бисульфита натрия для удаления иода и, наконец, водой с добавкой нескольких капель раствора едкого натра для нейтрализации следов HI. Полученную бесцветную маслянистую жидкость сушат небольшим количеством прокаленного хлористого кальция и перегоняют, нагревая колбу на кипящей водяной бане.

Температура кипения чистого иодистого этила 72° С. Выход — около 25 г.

Бромистый бутил



n-Бутиловый спирт 37 г (46 мл)

Красный фосфор 7,7 г

Бром 62,4 г (20 мл)

Двугорлая круглодонная колба на 250 мл

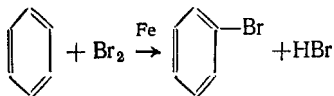
Водяной холодильник

Капельная воронка

В двугорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещают красный фосфор, предварительно промытый водой и высушенный над серной кислотой в эксикаторе, и *n*-бутиловый спирт. Охлаждая реакционную колбу холодной водой, постепенно, в продолжение 1—1,5 ч прибавляют по каплям из капельной воронки, кран которой должен быть смазан, 20 мл брома при частом встряхивании. После введения брома реакционную колбу доводят сначала до комнатной температуры при постоянном встряхивании, а затем нагревают на водяной бане и медленно доводят ее содержимое до кипения. Нагревание длится в течение 3—4 ч, при частом встряхивании, до исчезновения паров брома.

Бромистый бутил отгоняют из колбы с водяным паром, отделяют в делительной воронке от воды и промывают 10%-ным раствором соды, а затем водой. После высушивания препарата хлористым кальцием бромистый бутил перегоняют, собирая фракцию при 101—102° С. Выход 54—55 г.

Бромбензол



Бензол 19,8 г (22 мл)

Бром 31,2 г (10 мл)

Железные опилки

Круглодонная колба на 150—200 мл

Двурогий форштос

Капельная воронка

Водяной холодильник

Для более полного использования брома бензол берут в небольшом избытке.

В круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником с газоотводной трубкой, вносят 0,5 г железных опилок, приливают бензол и затем постепенно прибавляют бром из капельной воронки. После добавления очередной порции брома колбу осторожно покачивают. Присоединенная к холодильнику изогнутая трубка должна быть опущена в колбу с водой так, чтобы конец трубки находился над поверхностью воды. Если же конец трубки опустить в воду, то вода может быть втянута в реакционную колбу.

Обычно реакция начинается не сразу, поэтому вначале не следует прибавлять слишком много брома. После того как начнется выделение бромистого водорода, скорость бромирования регулируют скоростью прибавления брома, причем следят, чтобы реакция не ста-

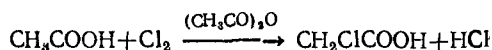
ла слишком бурной. Для окончания реакции колбу непродолжительное время нагревают на водяной бане.

Полученный продукт переносят в делительную воронку, промывают водой, разбавленным раствором едкого натра, еще раз водой. Переливают в сухую колбу, сушат хлористым кальцием и перегоняют из колбы Вюрца с воздушным холодильником, собирая фракцию 154—160° С (n_D^{20} 1,5604).

Выход около 13 г.

Наряду с монобромбензолом получается небольшое количество *о*-и *п*-дибромбензола, от которых основной продукт достаточно хорошо отделяется перегонкой.

Хлоруксусная кислота



Хлор из баллона

Уксусная кислота ледяная 50 г (45,4 мл)

Уксусный ангидрид 6 г (5,5 мл)

Склянка Вульфа

Колба двугорлая на 250 мл

Холодильник водяной

В двугорлую колбу, снабженную обратным водяным холодильником и опущенной до дна трубкой, через которую поступает хлор, помещают 50 г ледяной уксусной кислоты и 3 г уксусного ангидрида. В верхний тубус холодильника вставлена газоотводная трубка, соединенная со склянкой Вульфа, содержащей воду для улавливания выделяющегося хлористого водорода.

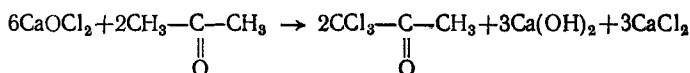
Реакционную колбу нагревают на масляной бане. Подстижении 105° С начинают постепенно вводить хлор, поддерживая температуру масляной бани в течение всего периода хлорирования в пределах 108—112° С. Через несколько минут после начала введения хлора начинается реакция, желтая (от хлора) окраска уксусной кислоты исчезает и выделяется хлористый водород. С этого момента следует значительно увеличить скорость пропускания хлора, но при этом из колбы не должны выходить желтые пары хлора.

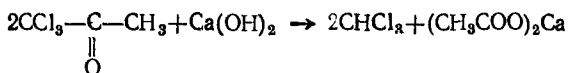
Хлорирование продолжают около 8 ч (хлорирование можно прервать и оставить раствор на ночь). Каждые 2 ч к хлорируемой смеси добавляют по 1 г уксусного ангидрида. Конец хлорирования определяют по значительному уменьшению количества выделяющегося хлористого водорода.

Расплавленный продукт переносят в перегонную колбу и, после отгонки небольшой промежуточной фракции, собирают фракцию хлоруксусной кислоты, кипящую в интервале 186—188° С. При застывании образуются кристаллы с резким запахом.

Выход 70 г.

Хлороформ





Ацетон 20,3 г (16 мл)
Хлорная известь 100 г
Едкий натр

Колба Вюрца на 1 л
Колба Вюрца на 100 мл
Водяной холодильник
Капельная воронка
Алонж

Прибор для получения хлороформа состоит из колбы Вюрца на 1 л, снабженной капельной воронкой (конец капельной воронки должен быть ниже уровня жидкости в колбе), водяного холодильника, алонжа и колбы Вюрца на 100 мл, служащей приемником.

100 г хлорной извести*, предварительно тщательно растертой с 250 мл воды, помещают в реакционную колбу.

В капельную воронку наливают смесь 16 мл ацетона и 16 мл воды. В приемник наливают 5 мл воды, слой которой должен предохранять отогнанный хлороформ от испарения.

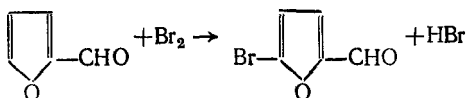
Затем из капельной воронки в колбу по каплям приливают около 5 мл раствора ацетона и осторожно нагревают колбу на асбестовой сетке. Содержимое колбы начинает пениться и в приемник отгоняется хлороформ. Если реакция идет слишком бурно и возможен переброс реакционной смеси из колбы в приемник, следует прекратить нагревание и охладить колбу в бане с холодной водой.

Следующие порции ацетона приливают по мере отгонки образовавшегося хлороформа. После добавления всего количества ацетона колбу нагревают до тех пор, пока отгоняющийся дистиллят не станет прозрачным.

Хлороформ отделяют от воды в делительной воронке, промывают 2 %-ным раствором едкого натра, затем водой, сушат над сульфатом натрия и перегоняют.

Выход 60% от теоретического.

5-Бромфурфурол



Фурфурол 28,8 г (24,8 мл)
Дихлорэтан 270 мл
Сера 0,005 г
Гидрохинон 0,005 г
Бром 57,5 г (18,4 мл)

Трехгорлая колба на 500 мл
Мешалка с затвором
Капельная воронка
Водяной холодильник
Двурогий форштос

Бромирование фурфурола проводят в трехгорлой колбе на 500 мл, снабженной мешалкой с затвором, капельной воронкой, обратным холодильником и стеклянной трубкой для подвода азота или

* Продажная хлорная известь должна содержать около 35 вес. % активного хлора; перед употреблением ее смешивают с таким количеством воды, чтобы смесь содержала 10 вес. % активного хлора.

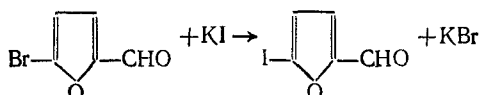
диоксида углерода из аппарата Киппа. Все реактивы, применяемые при работе, а также пропускаемый газ не должны содержать влаги.

К раствору 28,8 г свежеперегонного фурфурола (т. кип. 159—160° С) в 120 мл дихлорэтана добавляют 0,005 г серы и столько же гидрохинона. Смесь при перемешивании нагревают на кипящей водяной бане, добавляя из капельной воронки 57,5 г брома в 150 мл дихлорэтана. Одновременно через смесь пропускают ток сухого инертного газа. Бром добавляют с такой скоростью, чтобы он успевал прореагировать (исчезновение окраски). По окончании прибавления брома (около 2 ч) содержимое колбы нагревают и перемешивают еще не менее 2 ч до прекращения выделения бромистого водорода. Затем реакционную смесь подвергают перегонке с водяным паром.

Вначале отгоняется растворитель с водой. Как только в холодильнике появляются кристаллы бромфурфурола, приемник меняют и начинают собирать бромфурфурол. Затем бромфурфурол отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 2—3 раза холодной водой и сушат на воздухе или в эксикаторе над хлористым кальцием.

Бромфурфурол — бесцветные иглы со слабым характерным запахом. Т. пл. 81—82° С. Хорошо растворим в спирте, бензоле, нерастворим в воде.

5-Иодфурфурол



Бромфурфурол 7 г
Иодистый калий 7 г
Ледяная уксусная кислота 37,8 г (36 мл)

Круглодонная колба на 100 мл
Водяной холодильник

Смесь из 7 г бромфурфурола, 7 г сухого иодистого калия и 36 мл ледяной уксусной кислоты кипятят 1 ч в колбе с обратным холодильником на песчаной бане.

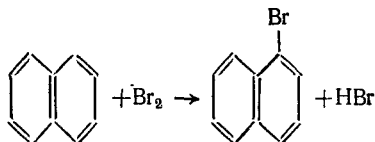
Из прозрачного раствора уже через 12—15 мин начинает выделяться осадок; при дальнейшем нагревании осадок увеличивается и раствор становится красно-коричневым. Через час к охлажденной реакционной смеси при помешивании добавляют 100 мл воды. При этом выделяется обильный осадок, который через 1,5 ч отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат.

Выход 7 г. Т. пл. 124,5—126° С.

Иодфурфурол растворяют в 30 мл спирта, добавляют 0,5 г активированного угля, кипятят 10 мин и фильтруют. Из фильтрата выпадает осадок в виде желтых иголок. При добавлении равного объема воды из раствора опять выпадает обильный осадок в виде желтых пушистых иголок. Кристаллы отфильтровывают, промывают 3—4 раза небольшими порциями холодной воды и оставляют на ночь в эксикаторе над хлористым кальцием.

Т. пл. 127—128° С. Выход 6,4 г.

α-Бромнафталин



Нафталин 25,6 г
Бром 31,2 г (10 мл)

Трехгорлая колба на 250 мл
Водяной шариковый холодильник
Капельная воронка
Термометр

К трехгорлой круглодонной колбе присоединяют обратный шариковый холодильник, капельную воронку, трубка которой должна доходить до дна колбы, и термометр, также доходящий до дна колбы. Верхний конец обратного холодильника соединяют со стеклянной трубкой, которую опускают в колбу с водой так, чтобы она на 2—3 мм не доходила до поверхности воды.

В колбу помещают 25,6 г тонко растертого нафталина, 40 мл воды и нагревают на водяной бане.

При 40° С и энергичном встряхивании прибавляют по каплям из капельной воронки 10 мл брома, наблюдая за тем, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 50° С. После прибавления всего количества брома перемешивание продолжают до исчезновения окраски брома.

Выделившееся на дне масло отделяют в делительной воронке, переносят в колбу на 500 мл и перегоняют с водяным паром. Колбу, в которой находится вещество, необходимо подогревать.

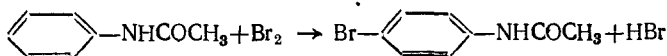
Небольшое количество α-бромнафталина, перегнавшегося с водяным паром, отделяют, вносят обратно в колбу и возобновляют перегонку. Перегонку с паром продолжают до тех пор, пока в холодильнике не перестанут появляться кристаллы нафталина.

После полной отгонки нафталина содержимое колбы охлаждают, отделяют тяжелую маслянистую жидкость в делительной воронке от воды, сушат хлористым кальцием и перегоняют в вакууме.

При перегонке в вакууме α-бромнафталин кипит при 132—135° С (12 мм рт. ст.) или 145—148° С (20 мм рт. ст.). Продукт может быть также перегнан при атмосферном давлении. Перегонка сопровождается частичным разложением.

Т. кип. 280—281° С; n_D^{20} 1,6582. Выход 20 г,

п-Бромацетанилид



Ацетанилид 2,5 г
Бром 4,1 г (1,3 мл)

Круглодонная колба на 500 мл
Склянка Вульфа

В круглодонную колбу емкостью 500 мл (рис. 66) наливают 250—300 мл воды и всыпают 2,5 г тонко измельченного ацетанилида. Колбу

закрывают пробкой с двумя отверстиями, через которые вставляют две стеклянные, изогнутые под прямым углом трубки.

Первая трубка, кончающаяся у самой пробки, соединяется с водоструйным насосом; вторая, доходящая до дна колбы, соединяется резиновой трубкой со склянкой Вульфа, в которую наливается 1,3 мл

брома и небольшое количество воды, так чтобы бром был покрыт слоем воды.

Когда прибор собран, включают насос и пропускают струю воздуха с такой скоростью, чтобы вызвать энергичное перемешивание ацетанилида. При этом необходимо следить за тем, чтобы пары брома не попадали в насос.

Пластинчатые кристаллики ацетанилида постепенно превращаются в хлопья и, когда процесс бромирования закончится, содержимое

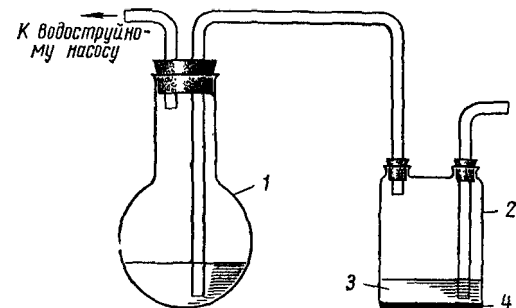


Рис. 66. Прибор для получения *n*-бромацетанилида:

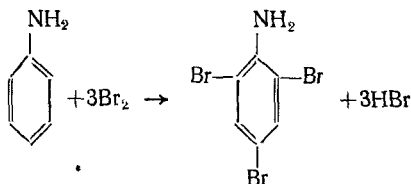
1 — колба; 2 — склянка Вульфа; 3 — слой воды; 4 — слой брома

колбы окрашивается в желтовато-оранжевый цвет, который должен сохраняться при взбалтывании колбы в течение нескольких минут. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и перекристаллизовывают два раза из кипящего спирта.

Выход около 3,2 г.

Бромацетанилид кристаллизуется в виде белых призматических игл с т. пл. 167—168° С. Трудно растворим в холодном спирте и почти не растворим в воде.

сим-м-Триброманилин



Анилин 2,04 г (2 мл)
Соляная кислота 2 н. 6 мл
Бром 10 г (3,2 мл)

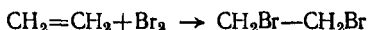
Круглодонная колба на 100 мл
Склянка Вульфа

В колбу (см. рис. 66) помещают 2 мл анилина и растворяют его в 6 мл разбавленной (2 н.) соляной кислоты. К раствору добавляют 10 мл дистиллированной воды. В склянку Вульфа наливают 3,2 мл брома и небольшое количество воды (см. предыдущую работу).

Прибор присоединяют к водоструйному насосу и, просасывая воздух через колбу, насыщают анилин парами брома. Колбу время

от времени встряхивают. Просасывание воздуха ведут до тех пор, пока жидкость в колбе не станет бесцветной. Продукт реакции отфильтровывают на небольшом отсосе. Осадок промывают и высушивают. Выход около 9 г.

1,2-Дибромэтан



Бром 15,5 г (5 мл)
Этилен

Пробирка на 20 мл
Газометр
Промывалка

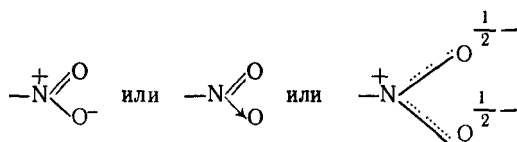
В пробирку с отводной трубкой помещают 5 мл брома. На дно пробирки заранее кладут кусочки стекла для увеличения поверхности соприкосновения газа с жидким бромом. Над поверхностью брома должен находиться слой воды в 1 см для уменьшения потерь брома вследствие испарения. Пробирку охлаждают холодной водой, так как реакция сопровождается выделением тепла. В пробирку пропускают этилен (получение этилена см. стр. 159). Скорость пропускания этилена через бром устанавливают с таким расчетом, чтобы почти весь этилен поглощался.

Пробирку осторожно взбалтывают, наблюдая за тем, чтобы бром не попал в отводную трубку. Бромирование заканчивается, когда взятое количество брома полностью вступит в реакцию и раствор обесцветится. Сырой дибромэтан промывают в делительной воронке водой, раствором едкого натра и несколько раз водой. После высушивания с помощью CaCl_2 и перегонки из колбы Вюрца получают чистый продукт.

Т. кип. 130°C . Выход 12—15 г.

2. НИТРОВАНИЕ

Нитрованием называется процесс введения нитрогруппы NO_2



в органические соединения, сопровождающийся возникновением связи C—N . Введение нитрогруппы осуществляется замещением водорода нитрогруппой, либо присоединением нитрогрупп по кратным углерод-углеродным связям, либо замещением на нитрогруппу какого-либо атома или функциональной группировки (галогена, сульфогруппы).

Прямое замещение водорода нитрогруппой производится с помощью нитрующих агентов. В качестве нитрующих агентов применяются:

- 1) азотная кислота различной концентрации;
- 2) смесь концентрированных азотной и серной кислот (нитрующая смесь);

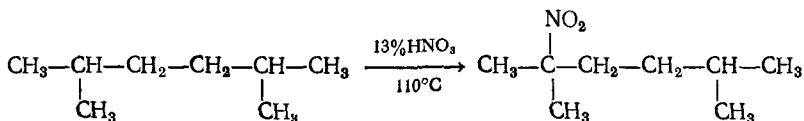
- 3) нитраты щелочных металлов в присутствии серной кислоты;
- 4) нитраты металлов в присутствии уксусного ангидрида и уксусной кислоты;
- 5) азотная кислота или смесь азотной и серной кислот с уксусным ангидридом или ледяной уксусной кислотой;
- 6) эфиры азотной кислоты (органические нитраты);
- 7) окислы азота.

Нитрование азотной кислотой и окислами азота. Для нитрования применяется азотная кислота различных концентраций — от 65 до 100%; чаще всего применяются концентрированная 65 %-ная азотная кислота (плотн. 1,4) состава $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также дымящая 94 %-ная азотная кислота (плотн. 1,50), содержащая некоторое количество растворенной двуокиси азота.

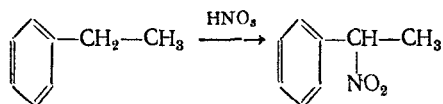
Реакция нитрования выражается уравнением



В 1888—1894 гг. М. И. Коноваловым была открыта и изучена реакция жидкофазного нитрования парафинов, циклопарафинов и жирноароматических углеводородов и их производных разбавленной азотной кислотой (преимущественно 12—20 %-ной) при повышенной температуре (100—150° С) и небольшом давлении. Легче всего происходит замещение нитрогруппой водорода при третичном углеродном атоме, труднее — при вторичном, наиболее трудно — при первичном. Это связано с различной подвижностью водородных атомов. Так, при нитровании 2,5-диметилгексана 13 %-ной азотной кислотой при 110° С получается 2-нитро-2,5-диметилгексан с выходом 83 %:



Галогенопроизводные и карбоновые кислоты нитруются несколько легче, чем соответствующие углеводороды. Жирноароматические углеводороды нитруются в α -положение боковой цепи:



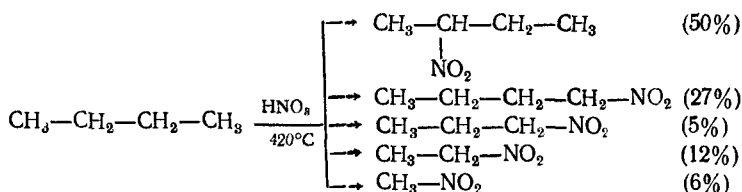
Дальнейшим развитием реакции М. И. Коновалова явилось парофазное нитрование парафинов, циклопарафинов и жирноароматических углеводородов в боковую цепь. Наряду с концентрированной азотной кислотой в технике для парофазного нитрования используются окислы азота: двуокись азота NO_2 , ее димер — четырехокись азота N_2O_4 и реже — азотный ангидрид N_2O_5 . Техническая двуокись азота при обычных условиях представляет собой равновесную смесь двуокиси азота и ее димера N_2O_4 . При разбавлении технической двуокиси азота углеводородом и повышении температуры содержание мо-

номера увеличивается, а при 140° С димер полностью диссоциирует в мономер NO₂.

Двуокись азота и ее димер легко присоединяются к непредельным соединениям, поэтому применяются также для получения нитросоединений из олефинов.

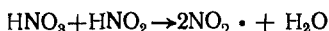
Парофазное нитрование проводят при большом избытке углеводорода, нормальном давлении и температуре около 400—450° С. Это наиболее важный технический метод получения низших нитроалканов и нитроциклоалканов. В этом процессе, наряду с нитрованием, происходит окисление углеводородов, в результате которого образуются спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и двуокись углерода.

При парофазном нитровании, как правило, возникает смесь различных нитросоединений: наряду с нитросоединениями с тем же числом углеродных атомов, что и в исходном углеводороде, образуются нитросоединения с меньшим числом углеродных атомов. Так, например, при нитровании *n*-бутана получается смесь следующего состава:

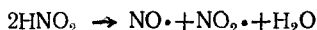


При парофазном нитровании углеводородов действие азотной кислоты при температурах 150—200° С преимущественно направляется на третичные углеродные атомы, а при более высоких температурах — на вторичные и первичные. Так, например, при нитровании изобутана при 150° С получается только 2-нитро-2-метилпропан.

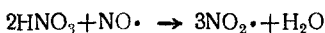
Механизм нитрования азотной кислотой и окислами азота (А. И. Титов). Нитрование азотной кислотой или окислами азота протекает по радикальному механизму. При этом азотная кислота служит источником получения двуокиси азота. Один из возможных путей образования двуокиси азота может быть представлен следующим образом:



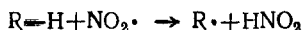
Кроме того, образование двуокиси азота может происходить и следующим образом:



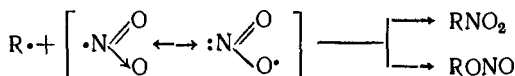
Из окиси азота и азотной кислоты регенерируется двуокись азота:



Двуокись азота является, как известно, свободным радикалом. При взаимодействии ее с R—H образуются свободные алкильные радикалы:

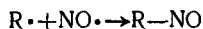


Свободные алкилы реагируют с радикалом $\text{NO}_2^\cdot$, образуя нитросоединения или эфиры азотистой кислоты

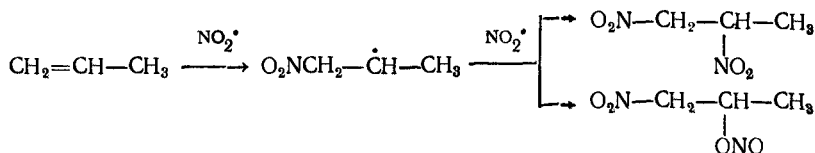


Образование этих двух продуктов объясняется тем, что реакционным центром в двуокиси азота могут быть как азот, так и кислород.

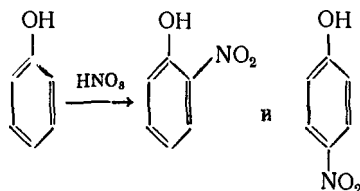
Так как в реакционной среде содержится также окись азота, то при парофазном нитровании возможно образование нитрозосоединений:



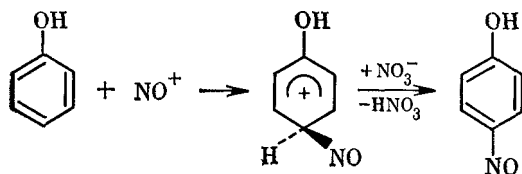
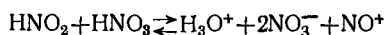
Олефины и алкины также нитруются по радикальному механизму. Так, например, нитрование пропилена двуокисью азота протекает по схеме



Разбавленная азотная кислота применяется и для нитрования некоторых ароматических соединений, например фенола, ализарина. Фенол нитруется разбавленной азотной кислотой (плотн. 1,11) на холоду. При этом образуются *o*- и *p*-нитрофенолы в соотношении 2 : 1

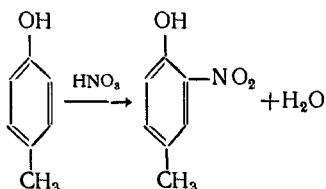


Разбавленная азотная кислота, применяющаяся для нитрования фенола, должна содержать азотистую кислоту. При взаимодействии азотистой кислоты с азотной образуется ион нитрозония, который и вступает в реакцию с фенолом:



Возникающий при этом нитрозофенол окисляется в нитрофенол азотной кислотой. Процесс этот сопровождается образованием азотистой кислоты, которая расходуется, в свою очередь, для получения новой порции нитрозония.

Гомологи фенола нитруются в растворителях. Так, например, *n*-крезол нитруется разбавленной азотной кислотой в бензоле; при этом получается 2-нитро-*n*-крезол:



Нитрование нитрующей смесью. Нитрующая смесь — смесь концентрированных азотной и серной кислот. Оптимальный состав нитрующей смеси зависит от строения нитруемого соединения.

Для приготовления нитрующей смеси применяют концентрированную азотную кислоту, серную кислоту (95,6%, плотн. 1,84), моногидрат (100%) и олеум с различным содержанием серного ангидрида (10—20% и выше). В промышленности применяют «меланж» — смесь, содержащую, кроме азотной кислоты, 7,5—9% серной кислоты и 4% воды. Для приготовления нитрующей смеси используют также нитраты металлов и серную кислоту.

Нитрующие смеси применяются для нитрования ароматических соединений как в лабораторной практике, так и в промышленности.

Нитрование ароматических соединений — типичная реакция электрофильного замещения в ароматическом ядре, причем, в противоположность сульфированию, нитрование — необратимый процесс:



Реакцию нитрования проводят при энергичном перемешивании и строгом соблюдении температурного режима. Чаще всего прибавляют нитрующую смесь к ароматическому соединению. Для получения того или иного нитросоединения имеется своя оптимальная температура, которая может колебаться в широких пределах (обычно от 0 до 100—110° С).

При проведении нитрования необходимо учитывать, что эта реакция является экзотермическим процессом (тепловой эффект реакции 36,4—36,6 ккал/моль). Температурный режим поддерживают хорошим охлаждением реакционной массы и скоростью прибавления нитрующей смеси.

Для успешного проведения нитрования перемешивание имеет очень большое значение, так как реакционная масса в большинстве случаев гетерогенна. Если нитрование происходит в присутствии растворителей в гомогенной среде, перемешивание необходимо для устранения местных перегревов.

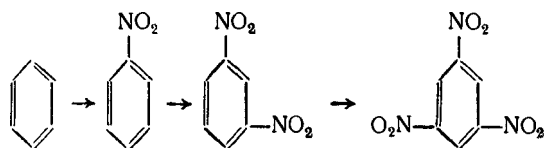
При нитровании нитрующей смесью, как правило, на 1 моль исходного вещества берут 0,97—1 моль азотной кислоты.

В процессе нитрования выделяется вода, которая разбавляет нитрующую смесь, что способствует течению побочных процессов окисления, сопровождающихся образованием окислов азота.

Серная кислота в процессе нитрования способствует образованию иона нитрония (см. стр. 85), что усиливает нитрующее действие азотной кислоты и одновременно уменьшает ее окислительные свойства. Ион HSO_4^- связывает освобождающийся протон. Кроме того, серная кислота растворяет многие органические соединения и, как вещество высококипящее, позволяет вести реакцию в большом температурном интервале.

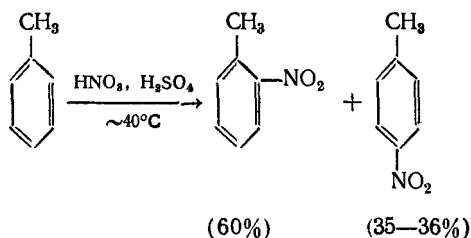
При нитровании ароматических нитросоединений вступление нитрогруппы в ароматическое ядро происходит в соответствии с правилами замещения. Заместители I рода направляют нитрогруппу преимущественно в *о*- и *п*-положения и облегчают (кроме галогенов) замещение. Поэтому ароматические соединения, содержащие заместители I рода, нитруются в более мягких условиях, чем бензол.

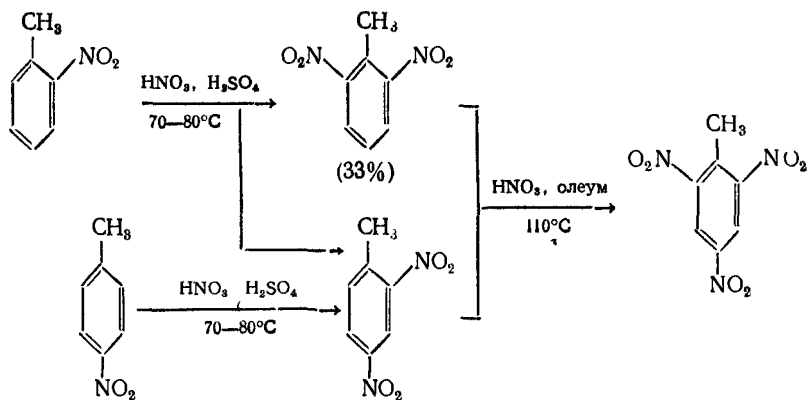
Заместители II рода направляют нитрогруппу преимущественно в *м*-положение и затрудняют вступление нитрогруппы в бензольное ядро. Так, например, нитробензол получается из бензола нитрованием нитрующей смесью при $40-50^\circ\text{C}$, тогда как *м*-динитробензол — нитрованием при $75-80^\circ\text{C}$ и более концентрированными кислотами. Введение третьей нитрогруппы требует еще более жестких условий. *симм*-Тринитробензол (1,3,5-тринитробензол) получают из *м*-динитробензола нитрованием в течение 5 дней нитрующей смесью, состоящей из дымящей азотной кислоты и олеума, при $100-110^\circ\text{C}$



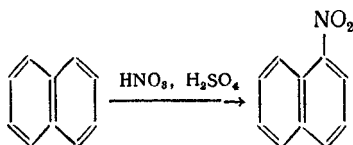
Прямым нитрованием ввести в бензольное ядро более трех нитрогрупп не удастся.

Нитрование толуола можно представить следующей схемой:



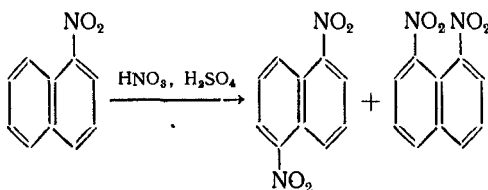


Нафталин нитруется в более мягких условиях, чем бензол, с образованием главным образом α -нитронафталина:



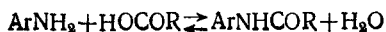
β -Нитронафталин получается в количестве 4—5%.

Введение второй нитрогруппы в нафталин требует более жестких условий — нитрующая смесь составляется из концентрированной азотной кислоты и олеума. При нитровании α -нитронафталина образуется смесь 1,5- и 1,8-динитронафталинов в соотношении 2 : 1

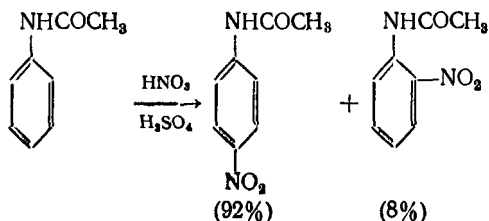


При нитровании аминов нитрующей смесью, не содержащей окислов азота (во избежание окисления и диазотирования), в присутствии большого избытка серной кислоты образуются *м*-нитроамины. Происходит это потому, что амины с сильными кислотами образуют соли, аммониевые группы которых ориентируют нитрогруппу в *м*-положение.

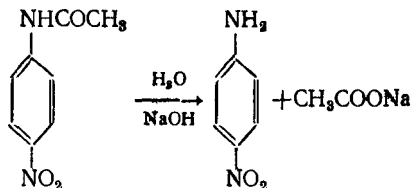
Для получения *о*- и *п*-нитроаминов необходимо предварительно «защитить» аминогруппу. «Защищают» аминогруппу путем ацилирования с помощью кислот, ангидридов и галогенангидридов кислот:



Ацилированные амины легко взаимодействуют с нитрующей смесью при низкой температуре. Так, ацетаниlid нитруется при 3—5° С.

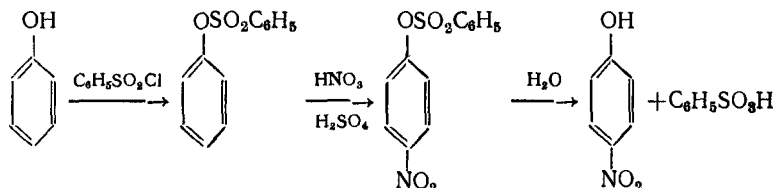


Для получения *n*-нитроанилина *n*-нитроацетаниlid подвергают гидролизу:

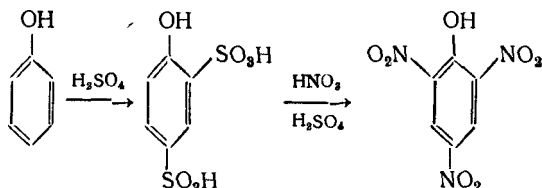


Нитрование галогенопроизводных бензола проводится примерно в тех же условиях, что и нитрование бензола. Хлорбензол нитруют нитрующей смесью при 40—70° С. При этом получается смесь моонитрохлорбензолов: 34% *o*-, 65% *n*- и 1% *m*-изомера.

Нитрофенолы можно получать из фенолов с применением нитрующей смеси, если подвергать нитрованию не сам фенол, а например, фениловый эфир бензолсульфокислоты или фенолсульфокислоты. Так, *n*-нитрофенол без примеси *o*-нитрофенола получают по схеме

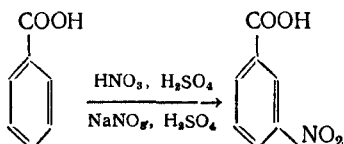


Наиболее важное производное нитрофенолов — *симм*-2,4,6-тринитрофенол (пикриновую кислоту) получают через стадию образования фенолдисульфокислоты:



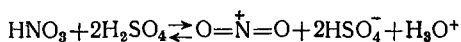
Нитрование карбонильных и карбоксильных производных проводят нитрующей смесью или нитратом натрия (калия) в присутствии

концентрированной серной кислоты. Так, например, бензойная кислота нитруется по схеме



Нитрующая смесь применяется для нитрования некоторых гетероциклических соединений, например пиридина. Пиридин в реакции нитрования, как и в других реакциях электрофильного замещения (галогенировании, сульфировании), весьма инертен. Он нитруется при 330° С раствором азотнокислого калия в дымящей серной кислоте. При этом получается β-нитропиридин с выходом только 15%.

Механизм нитрования нитрующей смесью. Нитрование органических соединений нитрующей смесью происходит по ионному механизму. Это типичная реакция электрофильного замещения. Нитрующим агентом является ион нитрония, образованию которого в нитрующей смеси способствует серная кислота:

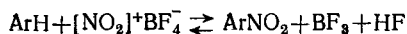


При достаточном избытке серной кислоты и при малом содержании воды азотная кислота практически полностью переходит в ион нитрония. Содержание NO_2^+ в смесях $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ изменяется следующим образом:

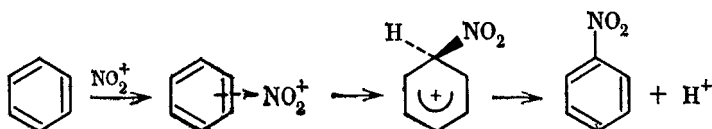
HNO_3 в смеси, %	5	10	20	40	60	80	90	100
превратившаяся в NO_2^+ , %	100	100	62,5	28,8	16,7	9,8	5,9	1

Существование иона нитрония доказано физическими методами (спектры комбинационного рассеяния, криоскопия, эбулиоскопия, электропроводность) и химическим путем — получены соли нитрония: $[\text{NO}_2]^+\text{ClO}_4^-$, $[\text{NO}_2]^+\text{BF}_4^-$, $(\text{NO}_2)_2^+\text{SiF}_6^{2-}$.

Соли нитрония также являются нитрующими агентами:



Первая стадия процесса нитрования заключается в том, что ион нитрония, взаимодействуя с ароматическим соединением, образует π-комплекс, который затем превращается в σ-комплекс. Образование σ-комплекса является наиболее медленной стадией реакции. Далее происходит быстрое отщепление протона и образование нитросоединения. При этом протон связывается каким-либо акцептором, например бисульфатионом:



Нитрование другими нитрующими агентами. В некоторых случаях для нитрования используют нитраты металлов (меди, железа, марганца и др.) в присутствии уксусного ангидрида или уксусной кислоты. Такой метод нитрования дает возможность проводить реакцию при низких температурах, без осмоления.

В тех случаях, когда под действием нитрующей смеси происходит разрушение нитруемого соединения, для нитрования применяют смеси азотной кислоты или азотной и серной кислот с уксусным ангидридом или ледяной уксусной кислотой. Так нитруют весьма реакционноспособные ароматические или гетероциклические соединения.

Такие гетероциклические соединения, как фуран, тиофен и пиррол, вступают в реакции электрофильного замещения с большей легкостью, чем бензол. Фуран и его производные нитруются смесью азотной кислоты с уксусным ангидридом, образуя продукты присоединения ионов NO_2^+ и CH_3COO^- в положения 2,5 (α , α' -нитроацетаты). Нитроацетаты при действии пиридина легко отщепляют уксусную кислоту, превращаясь в α -нитрофуран или его производные.

Иногда необходимо проводить нитрование в совершенно безводной среде. В таких случаях применяют органические нитраты — алкилнитраты и ацилнитраты.

Из алкилнитратов применяют метил-, этил-, бутил- и амилнитраты в нейтральной или щелочной среде. Нитраты обладают способностью растворять многие органические соединения. Этим методом нитруют пиррол, амиды и соединения, содержащие активную метиленовую группу — малоновый и ацетоуксусный эфиры — в присутствии алколятов калия или натрия.

Ацетилнитрат и бензоилнитрат — энергичные нитрующие агенты. Они нитруют бензол, толуол, нафталин, фенол, анилиды, хиолин и тиофен, образуя мононитропроизводные с выходами, близкими к теоретическим. При нитровании производных бензола с помощью нитратов получаются почти исключительно о-нитрозамещенные.

Ацетилнитрат чувствителен к действию влаги; нагревание его приводит к взрыву.

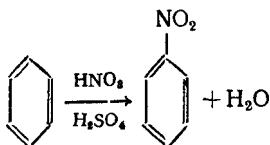
Меры предосторожности при нитровании. Нитросоединения, попадая в кровь через дыхательные пути или через кожу, парализуют способность крови поглощать кислород. Некоторые из нитросоединений раздражают кожные покровы, вызывая дерматиты.

Проводить реакцию нитрования, выделять и очищать нитросоединения нужно только в вытяжном шкафу. При этом необходимо следить за тем, чтобы нитросоединения не попадали на кожу. С поверхности кожи нитросоединения удаляют ватным тампоном, а пораженное место промывают большим количеством теплой воды, а затем спиртом.

При первых признаках отравления нитросоединениями — головной боли, слабости, головокружении, посинении губ, кончика носа, ушных раковин, ногтей — пострадавшего необходимо немедленно вывести на свежий воздух и направить в медицинский пункт.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Нитробензол



Бензол 15,6 г (19,5 мл)
Азотная кислота ($d = 1,4$) 28 г (20 мл)
Серная кислота ($d = 1,84$) 25 мл

Колба трехгорлая на 250 мл
Холодильник воздушный
Капельная воронка
Мешалка
Колба Вюрца на 100 мл
Двурогий форштос

Метод I. В трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную мешалкой, воздушным холодильником, капельной воронкой и термометром (см. рис. 14, б), помещают 20 мл азотной кислоты и затем прибавляют 25 мл серной кислоты. К охлажденной до 25—30° С нитрующей смеси постепенно, небольшими порциями приливают бензол. Уже после прибавления первой порции бензола наблюдается повышение температуры. В процессе нитрования температура реакционной массы не должна превышать 50° С и не должна опускаться ниже 25° С. Это достигается регулированием скорости добавления бензола и охлаждением реакционной колбы в бане с холодной водой.

После прибавления всего бензола реакционную колбу нагревают на водяной бане при 60° С (температура бани) 40—50 мин. Температуру следует выдерживать строго во избежание образования *m*-динитробензола. Охлажденную реакционную смесь переливают в делительную воронку и сливают нижний кислотный слой, а нитробензол промывают водой, 3—5%-ным раствором углекислого натрия (можно 3—5% раствором едкого натра), затем снова водой.

Промытый нитробензол переливают в небольшую колбу, прибавляют прокаленный хлористый кальций, закрывают пробкой с небольшим воздушным холодильником и нагревают на водяной бане до тех пор, пока жидкость не станет прозрачной. Можно поступить иначе — оставить нитробензол с хлористым кальцием на ночь.

Высушенный нитробензол отфильтровывают через складчатый фильтр от хлористого кальция в вытяжном шкафу, затем перегоняют из колбы на 100 мл с воздушным холодильником, собирая фракцию 207—211° С. Отгонять нитробензол досуха не следует во избежание разложения остающегося в колбе динитробензола.

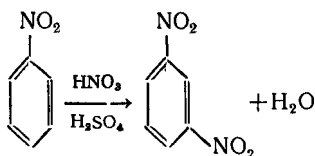
Выход 22 г.

Метод II. В круглодонную длинногорлую колбу на 250 мл помещают 20 мл азотной кислоты и затем постепенно, при встряхивании, приливают 25 мл серной кислоты. Нитрующей смеси дают охладиться до 25—30° С и после этого добавляют к ней бензол небольшими порциями (прибавление можно вести из капельной воронки, укрепленной в штативе), все время встряхивая колбу.

После приливания каждой новой порции бензола реакционная смесь разогревается, поэтому колбу по мере необходимости охлаждают в бане с холодной водой, следя, чтобы температура реакционной массы была не выше 50° С.

После прибавления всего бензола колбу соединяют с обратным воздушным холодильником и энергично встряхивают 5—10 мин, затем нагревают на водяной бане при 60° С и далее поступают так, как описано в методе I.

***м*-Динитробензол**



Нитробензол 12,3 г (10 мл)
 Азотная кислота ($d = 1,4$) 14 г (10 мл)
 Серная кислота ($d = 1,84$) 29 мл

Трехгорлая колба на 250 мл
 Холодильник воздушный
 Капельная воронка
 Мешалка

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, воздушным холодильником и капельной воронкой, помещают нитробензол и нагревают на кипящей водяной бане (прибор должен быть собран на шлифах, так как выделяющиеся окислы азота разъедают пробки).

К горячему нитробензолу по каплям добавляют нитрующую смесь. Температура реакционной смеси во время нитрования не должна подниматься выше 115° С. После добавления всей нитрующей смеси нагревание (на кипящей водяной бане) продолжают 30—40 мин. Конец реакции устанавливают следующей пробой: каплю раствора вносят в пробирку с водой; динитробензол должен при этом превратиться в бледно-желтые кристаллы. Если этого не происходит, нагревание следует продолжить.

По окончании реакции несколько охлажденную реакционную смесь при сильном перемешивании выливают в стакан со 100 мл холодной воды. Сырой *м*-динитробензол выделяется в виде желтой аморфной массы. После охлаждения кислый раствор декантируют от осадка, добавляют к осадку 50 мл воды и нагревают до кипения; *м*-динитробензол при этом плавится. Смесь охлаждают, воду сливают и повторяют ту же операцию с 5%-ным раствором углекислого натрия и еще дважды с водой. Декантированную жидкость каждый раз отфильтровывают, чтобы собрать небольшое количество увлекаемого ею *м*-динитробензола. Его присоединяют к основной массе и сушат на воздухе.

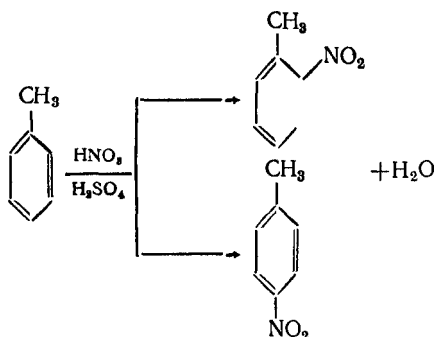
Выход сырого *м*-динитробензола около 15 г.

Для получения чистого *м*-динитробензола часть полученного *м*-динитробензола перекристаллизовывают из спирта.

2 г сырого *м*-динитробензола помещают в круглодонную колбу на 50 мл, наливают 15—20 мл спирта, закрывают пробкой с обратным водяным холодильником и нагревают на кипящей водяной бане

до полного растворения осадка. Спиртовой раствор *m*-динитробензола быстро фильтруют через «микроотсос», погруженный в стакан с горячей водой. Затем раствор *m*-динитробензола переливают в чистый стакан на 50—100 мл. Когда смесь остынет, кристаллы *m*-динитробензола отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе. *m*-Динитробензол образует бесцветные длинные иглы с т. пл. 89° С.

о- и *p*-Нитротолуол



Толуол 27,3 г (31 мл)
Азотная кислота ($d = 1,4$) 37 г (26 мл)
Серная кислота ($d = 1,84$) 26 мл

Трехгорлая колба на 250 мл
Капельная воронка
Термометр
Колба плоскодонная на 100 мл
Стакан на 250 мл
Делительная воронка
Холодильник воздушный
Мешалка

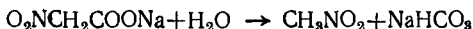
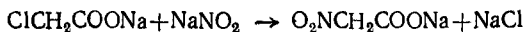
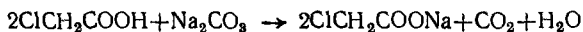
В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, доходящим почти до дна колбы, и капельной воронкой, помещают толуол, к которому приливают нитрующую смесь (при комнатной температуре). Нитрующую смесь приготавливают в другой колбе: к азотной кислоте приливают порциями при сильном перемешивании и охлаждении холодной водой серную кислоту.

Скорость добавления нитрующей смеси следует отрегулировать таким образом, чтобы температура реакционной массы не превышала 60° С во избежание образования побочных продуктов — полинитропроизводных. При проведении нитрования реакционную колбу охлаждают холодной водой.

После прибавления всей нитрующей смеси реакционную смесь нагревают 30 мин на водяной бане при 60° С. Охлажденную реакционную массу переносят в делительную воронку, отделяют нижний кислотный слой, а верхний слой несколько раз промывают водой. Масляный слой сушат прокаленным хлористым кальцием (см. «Нитробензол»), после чего отгоняют не вошедший в реакцию толуол. Остаток после перегонки переносят в стакан емкостью 250 мл и охлаждают в течение 8 ч смесью льда с солью (можно поместить на это время в холодильник). Выделившиеся кристаллы *p*-нитротолуола отфильтро-

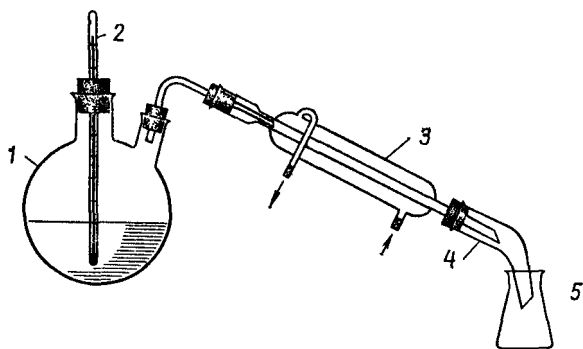
вывают и перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 232—238° С*. Масляный слой перегоняют из того же прибора, собирая фракцию с т. кип. 216—222° С. Она состоит главным образом из *o*-нитротолуола. Выход смеси изомеров нитротолуола около 37—40 г.

Нитрометан



Монохлоруксусная кислота 50 г
Нитрит натрия 36 г
Углекислый натрий (безводный) 30 г

Круглодонная двухгорлая колба на 500 мл
Холодильник водяной
Термометр



Получение нитрометана проводят в приборе, изображенном на рис. 67.

В колбу помещают 50 г монохлоруксусной кислоты, растворяют ее в 100 мл воды и постепенно прибавляют 30 г безводного углекислого натрия до слабощелочной реакции по фенолфталеину. Затем приливают раствор 36 г нитрита натрия в 100 мл воды и осторожно нагревают

Рис. 67. Прибор для получения нитрометана:
1 — двухгорлая колба, 2 — термометр, 3 — холодильник; 4 — алонж; 5 — приемник

колбу на сетке. Обычно при температуре около 80° С начинают выделяться первые пузырьки двуокиси углерода и нагревание прекращают. Однако если реакция идет слишком медленно, смесь осторожно нагревают до 85° С. При этой температуре разложение натриевой соли нитроуксусной кислоты происходит так быстро, что дальнейшего нагревания не требуется. Образующийся нитрометан отгоняется с водой. По мере течения реакции температура смеси самопроизвольно повышается до 100° С, после чего возобновляют нагревание, доводя за 10 мин температуру до 110° С.

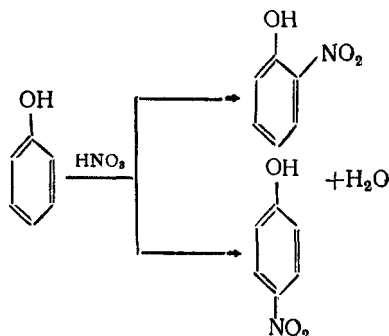
Полученный дистиллят переносят в делительную воронку и отделяют нитрометан (нижний слой). Водный слой (верхний) насыщают поваренной солью и при перегонке его из колбы Вюрца получают еще некоторое количество нитрометана.

* Для того чтобы избежать перегрева жидкости, перегонную колбу следует нагревать на бане.

Нитрометан сушат хлористым кальцием и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 98—101° С.

Выход 10—12 г.

о- и п-Нитрофенол



Фенол 28,2 г

Азотная кислота ($d = 1,11$) 162 г
(146 мл)

Круглодонная колба на 500 мл

Холодильник Либиха

Колба коническая на 50 мл

Стакан на 300 мл

Колба Бунзена

Воронка Бюхнера

Установка для перегонки с паром

Фенол помещают в коническую колбу, прибавляют 5 мл воды и нагревают на сетке до плавления. Азотную кислоту помещают в круглодонную колбу, охлаждают водой и постепенно приливают расплавленный фенол при помешивании и постоянном охлаждении так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 20° С. Реакционную смесь оставляют в ледяной воде на 5—6 ч, периодически взбалтывая. Затем сливают кислотный слой с темной маслянистой массы и промывают ее несколько раз водой методом декантации.

Маслянистую, частично осмолившуюся массу подвергают перегонке с водяным паром. При этом отгоняется о-нитрофенол в виде желтого, быстро кристаллизующегося масла. Если о-нитрофенол начнет кристаллизоваться в холодильнике, следует уменьшить подачу воды в холодильник.

Кристаллы о-нитрофенола отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе.

Выход чистого о-нитрофенола около 8 г. Т. пл. 45° С. рК о-нитрофенола 7,23. о-Нитрофенол перекристаллизовывают из метилового спирта.

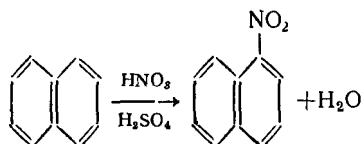
Для выделения п-нитрофенола оставшуюся в колбе смолистую массу кипятят с 170 мл 10%-ного раствора едкого натра и небольшим количеством активного угля и затем фильтруют. Еще горячий темный фильтрат упаривают в стакане до тех пор, пока капля раствора после охлаждения не будет застывать. Раствор охлаждают, выделившийся п-нитрофенолят натрия отфильтровывают, промывают несколько раз

небольшими порциями 10%-ного раствора едкого натра и хорошо отсасывают на фильтре.

n-Нитрофенолят натрия переносят в стакан и при нагревании разлагают 10%-ной соляной кислотой. Выделившийся *n*-нитрофенол по охлаждению застывает. Водный слой сливают, а *n*-нитрофенол перекристаллизовывают из 1—2%-ной соляной кислоты. Бесцветные кристаллы отфильтровывают и сушат на воздухе.

Выход *n*-нитрофенола 3—4 г. Т. пл. 114°С. рК *n*-нитрофенола 7,15.

α-Нитронафталин



Нафталин 12,8 г
Азотная кислота ($d = 1,4$) 10 г
(7 мл)
Серная кислота ($d = 1,84$) 13 мл

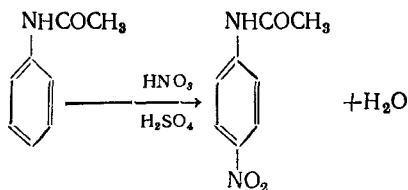
Фарфоровый стакан на 100 мл
Термометр
Колба Бунзена и воронка Бюхнера
Мешалка

В фарфоровом стакане на 100 мл смешивают серную кислоту с 7 мл воды и приливают азотную кислоту. К нитрующей смеси, нагретой до 50°С (термометр в смеси), присыпают тонко растертый нафталин. Перемешивание (с помощью механической мешалки) ведут в течение одного часа при 50°С. Затем повышают температуру до 60°С и перемешивают еще один час.

После охлаждения сливают кислую воду с застывшего в виде лепешки α-нитронафталина и отмывают от него кислоту двукратной обработкой кипящей воды. При этом с парами воды отгоняются остатки нафталина. Расплавленный α-нитронафталин выливают в энергично перемешиваемую холодную воду. Он застывает в виде маленьких шариков — гранул, которые отфильтровывают и сушат на воздухе.

Выход около 15 г. Часть сырого α-нитронафталина перекристаллизовывают из метилового спирта. α-Нитронафталин выпадает в виде желтых игл с т. пл. 61°С.

n-Нитроацетанилид



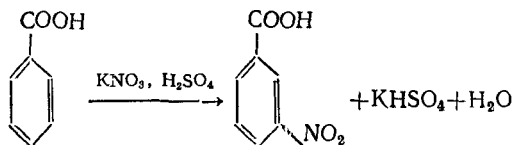
Ацетанилид 1 г
Уксусная кислота ледяная 1 г (1 мл)
Серная кислота ($d = 1,84$) 2 мл
Азотная кислота ($d = 1,50$) 0,6 г (0,4 мл)

Пробирка на 20 мл
Микроотсос

В широкую пробирку помещают 1 мл ледяной уксусной кислоты и 1 г тонко растертого ацетанилида и энергично встряхивают, затем прибавляют 2 мл серной кислоты. Разогревающуюся смесь охлаждают водой из-под крана. Затем по каплям прибавляют азотную кислоту так, чтобы температура смеси не превышала 20° С. После того как вся азотная кислота прибавлена, пробирку оставляют стоять в течение 20 мин. Далее к реакционной смеси прибавляют кусочки льда и ледяную воду. При этом *n*-нитроацетаниlid выпадает в осадок. Через 10 мин отфильтровывают на микроотсосе бледно-желтый осадок, промывают его холодной водой, 3—5 каплями спирта, отжимают и высушивают на воздухе. Если препарат недостаточно чист, его перекристаллизуют из 2 мл спирта.

Температура плавления *n*-нитроацетанилида 207° С.

***m*-Нитробензойная кислота**



Бензойная кислота 6 г
Серная кислота ($d = 1,84$) 15,6 мл
Нитрат калия 12 г
Едкий барий 21 г

Стакан фарфоровый или трехгорлая колба на 50 мл
Мешалка
Установка для перегонки с водяным паром
Колба Бунзена и воронка Бюхнера
Прибор для горячего фильтрования

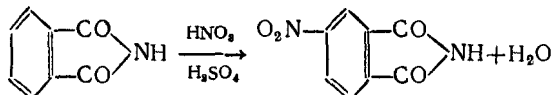
В фарфоровый стакан или трехгорлую колбу на 50 мл наливают 15,6 мл серной кислоты и нагревают на водяной бане до 70° С (термометр в стакане). Удаляют баню и при постоянном перемешивании постепенно прибавляют к раствору порошкообразную смесь 6 г чистой бензойной кислоты и 12 г нитрата калия. Смесь прибавляют таким образом, чтобы температура реакционной массы не была выше 80° С. В случае необходимости ее охлаждают с помощью бани с холодной водой. Затем реакционную массу нагревают на водяной бане при 80—90° С до тех пор, пока на поверхности не образуется маслянистый слой нитробензойной кислоты, который после охлаждения затвердевает. Нижний слой, содержащий смесь KHSO_4 и H_2SO_4 , отделяют, а оставшийся осадок промывают холодной водой и дважды кипящей водой. Для отделения непрореагировавшей бензойной кислоты продукт перегоняют с водяным паром.

Очищают *m*-нитробензойную кислоту в виде бариевой соли, которая очень мало растворима в холодной воде. Сырую *m*-нитробензойную кислоту растворяют в 20-кратном (по весу) количестве воды и обрабатывают горячим раствором едкого бария до слегка щелочной реакции. Затем добавляют 250 мл воды и кипятят смесь до полного растворения осадка. Горячий раствор фильтруют и после охлаждения отфильтровывают бариевую соль *m*-нитробензойной кислоты.

Для получения свободной *м*-нитробензойной кислоты бариевую соль нагревают с 10%-ной соляной кислотой; после охлаждения отфильтровывают выпавшую *м*-нитробензойную кислоту, промывают холодной водой и перекристаллизовывают из горячей воды.

Температура плавления *м*-нитробензойной кислоты 141° С.

4-Нитрофталимид



Фталимид 10 г

Серная кислота ($d = 1,84$) 70 мл

Азотная кислота ($d = 1,5$) 18 г (12 мл)

Стакан на 250 мл

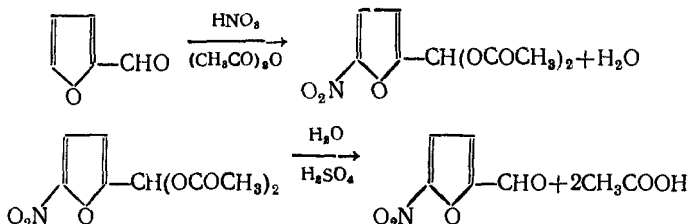
Мешалка

Колба Бунзена и воронка Бюхнера

В стакане готовят смесь серной и азотной кислот. Смесь охлаждают ледяной водой до 10—12° С. Затем при постоянном перемешивании и по возможности быстро прибавляют 10 г фталимида, поддерживая температуру реакционной массы 10—15° С. Смеси дают нагреться до комнатной температуры и оставляют на ночь.

Прозрачный светло-желтый раствор при энергичном перемешивании медленно выливают на 200—250 г толченого льда; при этом температура смеси не должна подниматься выше 20° С. Кристаллический сырой 4-нитрофталимид отфильтровывают (следует применять полотняный фильтр) и полученную массу четырежды промывают, размешивая ее в 100 мл ледяной воды. Сырой 4-нитрофталимид перекристаллизовывают из 95%-ного спирта. Получается 6—7 г 4-нитрофталимида с т. пл. 198° С.

5-Нитрофурфурол



Фурфурол 48 г (42 мл)

Уксусный ангидрид 390 г (354 мл)

Азотная кислота ($d = 1,42$) 51 г (36 мл)

Серная кислота ($d = 1,84$) 1,8 мл

Серная кислота ($d = 1,84$) 13,3 мл

Трехгорлая колба на 1 л

Капельная воронка

Термометр

Мешалка

Колба Бунзена и воронка Бюхнера

Холодильник воздушный

Делительная воронка

Трехгорлая колба на 0,5 л

Получение 5-нитрофурфуролдиацетата. В трехгорлую литровую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и

термометром, опущенным почти до дна колбы, помещают 360 *мл* уксусного ангидрида и, поддерживая температуру содержимого колбы около 0° С, приливают 51 *г* азотной кислоты и 3,3 *г* серной кислоты. Затем к нитрующей смеси приливают в течение 20 *мин* 48 *г* свежеперегнанного фурфурола так, чтобы температура смеси не превышала 10° С. Затем зеленоватый раствор перемешивают полтора часа при 15—18° С, после чего к нему приливают 300 *мл* воды, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не была выше 10° С. Образуется светло-оранжевая эмульсия, к которой при перемешивании приливают 60 *мл* 20%-ного раствора трехзамещенного фосфорнокислого натрия (Na_3PO_4), поддерживая температуру реакционной смеси около 53—55° С, после чего продолжают перемешивание еще час при комнатной температуре.

Нитрофурфуролдиацетат выделяется в виде светло-коричневых кристаллов, которые отфильтровывают, промывают на фильтре водой и сушат.

Т. пл. 87—89° С. Выход около 79 *г*. После перекристаллизации из спирта — слегка желтоватые кристаллы с т. пл. 91—92° С.

Получение 5-нитрофурфурола. В трехгорлую колбу на 0,5 *л*, снабженную механической мешалкой, воздушным холодильником и капельной воронкой, помещают 11 *г* нитрофурфуролдиацетата и при перемешивании в течение 15 *мин* приливают раствор 13,3 *мл* серной кислоты (плотн. 1,83) в 48 *мл* воды. Затем реакционную массу 1 *ч* нагревают на кипящей водяной бане. В течение всего опыта в колбу пропускают умеренный ток CO_2 . Нитрофурфурол выделяется на дне колбы в виде темно-вишневой маслянистой жидкости. После охлаждения реакционной смеси нитрофурфурол экстрагируют 250 *мл* эфира. Эфирный экстракт промывают небольшими порциями воды до исчезновения реакции на ион SO_4^{2-} и сушат прокаленным сульфатом натрия. Эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме, отбирая фракцию нитрофурфурола в пределах 128—132° С при 10 *мм рт. ст.* Выход 5,2 *г*.

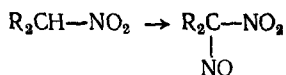
Нитрофурфурол — желтоватая маслянистая жидкость, быстро кристаллизующаяся в светло-желтые кристаллы, с т. пл. 35—36° С. Перекристаллизовывается из петролейного эфира.

3. НИТРОЗИРОВАНИЕ

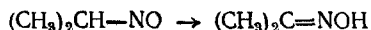
Нитрозирование — процесс, в результате которого атом водорода в органических соединениях замещается нитрозогруппой. При этом образуются нитрозосоединения или изонитрозосоединения — оксимы.

В качестве нитрозирующих агентов используют: азотистую кислоту, хлористый нитрозил, нитрозилсерную кислоту, окислы азота и эфиры азотистой кислоты.

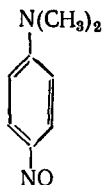
Из алифатических соединений нитрозированию подвергаются те, в которых имеется подвижный атом водорода, активированный ацильной, карбонильной, нитро-, цианогруппой, например



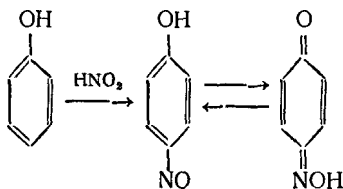
Первичные и вторичные нитрозосоединения изомеризируются в изонитрозосоединения — оксимы:



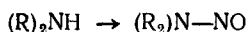
Ароматические углеводороды непосредственному нитрозированию не подвергаются. Легко нитрозируются третичные жирноароматические амины и фенолы. Так, например, из диметиланилина получается *n*-нитрозодиметиланилин



Из фенола образуется *n*-нитрозофенол, который находится в равновесии с таутомерным хиноноксимом:



При нитрозировании вторичных аминов, как жирных, так и ароматических, образуются *N*-нитрозоамины:

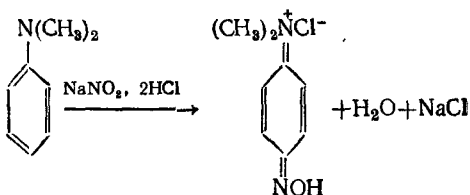


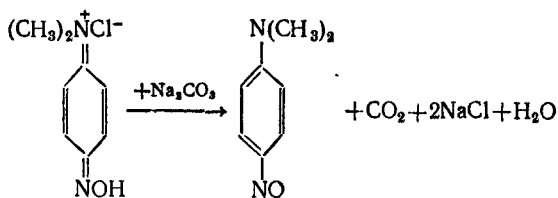
Нитрозирующим агентом является нитрозоний-ион NO^+ , образующийся в кислой среде, например



ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

n-Нитрозодиметиланилин





Диметиланилин 10 г (10 мл)
 Нитрит натрия 6,3 г
 Соляная кислота (5 н.) 63 мл

Стакан на 250 мл
 Капельная воронка
 Мешалка
 Колба Бунзена и воронка Бюхнера
 Термометр

В толстостенном стакане на 250 мл растворяют 10 г диметиланилина в 63 мл 5 н. соляной кислоты (под тягой!). Стакан охлаждают охлаждающей смесью снаружи, либо загружают в него 50—60 г льда и при энергичном перемешивании приливают из капельной воронки раствор 6,3 г нитрита натрия в 25 мл воды. При этом нужно следить за тем, чтобы температура реакционной смеси была в пределах 0—5° С и не происходило выделения окислов азота.

Выпавшую оранжево-желтую солянокислую соль *n*-нитрозодиметиланилина отфильтровывают, промывают 1—2 раза примерно 2 н. соляной кислотой и сушат на воздухе. Препарат можно не сушить, если он используется для дальнейших превращений.

Выход 90% от теоретического.

Для получения свободного основания 3—5 г влажной соли размешивают в стакане с раствором соды (количество соды рассчитывают по уравнению). Когда вся соль перейдет в свободное основание, что можно определить по изменению окраски, его отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе.

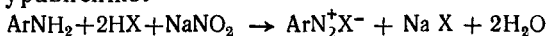
Температура плавления *n*-нитрозодиметиланилина 80° С. Перекристаллизовывается из петroleйного эфира.

4. ДИАЗОТИРОВАНИЕ. АЗОСОЧЕТАНИЕ

ДИАЗОТИРОВАНИЕ

При взаимодействии первичных ароматических аминов с азотистой кислотой в водном растворе в присутствии минеральной кислоты образуются соли диазония (Грисс, 1858). Реакция получения диазониевых солей называется диазотированием.

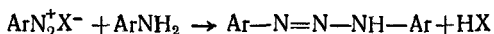
Для диазотирования применяется азотистая кислота, выделяющаяся из нитрита натрия под действием минеральной кислоты. Поэтому обычный метод диазотирования состоит в действии нитрита натрия на раствор амина в минеральной кислоте. Реакция протекает по следующему уравнению:



(здесь X может быть Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, HSO₄⁻ и т. д.).

На практике диазотирование большей частью проводят следующим образом. К охлажденному водному раствору амина, содержащему минеральную кислоту*, приливают по каплям при размешивании холодный раствор нитрита натрия. Для проведения реакции необходима низкая температура, так как большинство диазосоединений неустойчивы.

В процессе диазотирования раствор должен иметь кислую реакцию, так как при более высоких значениях pH равновесие «ион аммония $\rightleftharpoons$ амин» смещается в сторону свободного основания, которое значительно труднее растворяется в воде (за исключением аминов, содержащих карбоксильные или сульфогруппы), а реакционноспособные формы диазотирующего агента переходят в неактивные формы — свободную азотистую кислоту и нитрит-ион NO_2^- (см. механизм диазотирования). Наконец, при небольших концентрациях водородных ионов образовавшееся диазосоединение реагирует с амином, образуя диазоаминосоединение:



Следует отметить, что анионы галогеноводородных кислот (особенно ионы Br^-) действуют в данной реакции каталитически.

Для контроля кислотности пользуются реакцией на конго красный: посинение индикаторной бумажки от капли раствора указывает на присутствие минеральной кислоты.

Необходимое для реакции количество нитрита натрия следует дозировать как можно точнее, так как, во-первых, диазотирование протекает практически количественно (этой реакцией пользуются при объемном анализе ароматических аминов) и, во-вторых, избыток азотистой кислоты уменьшает устойчивость диазорастворов.

Избыток азотистой кислоты обычно определяют в конце реакции. Для этого пользуются иодкрахмальной бумагой (фильтровальная бумага, пропитанная раствором крахмала и иодистого калия). Образовавшаяся из нитрита в кислой среде азотистая кислота реагирует с иодистым калием, выделяя иод, который с крахмалом дает синее окрашивание.

При правильно проведенном диазотировании реакция на азотистую кислоту должна быть в конце процесса очень слабой.

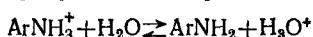
Таким путем получают водные растворы солей диазония, которые используют для дальнейших превращений.

Диазотирование можно проводить и сложными эфирами азотистой кислоты, в частности этил- и амилнитритом, в спирте, ледяной уксусной кислоте, диоксане и других растворителях. Этот метод имеет значение для получения солей диазония в твердом виде. Спиртовой раствор соли диазония разбавляется эфиром, причем диазониевые соли обычно выпадают в чистом виде.

Механизм реакции диазотирования. В реакцию диазотирования вступает свободный ароматический первичный амин, который в кис-

* Как правило, минеральная кислота берется в некотором избытке (2,5 эквивалента на 1 эквивалент амина).

лой среде образуется в результате гидролиза его соли:



Кинетическими исследованиями, проведенными в различных условиях, установлено, что азотистая кислота в реакции диазотирования не участвует как таковая, а превращается сначала в одну из активных форм (нитрозацидий-ион, азотистый ангидрид, галогенонитрозил, нитрозоний-ион):

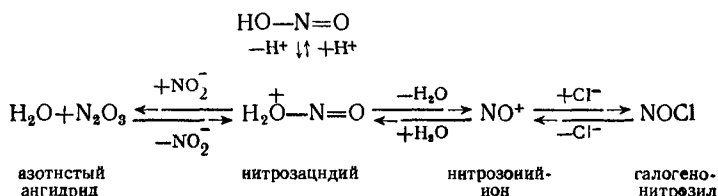
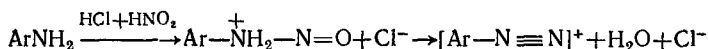
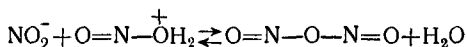


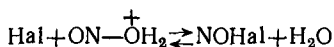
Схема реакции диазотирования может быть изображена следующим образом:



Азотистая кислота, выступая в качестве основания, присоединяет протон и превращается в ион нитрозацидия, который в кислом водном растворе, в присутствии любой минеральной кислоты (кроме галогеноводородной), является диазотирующим агентом. В нейтральном растворе или в растворе с малой кислотностью активной формой является азотистый ангидрид. Последний образуется при взаимодействии нитрозацидия с нитрит-ионом:

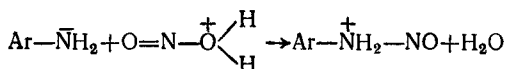


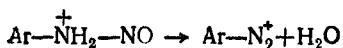
При диазотировании в соляной или бромноводородной кислоте нитрозацидий превращается в хлористый или бромистый нитрозил, которые также являются диазотирующими агентами:



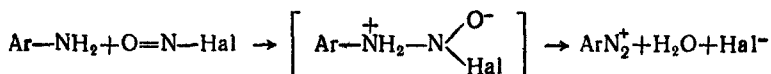
В промышленности и в лабораторной практике особенно часто диазотирование ведется в солянокислом растворе, так как, во-первых, в этих условиях диазотирование идет с большей скоростью (каталитическое действие ионов галогена), во-вторых, солянокислые соли большинства ароматических аминов лучше растворяются в воде, чем сернокислые.

Первичный ароматический амин взаимодействует с диазотирующей частью с образованием ароматического нитроамин (во всех случаях, кроме галогенонитрозила), который в результате ряда превращений переходит в конечный продукт — диазокатион. Например,





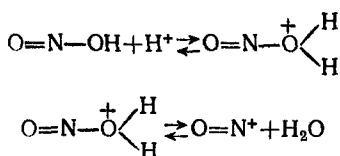
При взаимодействии галогенонитрозила с амином образуется промежуточный комплекс, также быстро превращающийся в катион диазония:



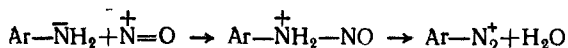
Скорость диазотирования, как и других реакций электрофильного замещения у атома азота, зависит от основности амина, т. е. от активности неподеленной пары электронов аминогруппы диазотируемого амина.

Амины диазотируются тем легче, чем выше их основность. Когда основность амина сильно понижена вследствие наличия в ядре заместителей II рода, как, например, в *n*-нитроанилине, диазотирование следует проводить в более концентрированных растворах сильных кислот. В этом случае диазотирующим агентом является, вероятно, нитрозоний-ион NO^+ .

При этом имеет место следующее равновесие:



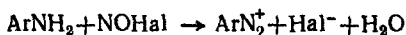
Нитрозоний-ион — это самый активный диазотирующий агент. Впервые он был обнаружен в 1950 г. при исследовании спектров комбинационного рассеяния растворов азотистой кислоты в хлорной или серной кислотах. Взаимодействие его с диазотируемым амином протекает, по-видимому, аналогично другим диазотирующим агентам:



Если диазотирование проводят эфирами азотистой кислоты ($\text{R}-\text{ONO}$), то сначала образуется галогенонитрозил:



который и является диазотирующим агентом:



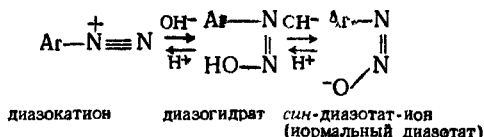
Реакция диазотирования, как указывалось, проводится в кислой среде. Кинетические исследования показали, что кислота оказывает двойственное влияние на скорость этой реакции. С одной стороны, наличие кислоты уменьшает концентрацию свободного амина и тем самым замедляет реакцию, а с другой — обуславливает возникновение диазотирующего агента (нитрозацидия, галогенонитрозила).

Обычно ускорение диазотирования, обусловленное увеличением концентрации диазотирующего агента, превосходит замедление, связанное с уменьшением концентрации свободного амина.

Образующийся в результате реакции диазотирования диазокатион является сильным электрофильным реагентом: из всех форм диазосоединений только он вступает в реакцию азосочетания.

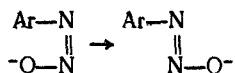
Кислотноосновные свойства диазосоединений. При добавлении щелочи к растворам диазониевых солей последние превращаются в диазогидрат. Диазогидрат является амфотерным соединением и, как все амфотерные соединения, обладает свойствами слабой кислоты и слабого основания. Выделить диазогидрат из раствора не удастся.

В щелочных растворах диазогидрат превращается в *син*-диазотатион, а при подкислении растворов диазогидрата образуется диазокатион. Все эти превращения обратимы:

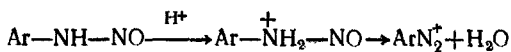


Таким образом, возникновение различных форм диазосоединений зависит от концентрации ионов водорода в растворе: в кислом растворе равновесие сдвигается в сторону образования солей диазония; наоборот, при повышении pH среды оно сдвигается вправо, в сторону образования диазотат-иона.

син-Диазотат обладает способностью постепенно самопроизвольно изомеризоваться в *анти*-диазотат:



В кислой среде *анти*-диазотат присоединяет протон и превращается в нитрозамин, который плохо растворим в воде. В кислой среде, как уже отмечалось при описании реакции диазотирования, нитрозамин превращается в диазокатион:

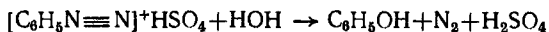


Нитрозамин при быстром подкислении щелочных растворов диазосоединений может быть выделен в виде желтого осадка.

РЕАКЦИИ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

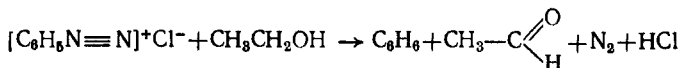
Реакции диазосоединений делятся на две категории: реакции с отщеплением азота и заменой его на другие группы и реакции, в которых азот сохраняется. К последним относится реакция азосочетания.

Замена диазогруппы на другие группы. 1) **Получение фенолов.** При нагревании кислых растворов диазосоединений они разлагаются с выделением азота и образованием фенолов:



Эта реакция является одним из способов препаративного получения фенолов.

2) Получение ароматических углеводов и эфиров фенолов. При обработке растворов солей диазония некоторыми восстановителями диазогруппа замещается водородом. Эта реакция осуществляется обычно диазотированием аминов в спиртовом растворе с последующим нагреванием. Спирт отдает водород, превращаясь при этом в альдегид:



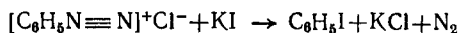
Параллельно с замещением диазогруппы водородом часто протекает побочная реакция, приводящая к эфирам фенолов:



Направление реакции зависит от строения диазосоединения (от заместителей в ядре) и от кислотности раствора.

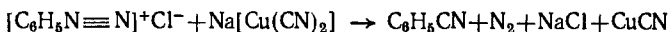
Реакция замещения диазогруппы водородом широко применяется для получения соединений, которые трудно или невозможно получить другим путем. Так, например, простейшим методом получения 1,3,5-три-бромбензола является диазотирование 2,4,6-триброманилина и последующее восстановление образовавшегося диазосоединения спиртом.

3) Получение галогенопроизводных ароматических углеводов. Обработкой кислого раствора соли фенилдиазония иодистым калием получают с хорошим выходом иодбензол:



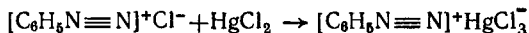
Хлористые и бромистые производные ароматического ряда в аналогичных условиях образуются с небольшими выходами. С хорошим выходом они получаются в присутствии солей полухлористой и полубромистой меди (реакция Зандмейера) или медного порошка (Гаттерман). Каталитическое действие меди наблюдается и в других реакциях замещения.

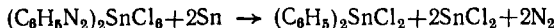
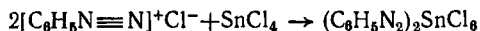
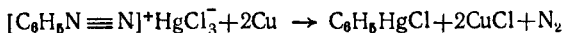
4) Получение нитрилов ароматических кислот. Из солей диазония в присутствии цианистой меди могут быть получены нитрилы ароматических кислот:



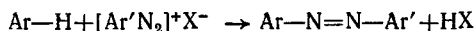
Реакция имеет препаративное значение.

5) Получение металлоорганических соединений. Металлоорганические соединения из солей диазония (А. Н. Несмеянов) получают при разложении комплексов хлористого арилдиазония с хлоридами тяжелых металлов, например:





Реакции, идущие без выделения азота. Азосочетание. Важным свойством диазосоединений является их способность вступать в реакцию азосочетания с ароматическими фенолами, аминами и другими соединениями с образованием азосоединений. Реакцию можно представить следующим образом:



Амины, применяемые для получения диазосоединения, принято называть *диазосоставляющими*. Наиболее важными диазосоставляющими являются анилин, метаниловая кислота, сульфаниловая кислота, *n*-нитроанилин, 1-нафтиламин-5-сульфокислота, бензидин и его производные.

Вещества, с которыми взаимодействуют диазосоединения в реакции азосочетания, называют *азосоставляющими*.

В качестве азосоставляющих применяются фенол, β -нафтол, *m*-фенилендиамин, α -нафтиламин, нафтиламинсульфокислоты, нафтол-сульфокислоты и аминафтолсульфокислоты.

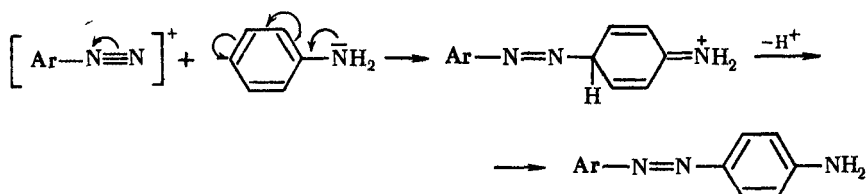
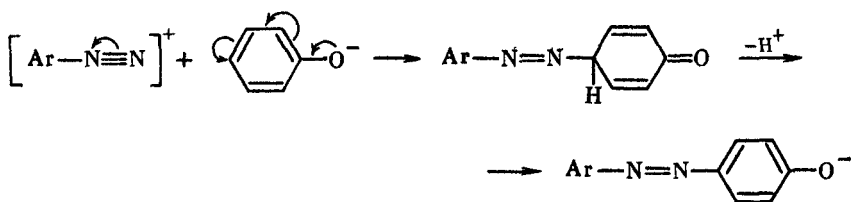
Варьируя диазо- и азосоставляющие, оказалось возможным получить тысячи азосоединений, которые являются ценными красящими веществами (азокрасители). Число выпускаемых промышленностью азокрасителей превышает число красителей всех остальных классов, а по весу их вырабатывают около 40% от всего количества красителей.

Условия проведения реакции азосочетания прежде всего зависят от строения азосоставляющих. Сочетание с аминами обычно осуществляется в кислой или слабокислой среде с рН 3,5—7,0, а с фенолами — в растворах с рН от 5,0 до 9,0.

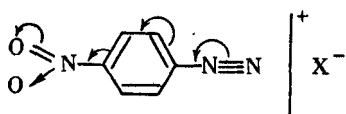
Обычно при проведении реакции азосочетания прибавляют при энергичном перемешивании охлажденный раствор соли диазония к охлажденному раствору азосоставляющей.

Активной формой диазосоединения в реакции сочетания является диазокатион. Кинетические данные показали, что при сочетании фенолов скорость реакции возрастает в интервале рН 5—8. Чем больше рН, тем сильнее равновесие фенол — фенолят-ион смещается в сторону фенолят-иона. Таким образом, фенолят-ион является активной формой, вступающей в азосочетание.

Измерение скоростей реакции при сочетании аминов в пределах рН 2—6 показало, что скорость возрастает до некоторого предела, соответствующего максимальной концентрации свободного амина. Таким образом, амин взаимодействует в виде основания, а не в форме соли. Диазокатион атакует пара- или орто-положения ароматического амина и фенолят-иона, т. е. места, где электронная плотность наибольшая:



Скорость реакции азосочетания зависит от строения диазосоставляющей и азосоставляющей. Азосочетание протекает тем легче, чем больше электронная плотность на атоме углерода, который атакован диазокатионом. Активность диазосоставляющей тем больше, чем больше величина $+\delta$ -заряда на диазогруппе. Поэтому активность диазосоставляющей повышается при наличии в ядре заместителей II рода и падает при наличии заместителей I рода. Этим, например, обусловлена высокая активность в реакции азосочетания *p*-нитрофенилдиазония

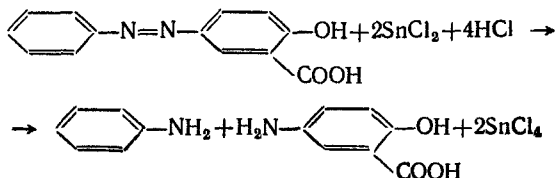


и еще большая активность 2,4,6-тринитрофенилдиазония, который способен сочетаться с мезитиленом, изопреном и бутадиеном.

Фенол и амины сочетаются в первую очередь в *p*-положение. Если это положение занято группами COOH или SO_3H , то они могут вытесняться. При наличии в *p*-положении группы OCH_3 сочетание происходит в *o*-положение.

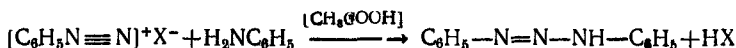
α -Нафтол сочетается преимущественно в положение 4; β -нафтол — только в положение 1.

Следует подчеркнуть, что азосоединения иногда применяются для получения аминов, которые другим путем получить трудно. Для этой цели азосоединение восстанавливается, например хлористым оловом:



Восстановление можно проводить металлами (цинк, железо, олово) в кислой среде, гидросульфитом натрия. Восстановление азокрасителей хлористым оловом и сернокислым ванадием часто применяют для количественного их определения. Эта реакция используется также для установления строения азокрасителей.

Некоторые первичные и вторичные амины взаимодействуют с диазосоединениями с образованием диазоаминосоединения. К таким аминам относится анилин, при взаимодействии которого с фенилдиазонием получается диазоаминобензол:

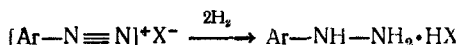


Обычно диазоаминосоединения выделяются из раствора в виде желтого осадка.

При действии сильных кислот диазоаминосоединения превращаются в аминазосоединения, например диазоаминобензол — в *p*-аминоазобензол:



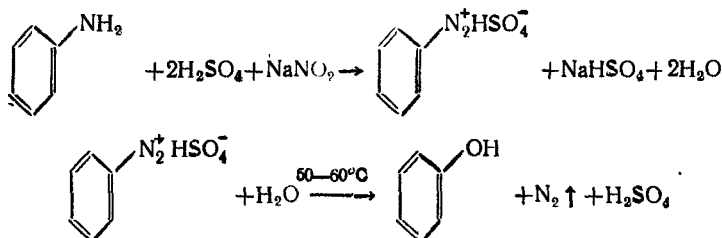
Важной реакцией, протекающей без выделения азота, является восстановление диазосоединений с образованием гидразинов:



Для этого раствор соли диазония смешивают с раствором хлористого олова при низкой температуре или же действуют на соль диазония солями сернистой кислоты.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Фенол



Анилин 9,3 г (9,1 мл)
Серная кислота ($d = 1,84$) 10 мл
Нитрит натрия 7,3 г
Эфир 60 мл

Стакан фарфоровый на 250 мл
Круглодонная колба на 500 мл
Воронка капельная
Мешалка
Установка для перегонки с водяным паром
Установка для перегонки фенола с коротким воздушным холодильником

В толстостенный стакан наливают 50 мл воды, при тщательном перемешивании осторожно приливают 10 мл концентрированной сер-

ной кислоты и добавляют 9,3 свежеперегнанного анилина. Раствор охлаждают до 0° С, постепенно добавляя к нему 75 г мелко раздробленного льда при сильном перемешивании, чтобы выделяющийся сернокислый анилин был мелкокристаллическим.

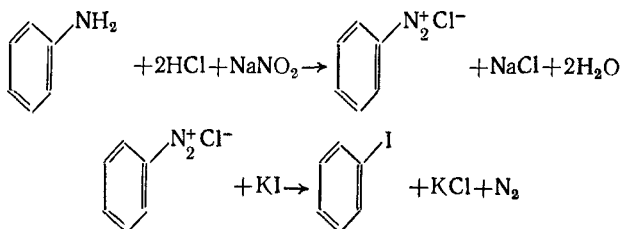
К охлажденной смеси из капельной воронки медленно, по каплям, при энергичном перемешивании приливают охлажденный до 0—5° С раствор 7,3 г нитрита натрия в 30 мл воды. Температура реакционной смеси при этом не должна превышать 8° С. Когда большая часть раствора нитрита натрия уже находится в реакционной смеси, прекращают его приливание и через 5 мин берут пробу на присутствие свободной азотистой кислоты. Для этого каплю раствора наносят на иодкрахмальную бумажку. Если на бумаге не появляется синее пятно, продолжают добавление раствора нитрита натрия. Одновременно надо следить за тем, чтобы раствор все время имел кислую реакцию (по конго). Наряду с присутствием свободной азотистой кислоты в растворе признаком конца реакции является полный переход сернокислого анилина в раствор.

Раствор соли диазония переносят в колбу на 500 мл и нагревают на водяной бане (температура бани 50—60° С) с обратным холодильником до прекращения выделения азота (15—20 мин). Полученный фенол отгоняют с водяным паром до тех пор, пока проба дистиллята не перестанет давать помутнения с бромной водой*. Дистиллят насыщают поваренной солью и фенол несколько раз извлекают эфиром (3 раза порциями по 20 мл). Эфирные вытяжки сушат безводным сульфатом натрия или магния. Эфир отгоняют и фенол перегоняют из маленькой колбы, собирая фракцию с т. кип. 179—183° С. После охлаждения фенол должен закристаллизоваться.

Выход фенола около 6 г.

Фенол вызывает при попадании на кожу ожоги. Поэтому при работе с ним следует соблюдать осторожность.

Иодбензол



Анилин 9,3 г (9,1 мл)

Соляная кислота ($d = 1,19$) 25 мл

Нитрит натрия 8 г

Иодистый калий 20 г

Фарфоровый стакан на 250 мл

Круглодонная колба на 500 мл

Воронка капельная

Мешалка

Установка для перегонки с паром

Установка для перегонки иодбензола
с воздушным холодильником

* Так как проба с бромной водой очень чувствительна, можно ограничиться отгонкой 200 мл дистиллята.

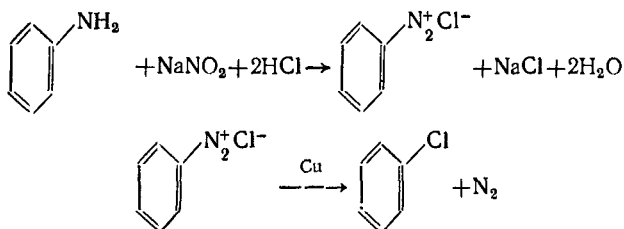
В фарфоровом стакане емкостью 250 мл смешивают 25 мл концентрированной соляной кислоты с 25 мл воды и к раствору прибавляют 9,3 г свежеперегнанного анилина. Раствор охлаждают до 1—2° С и постепенно добавляют из капельной воронки при непрерывном перемешивании раствор 8 г нитрита натрия в 20 мл воды. Добавление нитрита натрия следует вести с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 5° С. Для этого стакан с реакционной массой охлаждают льдом или кусочки льда бросают в реакционную смесь. Окончание реакции проверяют по иодкрахмальной бумажке.

Полученный раствор соли диазония постепенно, при перемешивании, добавляют в круглодонную колбу (емкостью 500 мл) с раствором 20 г иодистого калия в 30 мл воды (не допуская выделения окислов азота) и смесь оставляют на 2—2,5 ч в бане с ледяной водой. Затем к колбе присоединяют воздушный холодильник и нагревают на кипящей водяной бане до прекращения выделения азота. Раствор подщелачивают концентрированным раствором щелочи до сильно-щелочной реакции, чтобы связать побочный продукт реакции — фенол. Иодбензол отгоняют с водяным паром. Перегонку ведут до тех пор, пока из холодильника не перестанут стекать маслянистые тяжелые капли.

Иодбензол отделяют и сушат безводным хлористым кальцием. Перегоняют из маленькой колбы, собирая фракцию с т. кип. 185—189° С.

Выход иодбензола 15—16 г.

Хлорбензол



Анилин 20 г (19,5 мл)
 Соляная кислота ($d = 1,19$) 70 мл
 Нитрит натрия 15 г
 Медь (порошок) 13 г
 Эфир 40 мл

Фарфоровый стакан на 400 мл
 Мешалка
 Воронка капельная
 Установка для перегонки с водяным паром
 Установка для перегонки хлорбензола

В стакан на 400 мл помещают 20 г анилина, прибавляют 30 мл воды и, при перемешивании, 70 мл концентрированной соляной кислоты. Охлаждают до 5° С и продолжают перемешивание, пока не образуется кашица из соли анилина. Затем к смеси добавляют постепенно раствор 15 г нитрита натрия в 30 мл воды. Конец диазотирования контролируют по иодкрахмальной бумажке. По окончании диазотирования, не вынимая стакан из ледяной воды, к смеси небольшими порциями прибавляют 3 г порошка меди. Начинается сильное выделение азота.

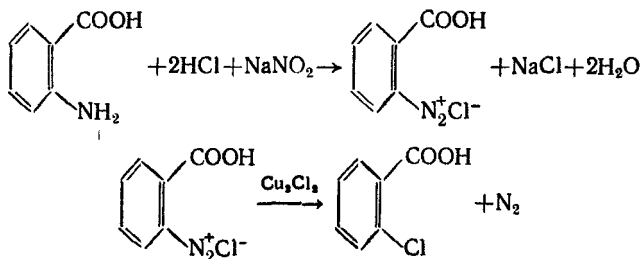
Когда выделение азота станет очень слабым, сосуд вынимают из охлаждающей бани и при перемешивании добавляют в него оставшуюся медь. Сразу после этого хлорбензол отгоняют с водяным паром из литровой круглодонной колбы. Перегонку с водяным паром ведут до тех пор, пока не прекратится выделение маслянистых капель хлорбензола. Затем дистиллят охлаждают и полученный хлорбензол отделяют в делительной воронке. Водный раствор дважды извлекают эфиром (каждый раз по 20 мл). Эфирные вытяжки соединяют с хлорбензолом и эфирный раствор сушат хлористым кальцием. Эфир отгоняют, а хлорбензол перегоняют и собирают фракцию в интервале около 5°, начиная от 127° С.

Выход около 15 г.

Получение медного порошка. 50 г медного купороса растворяют в 175 мл горячей воды, охлаждают до комнатной температуры и при перемешивании вносят в раствор небольшими порциями 17,5 г цинковой пыли до полного обесцвечивания раствора.

Выпавший медный порошок промывают водой, а затем 5%-ым раствором соляной кислоты до прекращения выделения водорода. После этого продукт отфильтровывают, промывают водой и сохраняют в виде пасты.

o-Хлорбензойная кислота



Антралиловая кислота 13,7 г
Соляная кислота ($d = 1,19$) 53 мл
Нитрит натрия 8 г
Полухлористая медь 10 г

Фарфоровый стакан на 400 мл
Мешалка
Воронка капельная
Колба Бунзена
Воронка Бюхнера

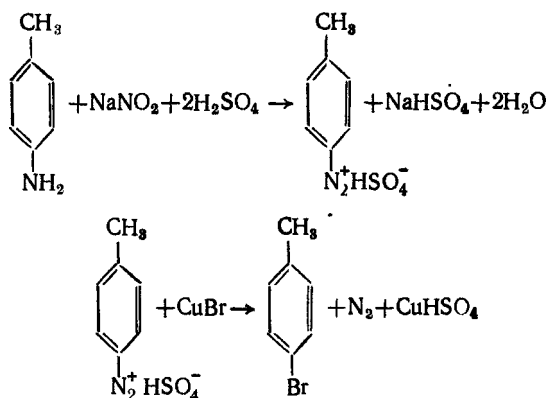
13,7 г антралиловой кислоты размешивают в фарфоровом стакане с 40 мл воды, 28 мл концентрированной соляной кислоты и 20 г льда. Затем при непрерывном размешивании и наружном охлаждении льдом с солью постепенно прибавляют раствор 8 г нитрита натрия в 40 мл воды. Полученный прозрачный раствор соли диазония очень медленно вливают при размешивании в раствор 10 г полухлористой меди в 25 мл соляной кислоты. Происходит сильное выделение азота и образование хлорбензойной кислоты.

После окончания реакции осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и переосаждают из содового раствора. Получается мелкокристаллический продукт с т. пл. 140—141° С.

Выход 10 г.

Аналогичным образом может быть получена *о*-бромбензойная кислота в присутствии полубромистой меди.

n-Бромтолуол



Медный купорос 9,45 г
 Медные стружки 3 г
 Бромистый натрий 23 г
 Серная кислота ($d=1,84$) 19 мл
n-Толуидин 16 г (10,4 мл)
 Нитрит натрия 10,5 г

Круглодонная колба на 500 мл
 Водяной холодильник
 Фарфоровый стакан на 400 мл
 Капельная воронка
 Мешалка
 Установка для перегонки с водяным паром
 Установка для перегонки *n*-бромтолуола

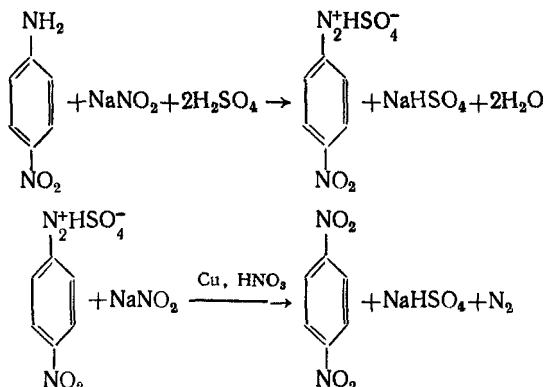
Приготовление раствора полубромистой меди. Смесь из 9,45 г медного купороса, 3 г медных стружек, 23 г бромистого натрия, 2,5 мл концентрированной серной кислоты и 150 мл воды нагревают в круглодонной колбе емкостью 0,5 л с обратным холодильником в течение 3—4 ч до тех пор, пока раствор не станет светло-желтым.

Приготовление раствора соли диазония. В фарфоровый стакан помещают 16 г *n*-толуидина, 150 мл воды и при перемешивании и охлаждении добавляют 16,4 мл концентрированной серной кислоты. Затем, поддерживая температуру около 10° С, прибавляют по каплям раствор 10,5 г нитрита натрия в 17 мл воды. Диазотирование занимает 20—25 мин. Конец реакции диазотирования контролируют по иодкрахмальной бумажке.

Получение *n*-бромтолуола. Литровую колбу, содержащую раствор полубромистой меди, снабжают капельной воронкой, прямым холодильником и паропроводящей трубкой, доходящей до дна колбы. Раствор меди нагревают до кипения и через капельную воронку медленно приливают раствор соли диазония. Одновременно через реакционную смесь пропускают пар и отгоняют образующийся *n*-бромтолуол. Дистиллят подщелачивают раствором NaOH, *n*-бромтолуол отделяют от водного раствора, сушат хлористым кальцием и перегоняют с коротким воздушным холодильником, собирая фракцию 183—185° С.

n-Бромтолуол кристаллизуется при комнатной температуре. Выход 15,5—16 г.

n-Динитробензол



n-Нитроанилин 3,5 г
 Нитрит натрия 11,5 г
 Серная кислота ($d = 1,84$) 6 мл
 Медь (порошок) 7 г
 Азотная кислота (63%-ная) 25 г

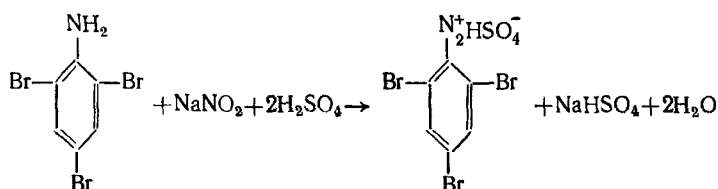
Стакан на 500 мл
 Стакан на 100 мл
 Мешалка
 Установка для перегонки с паром

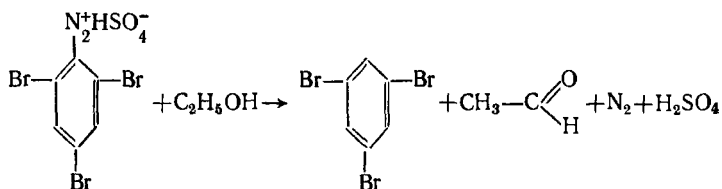
В стакан емкостью 0,5 л помещают 30 мл воды, в ней растворяют 11,5 г нитрита натрия, добавляют 7 г порошкообразной меди (приготовление см. стр. 108) и нагревают смесь при перемешивании до 60° С. Затем частями приливают теплый раствор 3,5 г *n*-нитроанилина в 30 мл воды, подкисленной 6 мл концентрированной серной кислоты. При добавлении каждой порции раствора *n*-нитроанилина смесь вспенивается.

Раствор *n*-нитроанилина добавляют в течение 2,5—3 ч, поддерживая температуру 60—70° С. Затем, продолжая перемешивание, реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, подкисляют азотной кислотой до начала вспенивания, связанного с выделением азота и его окислов, и перегоняют с водяным паром, собирая 1,5—2 л дистиллята, из которого (частично уже в холодильнике) кристаллизуется *n*-динитробензол. По охлаждении осадок отсасывается на воронке Бюхнера.

Выход *n*-динитробензола 2,2—2,5 г; т. пл. 169—170° С.

сис-Трибромбензол





Триброманилин 2 г
 Этиловый спирт 15 мл (абс.)
 Бензол 5 мл
 Серная кислота ($d=1,84$) 1 мл
 Нитрит натрия 0,8 г

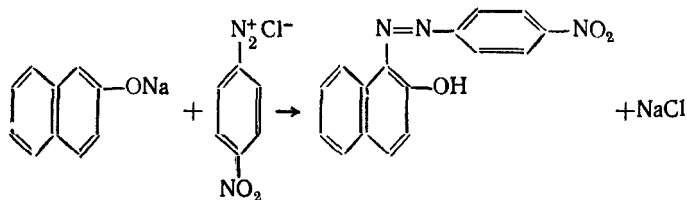
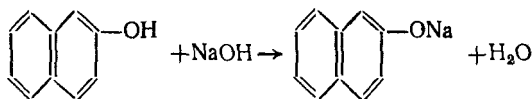
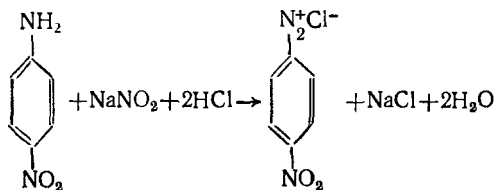
Круглодонная колба на 50 мл
 Шариковый холодильник для работы с
 малыми количествами веществ
 «Пальчиковый» холодильник

В круглодонной колбе емкостью 50 мл 2 г сухого триброманилина растворяют в смеси 15 мл абсолютного этилового спирта и 5 мл сухого бензола, прибавляют 1 мл концентрированной серной кислоты и нагревают смесь на водяной бане с обратным холодильником до тех пор, пока осадок не растворится. Затем в колбу постепенно прибавляют 0,8 г нитрита натрия. При этом должна происходить энергичная реакция. Колбу осторожно нагревают на водяной бане в течение 30 мин, после чего оставляют охлаждаться.

При охлаждении выделяются трибромбензол и сульфат натрия. Их отфильтровывают и промывают водой, пока фильтрат не перестанет давать осадок с раствором хлористого бария. Промытый осадок отжимают и сушат, затем переносят в прибор с «пальчиковым» холодильником и перекристаллизовывают из спирта, к которому добавляют небольшое количество активированного угля.

Выход трибромбензола 0,5 г; т. пл. 122°C .

***n*-Нитроанилиновый красный (*n*-нитробензолазо-β-нафтол)**



n-Нитроанилин 3,5 г
 Соляная кислота (1 н.) 50 мл
 Нитрит натрия 1,8 г
 β-Нафтол 3,7 г
 Уксуснокислый натрий 3,5 г
 Едкий натр, 2%-ный раствор

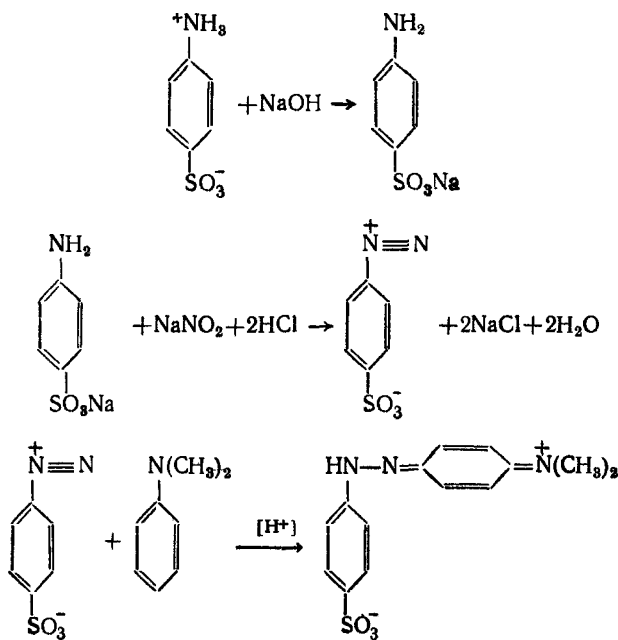
Ступка фарфоровая
 Фарфоровый стакан на 200 мл
 Мешалка

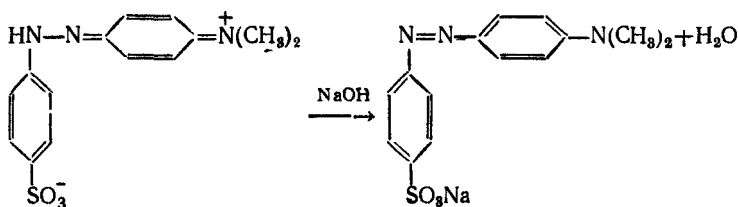
3,5 г *n*-нитроанилина растирают в ступке в мелкий порошок и заливают 50 мл 1 н. раствора соляной кислоты. Полученную смесь растирают пестиком и кашицеобразную массу переносят в стакан на 200 мл, обмывают ступку и пестик водой (25 мл) и промывную воду сливают в стакан. Охлаждают стакан в бане с ледяной водой и приливают в него по каплям при энергичном размешивании раствор 1,8 г нитрита натрия в 5 мл воды. Полученный раствор диазосоединения фильтруют.

Готовят раствор 3,7 г β-нафтола в 2%-ном растворе щелочи. К профильтрованному раствору диазосоединения приливают раствор 3,5 г уксуснокислого натрия в 4 мл воды и затем медленно, небольшими порциями, при перемешивании, щелочной раствор β-нафтола. Выделившийся краситель оставляют стоять около 30 мин, отфильтровывают, тщательно промывают водой на воронке Бюхнера и сушат на воздухе. Препарат после сушки легко растирается в ярко-красный порошок.

Выход красителя почти количественный.

Метилловый оранжевый





Раствор едкого натра (2 н.) 12,5 мл
 Сульфаниловая кислота (кристаллогидрат) 5 г
 Диметиланилин 3 г (3,1 мл)
 Соляная кислота (2 н.) 25 мл
 Нитрит натрия 2 г

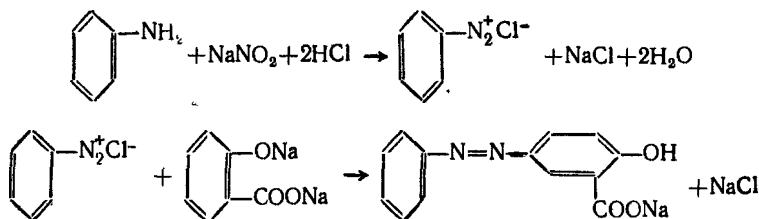
Стакан на 100 мл
 Фарфоровый стакан на 250 мл
 Мешалка

В стакане на 100 мл растворяют 5 г сульфаниловой кислоты в 12,5 мл 2 н. раствора едкого натра и прибавляют раствор 2 г нитрита натрия в 25 мл воды. Охладив раствор льдом, при тщательном размешивании приливают его к 12,5 мл охлажденной до 1—2° С 2 н. соляной кислоты (после сливания раствор должен иметь кислую реакцию на конго красный). При этом образовавшийся диазосульфонат — внутренняя соль диазотированной сульфаниловой кислоты — может выделиться в осадок.

3 г диметиланилина растворяют в 12,5 мл 2 н. соляной кислоты и при размешивании добавляют к суспензии диазосоединения. Выделившийся фиолетово-красный краситель оставляют стоять около часа при охлаждении, затем подщелачивают раствором едкого натра до щелочной реакции. При этом образуется натриевая соль красителя (красивые оранжево-коричневые листочки). Через 1—1,5 ч осадок отфильтровывают и кристаллизуют из небольшого количества воды. Краситель сушат при 30—40° С.

Выход почти количественный.

4-Окси-3-карбоксназобензол



Анилин 9,3 г (9,1 мл)
 Соляная кислота (d=1,18) 22,5 мл
 Нитрит натрия 7 г
 Карбонат натрия 3 г
 Салициловая кислота 13,8 г
 Раствор едкого натра (36%-ный) 16,5 мл

2 фарфоровых стакана на 250 мл
 Мешалка

В фарфоровом стакане на 150—200 мл растворяют 9,3 г анилина в смеси 22,5 мл концентрированной соляной кислоты и 22,5 мл воды. Раствор охлаждают до 0° С и при перемешивании приливают к нему охлажденный раствор 7 г нитрита натрия в 20 мл воды (при температуре не выше 2° С). Конец реакции диазотирования контролируют по иодкрахмальной бумаге.

Через 10 мин после конца диазотирования избыток соляной кислоты удаляют осторожным внесением 2 г соды, после чего раствор должен все же давать слабокислую реакцию на конго.

Раствор диазосоединения при перемешивании постепенно приливают к охлажденному до 0° С раствору 13,8 г салициловой кислоты в 16,5 мл 36%-ного раствора едкого натра и 35 мл воды, к которому добавлено еще 1 г соды (температура должна поддерживаться не выше 5° С). Через 2 ч выпавший моноазокраситель отделяют фильтрованием.

Сырой краситель можно сразу восстанавливать (см. стр. 139).

5. СУЛЬФИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сульфированием называется реакция замещения атома водорода сульфогруппой



с образованием сульфокислоты.

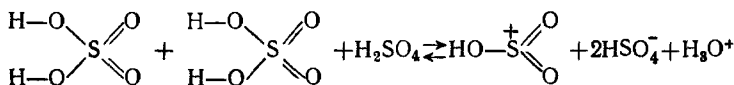
В качестве сульфлирующих агентов используются концентрированная серная кислота, моногидрат, олеум. Для каждой реакции сульфирования имеется определенный предел концентрации серной кислоты, ниже которого сульфирование не идет.

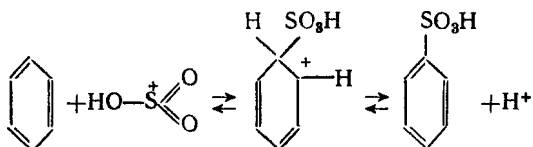
Сульфокислоты могут подвергаться десульфированию, причем, чем легче образуется сульфокислота, тем она легче десульфируется. Поэтому процесс сульфирования является обратимым и протекает по уравнению



Реакция сульфирования является одним из примеров электрофильного замещения. Концентрированные растворы серной кислоты и олеума представляют собой сложные смеси, в которых наряду с незаряженными частицами H_2SO_4 , SO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ содержатся и различные катионы, например HSO_3^+ , H_3SO_4^+ , возникающие в результате автопротолиза серной кислоты или иных кислотно-основных превращений.

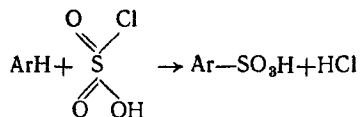
Сульфлирующими агентами могут быть как нейтральные частицы, так и положительно заряженные. Так, например, механизм взаимодействия бензола с серной кислотой можно представить следующим образом:



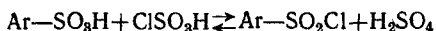


Из реакционной массы сульфокислоты обычно выделяются в виде натриевых, кальциевых или бариевых солей.

Процесс сульфирования может быть осуществлен также при помощи хлорсульфоновой кислоты:



Если брать избыток хлорсульфоновой кислоты, то основным продуктом реакции явится хлорангидрид сульфокислоты:

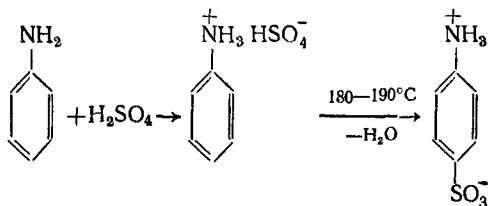


В целом ряде случаев сульфирование проводят в присутствии органических растворителей.

Меры предосторожности. Сульфирование, сульфохлорирование, разбавление реакционной массы водой, высаливание сульфокислот поваренной солью следует проводить только в вытяжном шкафу. При взвешивании олеума и хлорсульфоновой кислоты необходимо надевать защитные очки или защитную маску, а также резиновые перчатки. Совершенно недопустимо смешивать олеум или хлорсульфоновую кислоту с водой — хлорсульфоновая кислота реагирует с водой со взрывом. Разбавлять олеум можно только серной кислотой. Посуду, в которой был олеум или хлорсульфоновая кислота, споласкивают вначале моногидратом или концентрированной серной кислотой, а затем уже моют водой.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Сульфаниловая кислота



Сульфаниловую кислоту получают по методу запекания или в присутствии избытка серной кислоты.

Метод запекания

Анилин 9,3 г (9,1 мл)
Серная кислота ($d=1,84$) 10,3 г
(5,6 мл)

Фарфоровая ступка
Фарфоровая чашка
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена

В фарфоровую ступку попеременно добавляют небольшими порциями и тщательно растирают 5,6 мл концентрированной серной кислоты и 9,3 г свежеперегнанного анилина. Растирание проводят в вытяжном шкафу (надеть защитную маску или очки!). Полученную соль переносят в фарфоровую чашку и в течение 4—5 ч нагревают в сушильном шкафу при 180—190° С. О конце запекания судят по тому, что при разложении пробы сульфомассы раствором щелочи не происходит выделения анилина.

Еще горячую реакцию массу измельчают в ступке и растворяют в 40 мл 10%-ного раствора NaOH. Окрашенный в темный цвет раствор кипятят 5 мин с активированным углем, фильтруют и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившуюся сульфаниловую кислоту отфильтровывают, а затем перекристаллизовывают из воды.

Выход 11—12 г.

Сульфирование в присутствии избытка серной кислоты

Анилин 9,3 г (9,1 мл)
Серная кислота ($d=1,84$) 30 г (16,3 мл)

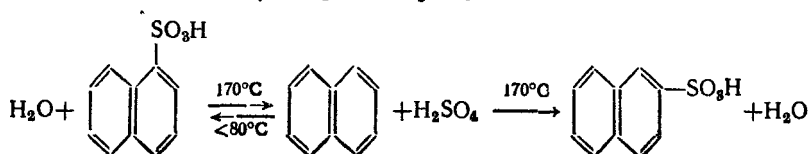
Круглодонная колба на 100 мл
Стакан на 250 мл

В круглодонную колбу наливают 9,3 г анилина и небольшими порциями при постоянном встряхивании добавляют 16,3 мл серной кислоты (наблюдается сильное разогревание). Полученную массу нагревают на масляной бане при 180—190° С (температура бани) в течение 4—5 ч. Чтобы установить конец сульфирования, несколько капель реакционной массы растворяют в пробирке в небольшом количестве воды и полученный раствор нейтрализуют раствором едкого натра. Если при этом не выделяется анилин, реакция считается законченной.

Несколько охлажденную реакционную массу выливают при помешивании в холодную воду, отфильтровывают выпавшую сульфаниловую кислоту, промывают ее небольшим количеством воды и кристаллизуют из воды. При кристаллизации для удаления окрашенных примесей используют активированный уголь.

Выход 10—12 г.

β -Нафталинсульфокислота



Нафталин 12,5 г
Серная кислота ($d=1,84$) 10 мл

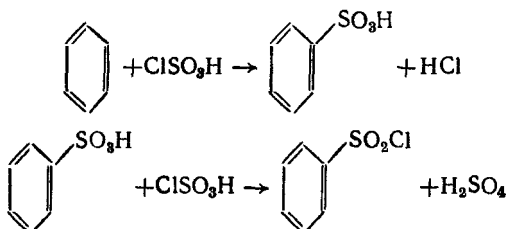
Круглодонная колба на 100 мл
Термометр
Стакан на 500 мл
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена

Образование β -нафталинсульфокислоты связано с обратимостью процесса сульфирования.

В круглодонную колбу на 100 мл помещают 10 мл концентрированной серной кислоты и постепенно, при размешивании стеклянной палочкой, прибавляют 12,5 г растертого в порошок нафталина. Колбу закрывают пробкой с термометром и боковым вырезом. Шарик термометра должен быть погружен в реакционную массу. Последнюю нагревают в течение 4 ч на масляной бане при $170-180^{\circ}\text{C}$. По окончании реакции массу дают охладиться и постепенно приливают ее в охлаждаемый льдом стакан, содержащий насыщенный раствор поваренной соли (38 г соли в 125 мл воды). Через полчаса натриевую соль β -нафталинсульфокислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают ледяной водой (две порции по 7—8 мл), затем тщательно отжимают. Соль сушат при 100°C .

Выход около 17 г.

Бензолсульфохлорид



Бензол 10 г (11,2 мл)
Хлорсульфоновая кислота 46 г

Трехгорлая колба на 100 мл
Двурогий форштос
Капельная воронка на 50 мл
Холодильник
Установка для перегонки в вакууме
Мешалка
Термометр
Делительная воронка на 250 мл

При работе с хлорсульфоновой кислотой вся установка должна быть размещена в вытяжном шкафу с включенной тягой. Перед началом работы обязательно надеть защитную маску или защитные очки и резиновые перчатки. Нужно помнить, что с водой хлорсульфоновая кислота реагирует со взрывом.

В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, соединенную с двурогим форштосом и снабженную мешалкой с резиновым затвором, обратным холодильником с газоотводной трубкой, капельной воронкой и тер-

мометром, загружают 46 г хлорсульфоновой кислоты. В течение часа при 20—25° С и перемешивании прибавляют 10 г бензола и выдерживают смесь при этой температуре еще 1 ч. Затем содержимое колбы выливают в стакан с 250 г льда.

Бензолсульфохлорид экстрагируют 50 мл четыреххлористого углерода (два раза по 25 мл). Экстракт промывают водой и после отделения водного слоя отгоняют растворитель. Бензолсульфохлорид перегоняют в вакууме. Собирают фракцию с т. кип. 113—115° С при 10 мм рт. ст.

Выход 16—18 г.

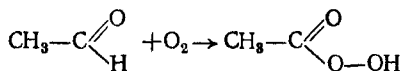
6. ОКИСЛЕНИЕ

Реакции окисления широко используются в органической химии как для получения различных кислородсодержащих соединений, так и для определения строения органических веществ. Окисление органических соединений можно проводить кислородом воздуха и различными окислителями.

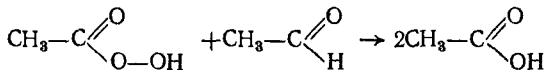
Окисление кислородом воздуха. Этот метод нашел широкое применение при окислении углеводов. Кислород воздуха является наиболее доступным и дешевым окислителем.

Предельные углеводороды очень устойчивы к действию таких сильных окислителей, как перманганат калия и хромовая смесь. Окисление их проводят кислородом воздуха при повышенной температуре. Низшие парафины окисляются в газовой фазе (350—400° С), образуя смесь низших спиртов, альдегидов, кетонов и кислот. Этот метод применяется в технике для получения формальдегида.

Многие жирные и ароматические альдегиды окисляются при стоянии на воздухе, причем в качестве промежуточных продуктов образуются соединения перекисного характера (надкислоты):



Надкислоты, вступая в реакцию с исходным альдегидом, образуют кислоты:

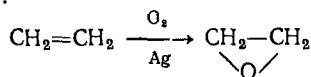


Этот метод применяется в технике для окисления уксусного альдегида в уксусную кислоту.

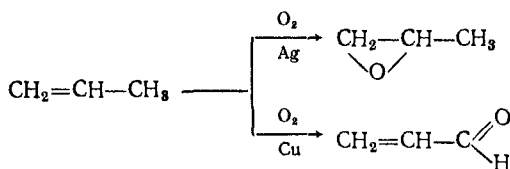
За последнее время все большее значение приобретает окисление органических соединений кислородом воздуха в присутствии катализаторов. На нем основаны многие крупные производства основного органического синтеза. Катализаторами процесса являются окислы металлов и их соли, наиболее активны в этом отношении соли жирных и нафтеновых кислот с металлами с переменной валентностью (Pb, Mn, Cu). Иногда окисление проводят в газовой фазе при атмосферном или повышенном давлении.

При окислении высших парафинов в присутствии двуокиси марганца при 100—160° С образуется сложная смесь, в которой преобладают высшие жирные кислоты. Эти окислительные процессы применяются в промышленности. Из образующейся смеси кислот выделяют кислоты $C_{16}H_{32}O_2$ — $C_{18}H_{36}O_2$ и из них получают мыла.

Каталитическое окисление непредельных углеводородов применяется для получения α -окисей. Окисление этилена кислородом воздуха над мелкоизмельченным серебром при 270—290° С приводит к образованию окиси этилена:

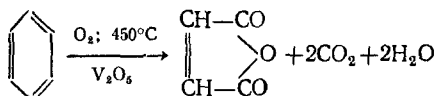


Направление реакции зависит от природы катализатора:

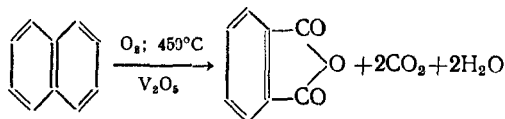


Алициклические углеводороды окисляются воздухом в жидкой фазе (140—150° С) в присутствии солей кобальта или марганца. Из циклогексана получается циклогексанол и циклогексанон в почти равных количествах.

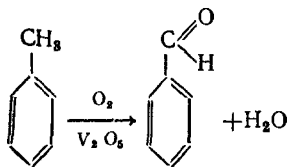
Ароматические углеводороды очень стойки по отношению к различным окислителям, но кислород воздуха в присутствии V_2O_5 окисляет бензол в малеиновый ангидрид с хорошим выходом:



а нафталин — во фталевый ангидрид:

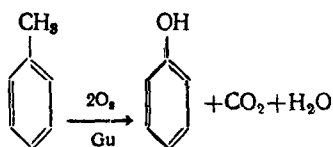


Большое практическое значение имеет каталитическое окисление ароматических углеводородов с боковой цепью. При пропускании паров толуола и других гомологов бензола в смеси с кислородом над V_2O_5 при 400—500° С образуются соответствующие альдегиды:

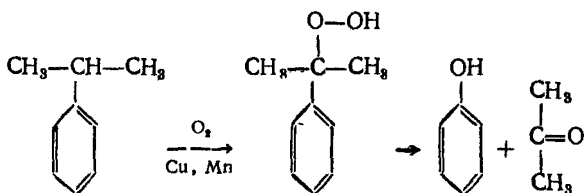


Если реакцию окисления проводить в присутствии щелочей при 210° С и повышенном давлении, толуол и этилбензол окисляются в бензойную кислоту.

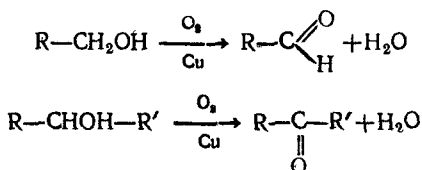
Перспективным методом получения фенола является окисление толуола кислородом воздуха при 220—250° С в присутствии медного катализатора:



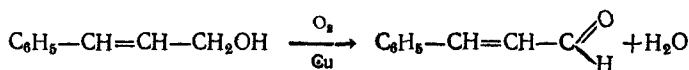
В настоящее время для получения фенола используется жидкофазное окисление кумола кислородом воздуха в присутствии медных или марганцевых катализаторов. Образующуюся гидроперекись кумола разлагают серной кислотой на фенол и ацетон:



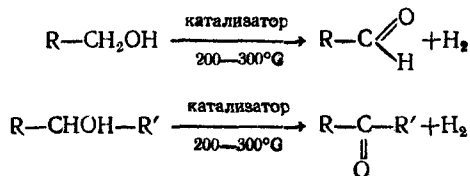
При пропускании паров спирта в смеси с воздухом над металлическими катализаторами (Cu, Zn) при высокой температуре (450—600° С) происходит образование альдегидов и кетонов:



При этом двойная связь может не затрагиваться:

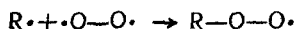
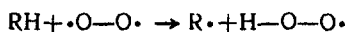


В настоящее время наряду с окислением широко применяется каталитическое дегидрирование спиртов:



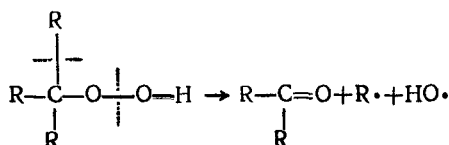
В качестве катализаторов используются свежевостановленные металлы в мелкораздробленном состоянии (Ni, Cu, Ag, Pt, Pd) при более низкой температуре (200—330° C).

Окисление представляет собой радикальную цепную реакцию, в процессе которой образуются гидроперекиси:

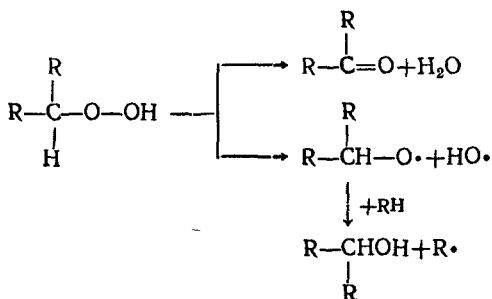


Действие кислорода направляется преимущественно на третичный атом углерода, затем на вторичный и, наконец, на первичный. Гидроперекиси, в зависимости от строения углеводородного радикала и условий проведения окисления, разлагаются различно. Разложение гидроперекисей сопровождается разрывом связи между кислородными атомами и образованием спиртов, альдегидов и кетонов.

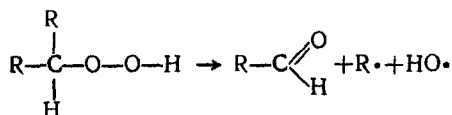
При разложении гидроперекисей третичных алкилов отщепляется один из радикалов при третичном углеродном атоме и образуется кетон:



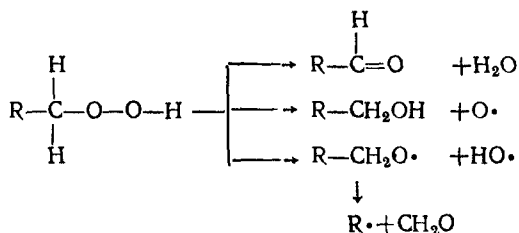
Разложение гидроперекисей вторичных алкилов может протекать различно, в зависимости от условий. При низкой температуре они дают кетоны или спирты:



При высокой температуре образуются преимущественно альдегиды:

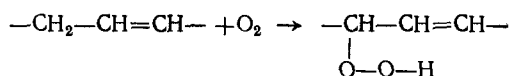


Гидроперекиси первичных алкилов разлагаются подобным же образом:



Первичные продукты окисления могут претерпевать дальнейшее окисление и превращаться в карбоновые кислоты.

В алкенах группа $-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ возникает у углеродного атома, связанного с этиленовой группировкой:



В ароматических углеводородах, содержащих боковую цепь, группа $-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ образуется у α -углеродного атома боковой цепи.

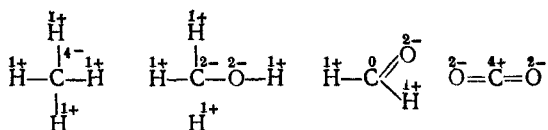
Применение окислителей. Существует большой выбор соединений, применяемых в качестве окислителей: перманганат калия, хромовый ангидрид и хромовая смесь, азотная кислота, двуокись свинца и двуокись селена, тетраацетат свинца, перекись водорода, хлорное железо и многие другие. Направление и интенсивность действия окислителя на органические соединения зависят от характера окисляемого вещества, природы окислителя, температуры, pH среды и т. д. Так, например, при окислении анилина хромовой кислотой образуется хинон, перманганатом калия в кислой среде — анилиновый черный, перманганатом калия в нейтральной или щелочной среде — азобензол и нитробензол. Окисление проводится в большинстве случаев в водной или уксуснокислой среде. При определении коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций удобно пользоваться расчетной схемой, основанной на формальном представлении о степени окисления атомов, входящих в состав соединения.

Под степенью окисления атома подразумевают заряд, которым обладал бы атом, если бы электронная пара ковалентной связи была бы полностью смещена к наиболее электроотрицательному атому, участвующему в образовании этой связи.

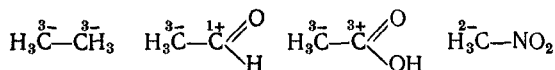
При определении степени окисления связи между атомами одного и того же элемента в расчет не принимаются. Поэтому численно степень окисления может быть не равна валентности элемента.

В молекулах, в отличие от ионов, сумма степени окисления всех атомов равна нулю. Понятие о степени окисления является сугубо формальным и не отражает действительного состояния атома в молекуле.

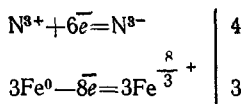
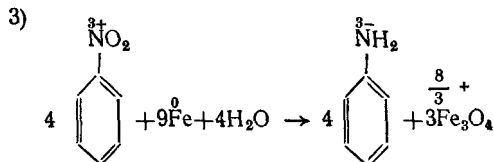
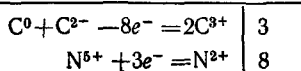
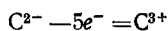
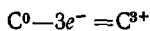
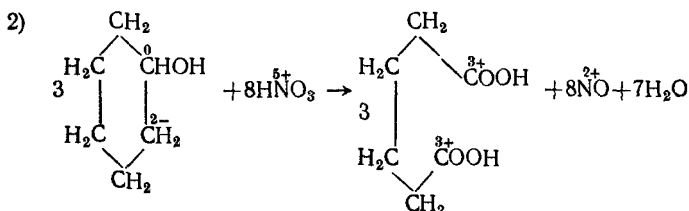
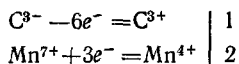
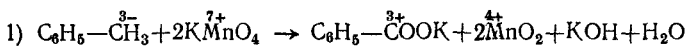
Степень окисления углеродного атома в органических соединениях изменяется в пределах от 4— до 4+. Так, например, степень окисления атома углерода в метане 4—, в метиловом спирте 2—, в муравьином альдегиде 0, в двуокиси углерода 4+:



Степень окисления атомов углерода в этане, уксусном альдегиде, уксусной кислоте, нитрометане указана в приведенных ниже формулах:



При составлении схемы окислительно-восстановительной реакции прежде всего следует определить, как изменяется степень окисления атомов, участвующих в реакции. Подсчет стехиометрического соотношения реагентов в окислительно-восстановительных реакциях с участием органических соединений может быть иллюстрирован следующими примерами:



Окисление перманганатом калия. Наиболее часто применяемым окислителем органических соединений является перманганат калия, окислительная способность которого зависит от среды. Для окисления

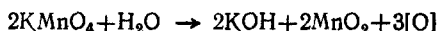
применяют водные растворы перманганата калия различной концентрации в нейтральной, кислой или щелочной средах.

О к и с л е н и е в к и с л о й с р е д е. Наиболее сильно окислительные свойства перманганата калия выражены в кислой среде. Чаще всего реакцию ведут в присутствии серной кислоты. Для подсчета количества окислителя можно использовать следующее расчетное уравнение:

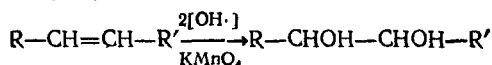


О к и с л е н и е в н е й т р а л ь н о й и л и щ е л о ч н о й с р е д е. Один из наиболее общепринятых методов окисления органических соединений — окисление в щелочной среде. Щелочную среду создает образующееся во время реакции едкое кали, а в некоторых случаях специально добавленная щелочь. Нейтральная реакция среды достигается нейтрализацией едкого кали.

Для подсчета количества окислителя можно использовать следующее расчетное уравнение:

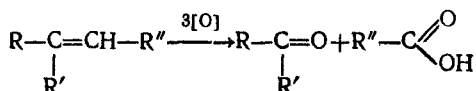


При действии марганцевокислого калия в нейтральном или щелочном разбавленном водном растворе на этиленовые углеводороды получают α -гликоли:



Эта реакция была открыта Е. Е. Вагнером.

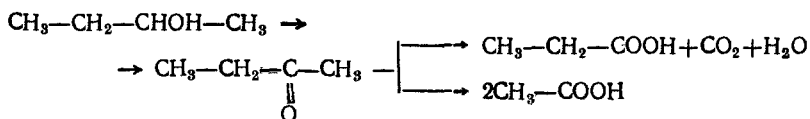
При проведении реакции в кислом растворе происходит окислительное расщепление и в зависимости от строения непредельного соединения получают кислоты или кетон и кислота:



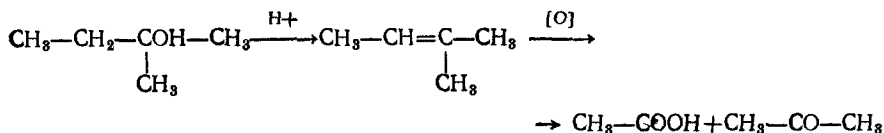
Этот метод дает возможность получать гликоли, кетоны и кислоты из непредельных углеводородов, а также устанавливать их строение.

Марганцевокислый калий применяют для окисления боковых цепей в ароматических и гетероциклических соединениях до карбоксильной группы. В большинстве случаев карбоновые кислоты менее растворимы в воде, чем их щелочные соли. Поэтому их можно выделить, подкисляя щелочной раствор, образующийся после окисления. В лаборатории реакции окисления используются главным образом для получения альдегидов, кетонов и кислот из соответствующих спиртов.

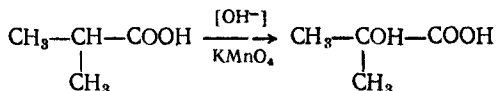
Перманганат калия окисляет до кислот первичные спирты, а также кетоны, образующиеся из вторичных спиртов:



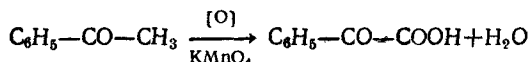
Третичные спирты устойчивы к окислению в нейтральном или щелочном растворе марганцевокислого калия. Их окисление производят в кислой среде. В этих условиях происходит дегидратация спирта и образующийся при этом этиленовый углеводород подвергается действию окислителя. Окисление сопровождается разрывом углеродной цепи и образованием кислот и кетонов, содержащих меньшее число атомов углерода, чем исходный спирт,



Окисление жирных кислот в оксикислоты удается только в том случае, если кислота содержит третичный атом углерода. При действии на эти соединения перманганатом калия в щелочной среде главным продуктом реакции являются оксикислоты. Так, например, из изомасляной кислоты можно получить α -оксизомасляную кислоту:

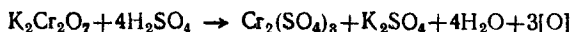


Разбавленным раствором перманганата калия при низкой температуре можно окислить метильную группу в ароматических метилкетонах:



Окисление соединениями шестивалентного хрома. В лаборатории часто применяют для окисления хромовый ангидрид и хромовую смесь.

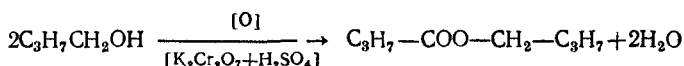
Хромовый ангидрид обычно растворяют в уксусной кислоте, бихроматы — в разбавленной серной кислоте. В качестве растворителя для органических соединений рекомендуется ледяная уксусная кислота. Окисление проводят как на холоду, так и при нагревании. Окрашивание реакционной смеси в зеленый цвет указывает на окончание реакции. Для подсчета количества окислителя можно использовать следующие расчетные уравнения:



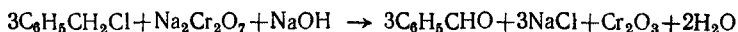
Хромовый ангидрид применяют, например, для окисления антрацена в антрахинон, трифенилметана в трифенилкарбинол.

Бихромат натрия или калия в растворе, подкисленном серной кислотой, широко используется для окисления первичных и вторичных спиртов. В результате окисления первичные спирты превращаются в альдегиды, вторичные — в кетоны. Чтобы предотвратить превращение альдегидов во время синтеза в кислоты, необходимо удалять альдегиды

по мере образования из сферы реакции. При действии на первичные спирты избыточного количества бихромата и серной кислоты, наряду с кислотами, образуются и сложные эфиры. Это объясняется этерификацией исходного спирта кислотой, образующейся при его окислении. Например, из бутилового спирта, наряду с масляной кислотой, получается бутиловой эфир масляной кислоты:



Для получения ароматических альдегидов удобнее исходить из легкодоступных галогенопроизводных. Хлористый бензил и его производные можно окислить в альдегиды действием двуххромовокислых солей в щелочной среде:



Как было указано выше, боковые цепи ароматических соединений при действии окислителей превращаются в карбоксильные группы. При наличии нескольких боковых цепей легкость окисления зависит от их взаимного расположения. Так, например, *n*-изомер окисляется легче *m*-изомера. Окисление боковой цепи зависит также и от характера заместителей в ядре. Так, *n*-нитротолуол легче окисляется в *n*-нитробензойную кислоту, чем толуол в бензойную кислоту.

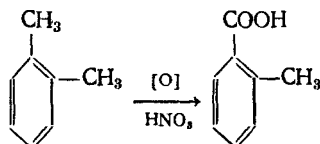
Следует иметь в виду, что $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ значительно легче растворим в воде и в ледяной уксусной кислоте, чем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Окисление азотной кислотой. Для окисления применяют азотную кислоту различной концентрации (10—65%). Жидкие органические соединения окисляют без растворителей, твердые — в растворителях, устойчивых к действию азотной кислоты (уксусная кислота, хлорбензол).

Для подсчета количества окислителя в ряде случаев можно принять, что азотная кислота разлагается по следующему уравнению



Азотная кислота обладает сильными окислительными свойствами и применяется главным образом для получения карбоновых кислот. Боковая цепь у гомологов бензола легко окисляется при кипячении с разбавленной HNO_3 (1 объем концентрированной HNO_3 пл. 1,4 на 2—3 объема воды). При наличии нескольких боковых цепей азотная кислота большей частью окисляет только одну алкильную группу, например из *o*-ксилола получают *o*-толуиловую кислоту:

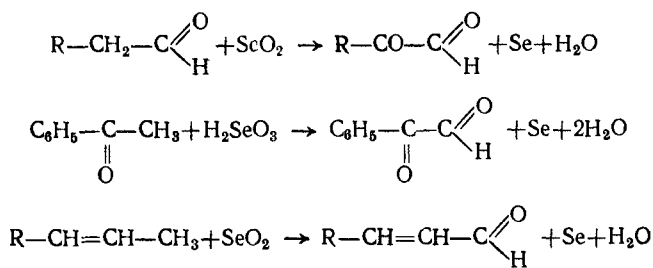


Ароматические альдегиды окисляются разбавленной HNO_3 до карбоновых кислот. Алкилзамещенные бензальдегиды при кипячении с

разбавленной HNO_3 окисляются только до монокарбоновых кислот. Некоторые альдегиды, как, например, *n*-нитробензальдегид, не окисляются в карбоновые кислоты концентрированной HNO_3 ; в этом случае окисление проводят раствором бихромата в серной кислоте.

Окисление двуокисью селена. Двуокись селена применяется для окисления метильных и метиленовых групп. Окисление обычно проводят в спирте, уксусной кислоте или смеси уксусной кислоты с бензолом. Окислитель растворяют в органическом растворителе или в небольшом количестве горячей воды, в последнем случае окислителем является селенистая кислота H_2SeO_3 . В процессе реакции образуется красноватый осадок селена.

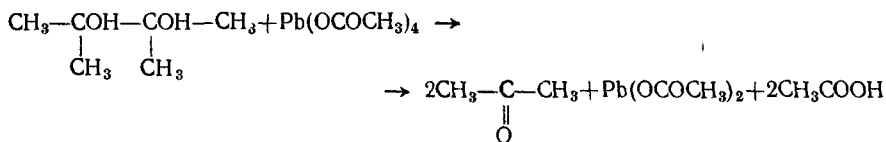
Двуокись селена является избирательным окислителем. Особенно легко окисляются соединения, содержащие метиленовые или метильные группы, связанные с карбонильными группами или этиленовой группировкой:



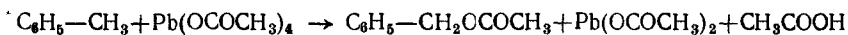
Окисление тетраацетатом свинца. Тетраацетат свинца применяют для окисления гликолей. Его получают нагреванием сурика с уксусной кислотой:



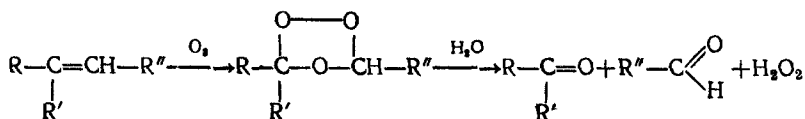
Окисление проводят в растворе ледяной уксусной кислоты в мягких условиях:



Тетраацетат свинца применяют также для получения из толуола бензинового спирта. В процессе реакции образуется ацетат бензинового спирта, который не подвергается дальнейшему окислению:



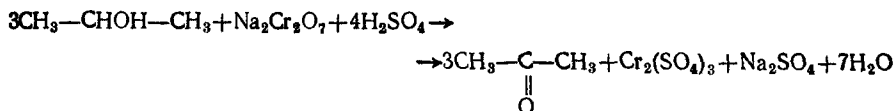
Окисление озоном. Для окислительного расщепления этиленовых углеводородов применяется реакция озонирования. Озон присоединяется по двойной связи, образуя неустойчивые, взрывчатые озониды, которые под действием воды легко разлагаются на альдегиды и кетоны:



Озонирование применяется для установления положения двойных связей в непредельных соединениях.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Ацетон



Изопропиловый спирт 1,56 г (2 мл)

Бихромат натрия 1,5 г

Серная кислота ($d=1,83$) 1,8 мл

Круглодонная колба на 20 мл

Водяной холодильник

Стакан

«Пальчиковый» холодильник
«Микроотсос»

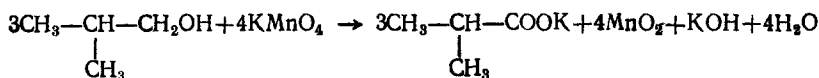
В круглодонную колбу емкостью 20 мл наливают пипеткой 2 мл изопропилового спирта и соединяют колбу с обратным холодильником. В небольшом стакане растворяют 1,5 г бихромата натрия в 6 мл воды. К раствору осторожно добавляют (пользуясь мерным цилиндром на 5 мл) 1,8 мл концентрированной серной кислоты. Постепенно раствор хромовой смеси пипеткой через холодильник вливают в колбу. При прибавлении первых же капель начинается бурная реакция и содержимое колбы закипает. Прежде чем прибавлять следующую порцию окислителя, надо подождать, чтобы реакция замедлилась.

Когда вся хромовая смесь будет прибавлена, колбу нагревают на водяной бане в течение 10 мин. Затем обратный холодильник заменяют на прямой и начинают перегонку на водяной бане. В пробирку собирают фракцию, кипящую в пределах 55—58° С.

В пробирку прибора с «пальчиковым» холодильником помещают 5 мл раствора 2,4-динитрофенилгидразина и прибавляют 0,2 мл полученного ацетона. Образуется осадок. Реакционную смесь нагревают на водяной бане с включенным обратным холодильником до растворения осадка, затем слегка охлаждают и прибавляют по каплям воду до тех пор, пока раствор не станет мутным. Тогда его вновь нагревают, и, когда он станет прозрачным, сливают в пробирку и оставляют охлаждаться. Выделившийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из метилового спирта.

2,4-Динитрофенилгидразон ацетона плавится при 128° С.

Изомасляная кислота



Изобутиловый спирт 14,8 г (18,5 мл)
 Перманганат калия 42 г
 Углекислый натрий
 Серная кислота
 Эфир
 Серноокислый натрий

Трехгорлая колба на 1000 мл
 Водяной холодильник
 Воздушный холодильник
 Мешалка
 Колба Бунзена
 Воронка Бюхнера
 Стакан
 Делительная воронка
 Термометр
 Колба Вюрца

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, помещают 14,8 г изобутилового спирта, 45 мл воды и 12 г углекислого натрия. В смесь при непрерывном перемешивании и охлаждении в ледяной воде постепенно приливают раствор 20 г марганцевоокислого калия в 400 мл воды; остальную часть окислителя добавляют небольшими порциями в сухом виде через боковой тубус (температура не должна подниматься выше 5° С).

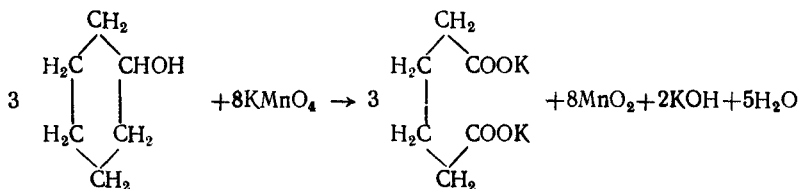
Реакционную смесь оставляют на ночь при комнатной температуре, после чего отфильтровывают выпавшую двуокись марганца, промывают ее водой и упаривают фильтрат до объема 40—50 мл. После охлаждения фильтрат подкисляют 10%-ной серной кислотой до кислой реакции по конго.

Для извлечения изомасляной кислоты смесь переливают в делительную воронку, добавляют 30 мл эфира и встряхивают. Водный слой отделяют и обрабатывают еще раз эфиром (20 мл). Соединенные эфирные вытяжки сушат безводным серноокислым натрием, переливают в перегонную колбу и отгоняют эфир на водяной бане с водяным холодильником. Затем, заменив водяной холодильник воздушным, перегоняют изомасляную кислоту.

Выход около 12 г. Т. кип. 154—155° С.

Адипиновая кислота

Окисление циклогексанола марганцевоокислым калием



Циклогексанол 10 г (10,6 мл)
 Перманганат калия 45 г
 Углекислый натрий
 Серная кислота

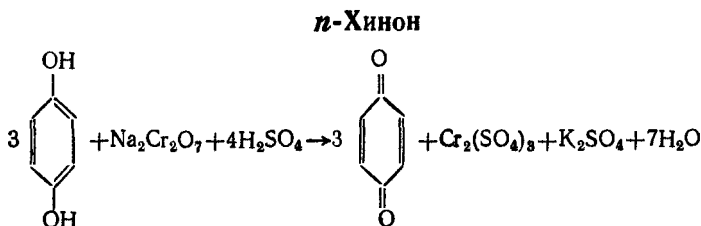
Трехгорлая колба на 250 мл
 Мешалка
 Термометр
 Колба Бунзена
 Воронка Бюхнера
 Стакан

В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и термометром, растворяют 20 г углекислого натрия в 100 мл воды. К полученному раствору прибавляют циклогексанол и затем небольшими порциями при энер-

гичном перемешивании вносят через боковой тубус растертый в тонкий порошок перманганат калия.

Так как температура реакционной смеси не должна быть выше 30° С, время от времени колбу охлаждают водяной баней. После окончания реакции двуокись марганца отфильтровывают и к фильтрату прибавляют 20 мл концентрированной серной кислоты. Выпавшую адипиновую кислоту отделяют, сушат и перекристаллизовывают из воды.

Выход около 10 г. Т. пл. 151° С.



Гидрохинон 10 г
Бихромат натрия 28 г
Серная кислота ($d=1,83$) 10 г
Бензол

Колба на 500 мл
Колба на 100 мл
Колба Бунзена
Воронка Бюхнера
Делительная воронка
Термометр
Водяной холодильник
Водяная баня
Стакан

10 г гидрохинона растворяют при 50° С в 200 мл воды. К полученному раствору, охлажденному до 20° С, по каплям прибавляют 10 г концентрированной серной кислоты, снова охлаждают до 20° С и затем медленно приливают раствор 28 г двуххромовокислого натрия в 13 мл воды. Температура реакционной массы должна быть не выше 30° С. Сначала образуется темно-зеленый осадок хингидрона, который по мере добавления бихромата натрия превращается в желтовато-зеленый. После этого смесь охлаждают до 10° С, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством холодной воды. Фильтрат два раза обрабатывают бензолом* порциями по 20 мл.

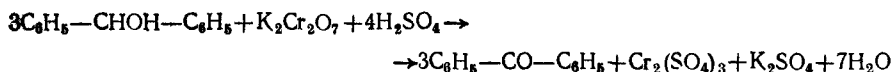
Соединенные бензольные вытяжки переносят в колбу с обратным водяным холодильником, прибавляют ранее отфильтрованный осадок и при перемешивании нагревают на водяной бане до полного растворения хинона. Горячий бензольный раствор переливают в другую колбу и встряхивают с хлористым кальцием (раствор становится прозрачным). Еще теплый раствор фильтруют и из колбы Вюрца медленно отгоняют бензол на водяной бане.

После того как объем раствора уменьшится вдвое, остаток выливают в стакан и охлаждают в ледяной воде. Выпавший осадок отфильтровывают, тщательно отжимают и сушат между листами фильтровальной бумаги. Хинон имеет желтую окраску.

Выход 8 г. Т. пл. 115—116° С.

* Для извлечения хинона вместо бензола можно использовать хлороформ.

Бензофенон

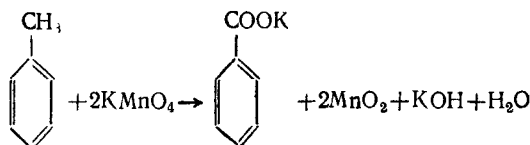


Бензгидрол 10 г
 Вихромат калия 12 г
 Серная кислота ($d=1,84$) 6 мл
 Бензол

Трехгорлая круглодонная
 колба на 250 мл
 Водяной холодильник
 Мешалка
 Водяная баня
 Делительная воронка
 Термометр
 Колба
 Установка для перегонки

В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным водяным холодильником, наливают раствор 12 г двуххромово-кислого калия в 6 мл концентрированной серной кислоты и 60 мл воды, нагревают его на водяной бане до 60°C и несколькими порциями добавляют 10 г бензгидрола. После прибавления всего бензгидрола реакционную смесь перемешивают один час при $50\text{—}60^\circ\text{C}$. Охлажденный бензофенон извлекают бензолом (60 мл) и бензолные вытяжки сушат поташом. Бензол отгоняют на установке с водяным холодильником. После того как весь бензол будет отогнан, водяной холодильник заменяют на короткий воздушный холодильник и перегоняют бензофенон, который собирают в предварительно взвешенную пробирку. Т. кип. $297\text{—}300^\circ\text{C}$, т. пл. 48°C . Выход 9 г.

Бензойная кислота



Толуол 10 г (11,5 мл)
 Перманганат калия 34 г
 Соляная кислота

Круглодонная колба на 1 л
 Водяной холодильник
 Колба Бунзена
 Воронка Бюхнера
 Стакан
 Баня песчаная

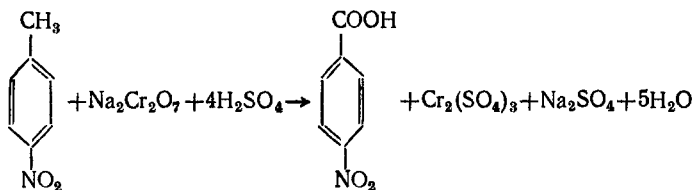
В литровой колбе, снабженной обратным холодильником, кипятят в течение 4 ч на песчаной бане 10 г толуола в 700 мл воды и 34 г мелко-растертого перманганата калия. Для равномерного кипения реакционной смеси в колбу бросают несколько кусочков пористого кирпича. После окончания реакции бесцветный раствор* охлаждают, выпавшую двуокись марганца отфильтровывают и дважды промывают теплой водой (по 10—15 мл).

* Если реакционная смесь остается окрашенной, обесцвечивания достигают прибавлением 3—5 мл спирта или 1 г щавелевой кислоты при нагревании.

Фильтрат упаривают до объема 100—150 мл и подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции по конго. При этом осаждается бензойная кислота. Ее отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат.

Т. пл. 120—121° С. Выход 70—80% от теоретического.

***n*-Нитробензойная кислота**



n-Нитротолуол 13,7 г
 Бихромат натрия 42 г
 Серная кислота ($d = 1,84$)
 Едкий натр

Трехгорлая колба на 500 мл
 Водяной холодильник
 Капельная воронка
 Колба Бунзена
 Воронка Бюхнера
 Колба коническая на 250 мл

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, вливают 90 мл воды и прибавляют бихромат натрия и нитротолуол. При перемешивании в течение 15—20 мин из капельной воронки приливают 55 мл концентрированной серной кислоты. Происходит разогревание, нитротолуол плавится и начинается энергичная реакция окисления. Ход процесса регулируется скоростью прибавления серной кислоты. После прибавления половинного количества взятой кислоты остальную кислоту прибавляют с такой скоростью, чтобы избежать слишком бурного кипения.

Когда вся серная кислота будет прибавлена и саморазогревание реакционной смеси прекратится, нагревают содержимое колбы на сетке при слабом кипении в течение получаса.

После охлаждения реакционной смеси в нее вливают 120 мл воды и вновь охлаждают. Выделившуюся нитробензойную кислоту отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой. Для удаления солей хрома сырую нитробензойную кислоту растворяют в 5%-ном растворе едкого натра; осадок гидроокиси хрома отфильтровывают и к фильтрату, содержащему натриевую соль *n*-нитробензойной кислоты, добавляют при перемешивании концентрированную серную кислоту до кислой реакции по конго. При этом выпадает желтый кристаллический осадок *n*-нитробензойной кислоты, который отфильтровывают и тщательно промывают водой.

Выход около 10 г. Т. пл. 240° С.

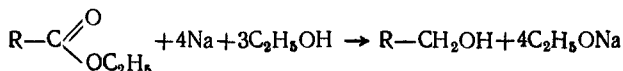
7. ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Восстановление является весьма важным методом получения органических соединений. В зависимости от характера функциональных групп, подвергаемых восстановлению, применяются различные восста-

новители. В качестве восстановителей используются некоторые металлы, водород в присутствии катализаторов, сернистые соединения.

Восстановление металлическим натрием в спиртовой среде. Восстановление металлическим натрием в спиртовой среде (метод Буво и Блана) применяется для превращения сложных эфиров карбоновых кислот в спирты. При этом длина углеродной цепи не меняется.

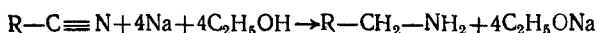
Восстановление осуществляется прибавлением металлического натрия к кипящему раствору сложного эфира в абсолютном этиловом спирте:



В некоторых случаях, чтобы повысить температуру кипения реакционной смеси, применяют более высококипящие спирты, например бутиловый.

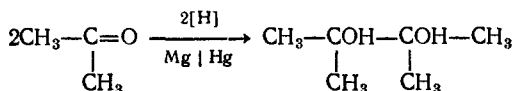
Этим методом можно получить как предельные, так и непредельные высшие спирты, для синтеза которых иными способами исходные вещества труднодоступны.

В аналогичных условиях оксимы и нитрилы восстанавливаются до аминов:



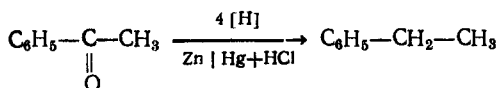
Восстановление амальгамированными металлами. В качестве восстановителей используются амальгамы натрия, магния и цинка. Восстановление амальгами проводят в водных или спиртовых растворах. Реакционная масса имеет в этом случае сильнощелочную реакцию. Амальгаму натрия применяют для восстановления сопряженных двойных связей (водород присоединяется по концам системы) и карбонильных групп в альдегидах и кетонах.

При восстановлении кетонов амальгамированными магнием или алюминием образуются пинаконы. Образование пинакона связано с присоединением водорода к карбонильной группе кетона с последующей димеризацией образующихся радикалов:



Аналогично из бензофенона получается бензпинакон.

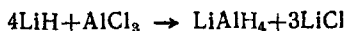
Амальгама цинка широко используется для восстановления альдегидов и кетонов в углеводороды. Восстановление происходит в присутствии соляной кислоты (реакция Клемменсена). Так, например, из ацетофенона получают этилбензол с хорошим выходом:



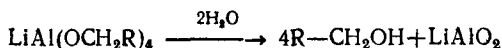
Спирты в условиях реакции Клемменсена не восстанавливаются.

Восстановление литийалюминийгидридом. Для восстановления органических соединений применяется литийалюминийгидрид. Он полу-

чается действием треххлористого алюминия на гидрид лития в эфирном растворе:



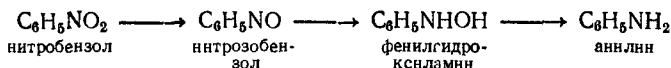
Литийалюминийгидрид восстанавливает альдегиды, кетоны и кислоты в спирты. Так восстановление кислот протекает по уравнению



В аналогичных условиях нитрилы превращаются в первичные амины, галогенопроизводные — в соответствующие углеводороды. При этом двойные и тройные связи в исходных соединениях не восстанавливаются, за исключением двойных связей, находящихся в боковых цепях ароматических соединений у α -углеродного атома.

Восстановление металлами в присутствии кислот или оснований. Практическое применение в качестве восстановителей нашли железо, олово и цинк, а также SnCl_2 , FeSO_4 и некоторые другие соли металлов низшей валентности. Соединения эти используются главным образом для восстановления алифатических и ароматических нитросоединений.

1. Восстановление нитросоединений в кислой среде протекает по следующей схеме:

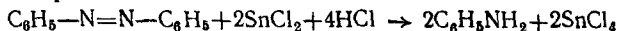


При восстановлении оловом промежуточные продукты обнаружить нельзя, так как скорость их восстановления больше, чем скорость восстановления самого нитросоединения.

Хлорид олова оказывает более сильное восстанавливающее действие, чем металлическое олово, поэтому он применяется чаще:

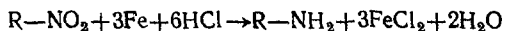


С помощью SnCl_2 нитросоединения можно восстановить количественно. Хлористое олово применяется также для восстановления азокрасителей до первичных аминов:

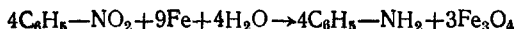


Восстановление нитросоединений до аминов цинком в кислых растворах применяется редко.

Наиболее распространен в технике метод восстановления нитросоединений железом в присутствии электролитов (FeCl_2 , NH_4Cl , NaCl и т. д.) применяемый при производстве анилина. Восстановление протекает в основном за счет железа и воды, а хлорид железа является здесь лишь катализатором. Перед восстановлением железо подвергают травлению разбавленными кислотами для введения электролита (FeCl_2) в водную среду. В присутствии электролитов железо становится более активным вследствие усиления его влажной коррозии. Для проведения реакции берут соляной кислоты не более чем 2—3% от необходимого по стехиометрическому расчету:

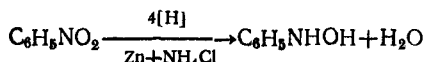


Расчет количества железа, необходимого для восстановления нитросоединений, производится по уравнению

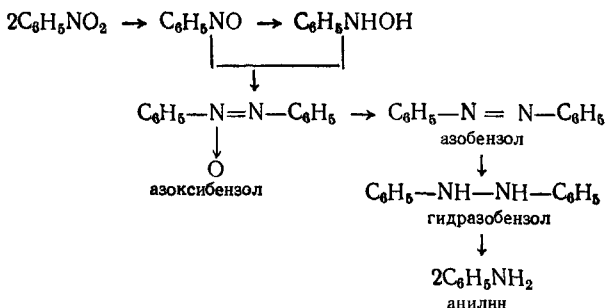


Цинк применяется в качестве восстановителя нитросоединений, главным образом в нейтральной и щелочной средах.

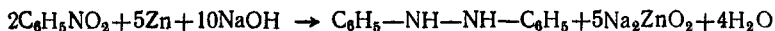
2. Восстановление в нейтральной среде. Восстановление цинковой пылью в некоторых случаях можно проводить в водном растворе, содержащем хлористый аммоний, который вследствие гидролиза имеет слегка кислую реакцию. Из нитробензола можно получить фенолгидроксиламин:



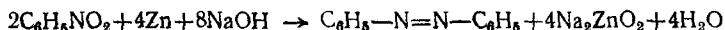
3. Восстановление в щелочной среде. Восстановление в щелочной среде протекает по схеме:



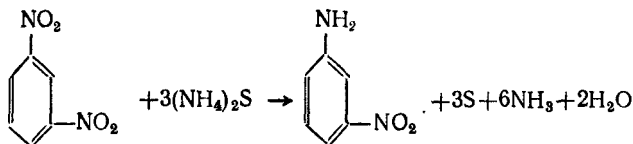
Восстановление цинком в присутствии щелочей (NaOH, KOH) дает возможность получить все промежуточные продукты восстановления. Этот метод применяется в лаборатории и в промышленности для получения гидразосоединений:



Если применять меньшие количества цинка и едкого натра, можно остановить реакцию на стадии образования азокси- или азосоединения:



К более мягким восстановителям относятся сульфиды натрия и аммония, при помощи которых можно восстановить только одну из имеющихся в соединении нитрогрупп. Из *m*-динитробензола получают *m*-нитроанилин. Сульфиды аммония реагируют по следующей схеме:



Эффективным восстановителем является гидросульфит $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Он применяется для восстановления азокрасителей, а также для получения лейкосоединений кубовых красителей. Восстановление азосоединений ведут в слабощелочном водном или спиртовом растворе:



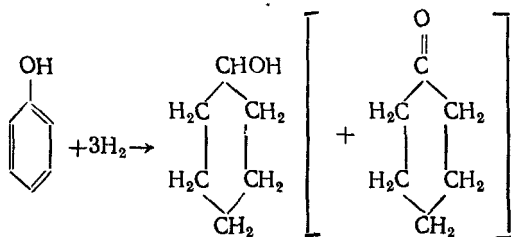
Каталитическое восстановление. Каталитическое гидрирование применяется для восстановления различных органических соединений. Оно получило широкое распространение в промышленности органического синтеза.

В качестве катализаторов гидрирования применяют никель, платиновую и палладиевую чернь. В последнее время используются сложные катализаторы, состоящие из смеси окислов хрома и некоторых других металлов (меди, цинка). Особенно активным катализатором является никель Ренея, который получается при обработке сплава никеля с алюминием (1 : 1) едким натром. Катализаторы применяются в мелкодробленном состоянии, в большинстве случаев на носителе (активированный уголь, асбест) и при различных температурах. В присутствии никеля Ренея, платины и палладия гидрирование обычно проводят при комнатной температуре, а в присутствии никеля и меди — при нагревании.

Катализаторы обладают избирательным действием. В присутствии меди происходит гидрирование алифатических непредельных соединений. Ароматические соединения в этих условиях не гидрируются. В присутствии платиновой черни происходит гидрирование кратных связей в алифатических, алициклических и гетероциклических соединениях и в боковых цепях ароматических соединений.

Восстановление карбонильной группы в спиртовую ведут в присутствии медного катализатора при $180-220^\circ\text{C}$. При никелевом катализаторе в результате гидрирования могут образоваться углеводороды. Гидрирование органических кислот происходит под давлением при высокой температуре в присутствии меднохромового катализатора. Хлорангидриды кислот гидрируются легче, чем кислоты, при пропускании водорода через кипящий кислотный раствор в присутствии палладиевой черни.

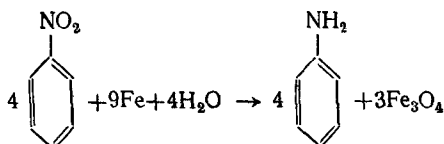
Каталитическое гидрирование фенолов производится или методом Сабатье в газовой фазе при 180°C над никелем, или в жидкой фазе под давлением. Из фенола получается циклогексано́л наряду с циклогексано́ном:



Широкую область применения имеет метод электролитического восстановления органических соединений, но из-за сложности оформления в лабораторной практике он применяется редко.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Анилин



Нитробензол 40 г (33,3 мл)
Соляная кислота 3%-ная 150 мл
Чугунные стружки 70 г

Круглодонная колба на 1000 мл
Водяной холодильник
Воздушный холодильник
Колбы конические
Делительная воронка
Колба Вюрца
Термометр
Установка для перегонки с водяным паром

70 г измельченных чугунных стружек помещают в круглодонную колбу, вливают 150 мл 3%-ной соляной кислоты, добавляют 40 г нитробензола и соединяют колбу с обратным водяным холодильником. Реакционную массу осторожно доводят до кипения и кипятят 4—4,5 ч.

Реакцию считают законченной, когда исчезает характерный запах нитробензола. После окончания восстановления в реакционную смесь прибавляют 4—4,5 г едкого натра и отгоняют анилин с водяным паром.

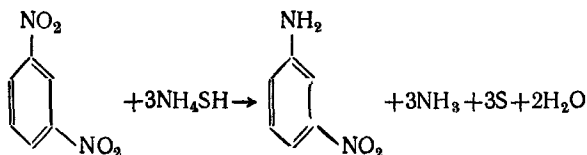
Общий объем дистиллята 200 мл. Образовавшийся слой анилина отделяют от воды в делительной воронке. Водный слой насыщают хлористым натрием (на каждые 100 мл жидкости 25 г) и извлекают анилин эфиром (два раза по 35 мл эфира).

При извлечении тщательно взбалтывают раствор анилина в делительной воронке с эфиром, дают эмульсии отстояться, водный раствор выпускают через кран вместе с промежуточным слоем грязной эмульсии, а эфирный раствор через верхний край воронки сливают в колбу с чистым и ранее отделенным анилином.

Соединенные эфирные вытяжки сушат не менее 6 ч твердым едким натром. Высушенный эфирный раствор сливают в сухую колбу Вюрца емкостью 100 мл и отгоняют эфир на водяной бане с водяным холодильником.

После отгонки эфира водяной холодильник заменяют воздушным и перегоняют анилин. Собирают фракцию, кипящую при 180—184° С. Выход 75% от теоретического.

м-Нитроанилин



м-Динитробензол 10 г
 Этиловый спирт (95%-ный) 40 мл
 Концентрированный раствор аммиака
 ($d = 0,91$) 9 мл
 Сероводород

Водяной холодильник
 Колба на 500 мл
 Аппарат Киппа для получения сероводорода
 Воронка Бюхнера
 Колба Бунзена

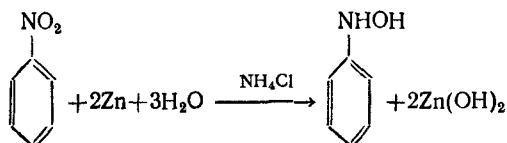
(Работу проводят в вытяжном шкафу!)

10 г *м*-динитробензола растворяют при нагревании в 40 мл спирта, раствор охлаждают (при этом часть динитробензола выкристаллизовывается), приливают 9 мл концентрированного раствора аммиака и насыщают сероводородом. Затем реакционную смесь в течение получаса нагревают на водяной бане с обратным холодильником. Операцию насыщения сероводородом на холоду с последующим нагреванием на водяной бане повторяют еще два раза, после чего реакционную массу разбавляют 200 мл воды.

Выпавший осадок *м*-нитроанилина отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды, растворяют при нагревании в разбавленной соляной кислоте. Из кислого фильтрата свободный *м*-нитроанилин осаждают аммиаком. После охлаждения его отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды.

Выход полученного препарата 5—6 г. Т. пл. 114° С.

Фенилгидроксиламин



Нитробензол 17 г (14,2 мл)
 Цинковая пыль 25 г
 Хлористый аммоний 9 г
 Поваренная соль
 Бензол

Стакан фарфоровый на 1 л
 Мешалка механическая
 Колба Бунзена
 Воронка Бюхнера
 Делительная воронка
 Колба перегонная
 Водяной холодильник

В фарфоровый стакан объемом 1 л наливают раствор 9 г хлористого аммония в 270 мл воды и 17 г нитробензола. Массу энергично перемешивают механической мешалкой и в течение 15—20 мин в стакан прибавляют 25 г цинковой пыли. По мере того как идет восстановление, температура самопроизвольно повышается до 60—65° С. В тех случаях когда разогревания не происходит, реакционную массу нагревают до этой температуры на водяной бане.

После добавления последней порции цинковой пыли раствор перемешивают еще 15 мин до окончания реакции, о чем судят по исчезновению запаха нитробензола и прекращению саморазогревания реакционной массы.

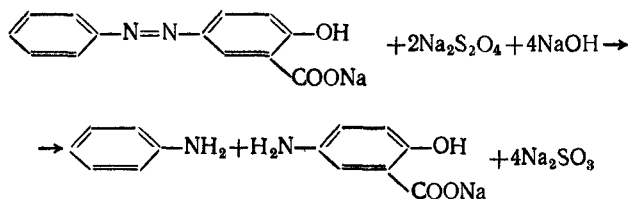
Теплый раствор фильтруют, осадок промывают 40 мл горячей воды. Затем фильтрат насыщают поваренной солью (100 г) и помещают в ох-

лаждающую смесь (смесь льда и соли) на 1 ч. Фенилгидроксиламин выделяется в виде длинных светло-желтых игл, которые отсасывают и сушат.

Для очистки фенилгидроксиламина от содержащихся в нем примесей минеральных солей его извлекают эфиром. Полученный после удаления эфира фенилгидроксиламин перекристаллизовывают из бензола. Очищенный таким образом препарат на воздухе относительно устойчив.

Т. пл. 81° С (с разложением). Выход 8—9 г.

5-Аминосалициловая кислота



Фенилазосалициловая кислота

Гидросульфит натрия 40 г

40%-ный раствор едкого натра 40 мл

Соляная кислота

Стакан на 250 мл

Воронка для горячего фильтрования

Установка для перегонки с водяным паром

Колба Бунзена

Воронка Бюхнера

Фенилазосалициловую кислоту (получение см. стр. 113) растворяют в 40 мл 40%-ного раствора едкого натра и нагревают до 80° С, при этом осадок полностью растворяется.

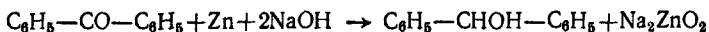
В раствор вносят 40 г гидросульфита при хорошем размешивании и температуре 80—90° С в течение 15 мин. Обесцвечивание смеси указывает на полноту восстановления. Если окраска не исчезнет в течение 10—15 мин, то прибавляют еще немного гидросульфита или несколько капель концентрированного раствора едкого натра до полного обесцвечивания смеси*. Образовавшийся анилин отгоняют с водяным паром. Содержимое перегонной колбы фильтруют через воронку для горячего фильтрования и горячий фильтрат очень медленно** подкисляют под тягой соляной кислотой до слабокислой реакции (около 40 мл) по универсальному индикатору (рН 5—6). 5-Аминосалициловая кислота выделяется в виде серого кристаллического осадка. Смесь оставляют на ночь, затем отфильтровывают осадок, промывают холодной водой и сушат при 75° С.

Т. пл. 280° С. Выход 13—14 г (85—90% от теоретического).

* Процесс восстановления нужно вести в сильнощелочной среде: щелочность среды проверяют по фенолфталеиновой бумаге.

** При выделении 5-аминосалициловой кислоты соляную кислоту нужно добавлять очень осторожно, так как избыток ее будет способствовать разложению продукта. Подкисление лучше заканчивать уксусной кислотой.

Бензгидрол



Бензофенон 9,2 г
Едкий натр 10 г
Цинковая пыль 10 г
Этиловый спирт 100 мл

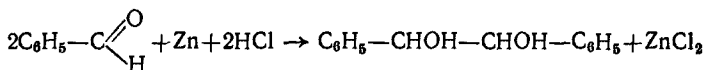
Двугорлая колба на 500 мл
Водяной холодильник
Мешалка
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Стакан

В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещают 10 г мелкоизмельченного едкого натра, 9,2 г бензофенона, 100 мл 95%-ного спирта и 10 г цинковой пыли. Реакционную смесь размешивают 15 мин, а затем нагревают на водяной бане (50—60°) в течение часа.

Охладившуюся смесь фильтруют на воронке Бюхнера и остаток промывают горячим спиртом (10 мл).

Фильтрат выливают в ледяную воду и подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции по конго (21 мл). Бензгидрол выделяется в виде белой кристаллической массы, которую отфильтровывают. Выход 9 г. Т. пл. 65° С. Полученный бензгидрол перекристаллизовывают из спирта. Температура плавления очищенного препарата 68° С.

Гидробензоин



Бензальдегид 13 г (12,4 мл)
Цинковая пыль 6 г
Соляная кислота ($d = 1,18$) 18 г
Этиловый спирт 25 мл

Трехгорлая колба на 500 мл
Водяной холодильник
Капельная воронка
Мешалка
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена

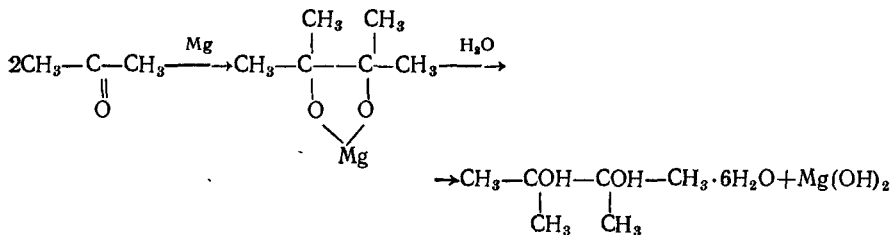
13 г свежеперегнанного бензойного альдегида растворяют в 15 мл 95%-ного этилового спирта. Раствор вливают в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой. К раствору прибавляют 6 г цинковой пыли и при энергичном размешивании приливают через капельную воронку спиртовой раствор соляной кислоты (10 г спирта и 18 г концентрированной соляной кислоты плотностью 1,18).

Скорость приливания спиртового раствора соляной кислоты регулируют так, чтобы температура реакционной смеси была около 45—50° С. Реакция заканчивается приблизительно через час.

Реакционную массу выливают в воду. Осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из бензола.

Т. пл. гидробензоина 136—137° С. Выход около 8 г.

Пинаконгидрат



Ацетон 44,3 г (56 мл)
 Магний (стружка) 6 г
 Иодная ртуть 4 г
 Бензол

Колба круглодонная на 500 мл
 Водяной холодильник
 Колба Бунзена
 Воронка Бюхнера

Прибор и реактивы должны быть тщательно высушены.

В круглодонную колбу, снабженную длинным обратным водяным холодильником, помещают магниевые стружки, иодную ртуть и сильно встряхивают. Затем в колбу наливают 60 мл бензола. Через холодильник начинают приливать ацетон, сначала $\frac{1}{4}$ его. Если реакция не начинается, погружают колбу на короткое время в теплую воду и, как только реакция началась, быстро приливают остальной ацетон.

Если реакция протекает слишком бурно, колбу помещают в баню с холодной водой и выдерживают, пока кипение смеси не прекращается а затем нагревают на водяной бане, поддерживая равномерное кипение реакционной смеси.

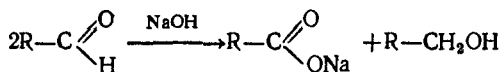
Через полчаса после начала кипения дают реакционной массе охладиться, затем, сняв холодильник, энергично встряхивают ее, при этом образовавшийся пинаколят магния оседает на дно. Вновь присоединив холодильник, продолжают нагревание и приливают 20 мл воды. При частом перемешивании нагревают колбу еще в течение получаса, затем охлаждают смесь приблизительно до 50° С и отфильтровывают осадок гидроокиси магния. Последний нагревают с 40 мл бензола в течение 10 мин и снова отделяют фильтрованием.

Соединенные фильтраты переносят в колбу Вюрца, отгоняют половинное количество растворителя. Остаток в перегонной колбе выливают в 20 мл воды, хорошо перемешивают и охлаждают до 0° С. Выделившийся пинаконгидрат отделяют и промывают бензолом.

Пинаконгидрат кристаллизуют из горячей воды. Выход 16—18 г. Т. пл. 46—47° С.

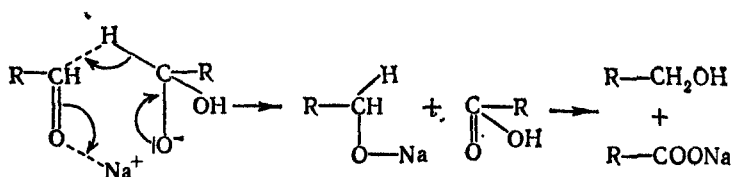
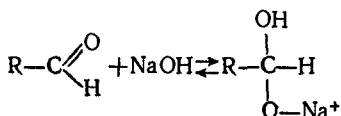
8. РЕАКЦИИ ГИДРИДНОГО ОБМЕНА

Реакция Канинциаро. При обработке ароматических и гетероциклических альдегидов, а также алифатических альдегидов, не содержащих подвижных атомов водорода у α -углеродного атома (триалкилпроизводные уксусного альдегида), водным или водно-спиртовым раствором щелочи происходит своеобразное превращение: одна молекула альдегида восстанавливается в спирт за счет окисления другой молекулы альдегида в карбоновую кислоту:

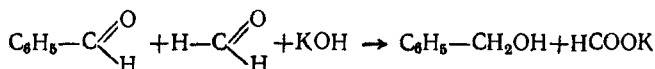


Такой тип окислительно-восстановительного процесса получил название *диспропорционирования* и был открыт впервые Канницаро в 1853 г. В реакцию Канницаро вступает также и формальдегид, образующий при действии концентрированных щелочей муравьиную кислоту и метиловый спирт.

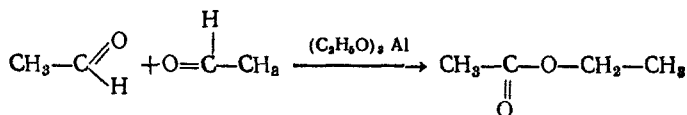
В настоящее время считают, что в процессе окислительно-восстановительной реакции Канницаро одна молекула альдегида является донором гидрид-иона:



В реакцию Канницаро могут вступать и два различных альдегида. Так, например, взаимодействие бензальдегида с избытком формальдегида протекает по уравнению



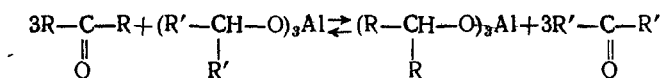
Сложноэфирная конденсация (В. Е. Тищенко). В условиях реакции Канницаро алифатические альдегиды, содержащие подвижные атомы водорода у α -углеродного атома, как известно, вступают в альдольную конденсацию. Однако под влиянием малоосновных алколюлятов алюминия, которые не способны вызвать альдольную конденсацию, такие альдегиды претерпевают окислительно-восстановительные превращения с образованием сложного эфира. Так, например, под влиянием этилата алюминия ацетальдегид превращается в этилацетат:



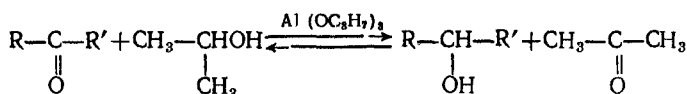
В этой реакции, так же как и в реакции Канницаро, происходит переход гидрид-иона от одной молекулы альдегида к другой.

Восстановление по Меервейну — Поиндорфу — Верлею и окисление по Оппенауэру. Метод восстановления альдегидов и кетонов алколюлятами алюминия (восстановление по Меервейну — Поиндорфу — Верлею) широко применяется при получении спиртов. В процессе реак-

ции алкоголя окисляется до соответствующего карбонильного соединения:



Реакцию восстановления можно провести и в спиртовом растворе в присутствии каталитических количеств алкоголята; при этом чаще всего применяют раствор изопропилата алюминия в изопропиловом спирте:



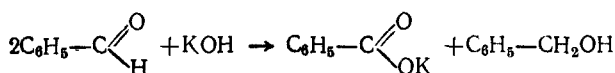
Эта реакция обратима и равновесие сдвигается в зависимости от природы алкоголята и условий реакции.

Применяя третичный бутилат алюминия в присутствии избытка ацетона, можно провести окисление спирта до соответствующего карбонильного соединения (окисление по Оппенауэру).

В этих реакциях окисления и восстановления двойные связи не затрагиваются.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Бензойная кислота и бензиловый спирт



Бензойный альдегид 20 г (19 мл)

Едкое кали 18 г

Эфир

Бисульфит натрия

Углекислый натрий

Сернокислый натрий

Соляная кислота

Колба на 250 мл

Воронка делительная

Перегонная колба

Водяной холодильник

Колба Бунзена

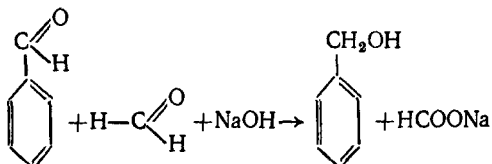
Воронка Бюхнера

Смешивают 20 г свежеперегнанного бензойного альдегида с охлажденным раствором 18 г едкого кали в 12 мл воды и встряхивают до образования стойкой эмульсии. Смесь оставляют стоять на ночь.

Затем к смеси прибавляют небольшое количество воды до полного растворения осадка и дважды извлекают бензиловый спирт эфиром (по 20 мл). Для удаления непрореагировавшего бензальдегида соединенные эфирные вытяжки промывают концентрированным раствором бисульфита натрия (два раза по 5 мл) и раствором соды. Эфирный раствор сушат безводным сернокислым натрием и отгоняют эфир на водяной бане. Заменяв водяной холодильник воздушным, перегоняют бензиловый спирт. Выход чистого бензилового спирта около 8 г. Т. кип. 205,5° С.

Водный раствор подкисляют соляной кислотой, выделившуюся бензойную кислоту отфильтровывают и перекристаллизовывают из горячей воды. Выход 9—10 г. Т. пл. 121—122° С.

Бензиловый спирт



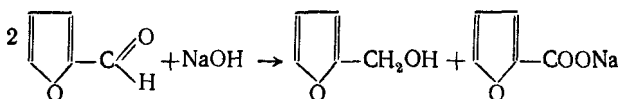
Бензойный альдегид 25 г (23,8 мл)
 Формалин (35—40%-ный) 50 мл
 Едкий натр (40%-ный раствор) 50 мл

Круглодонная двугорлая
 колба на 500 мл
 Водяной холодильник
 Механическая мешалка

В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, вливают 25 г бензойного альдегида, 60 мл воды и 50 мл формалина. При постоянном перемешивании добавляют раствор едкого натра и температура реакционной смеси повышается до 70° С. Затем реакционную массу оставляют стоять в течение 10 ч. Жидкость разделяют на два слоя: верхний слой — бензиловый спирт — отделяют, промывают раствором бисульфита натрия и водой, высушивают безводным сернокислым натрием и перегоняют из колбы Вюрца с воздушным холодильником.

Выход 15—16 г. Т. кип. 206° С.

Фурфуриловый спирт и пирозлиезовая кислота



Фурфурол 19,2 г (16,7 мл)
 Едкий натр 8 г
 Эфир
 Углекислый калий
 Соляная кислота 25%-ная

Колба на 250 мл
 Аппарат Киппа
 Делительная воронка
 Водяной холодильник
 Воздушный холодильник
 Колба Вюрца
 Стакан
 Колба Бунзена
 Воронка Бюхнера

Свежеперегнанный фурфурол вносят в колбу, охлаждают холодной водой и при перемешивании приливают раствор 8 г едкого натра в 16 мл воды. Очень скоро начинается энергичная реакция, сопровождающаяся разогреванием и потемнением раствора. Реакция считается законченной, когда капля раствора, нанесенная на бумажку, смоченную уксуснокислым анилином, не даст красного окрашивания (реакция на фурфурол).

Для выделения фурфурилового спирта к реакционной смеси прибавляют 10 мл воды и насыщают ее двуокисью углерода. После этого раствор переливают в делительную воронку и несколько раз экстрагируют эфиром.

Соединенные эфирные вытяжки сушат прокаленным углекислым калием, отгоняют эфир в небольшой перегонной колбе на водяной ба-

не. Заменяв водяной холодильник воздушным, перегоняют фурфуроловый спирт и собирают фракцию, кипящую при 169—172° С.

Выход чистого фурфуроливого спирта около 8 г. Т. кип. 171° С.

Для получения пироглизовой кислоты водный слой, оставшийся после экстрагирования эфиром, подкисляют 25%-ным раствором соляной кислоты до кислой реакции по конго. Кислоту следует прибавлять осторожно, так как жидкость сильно вспенивается вследствие выделения двуокиси углерода. Из кислого раствора пироглизовую кислоту дважды извлекают эфиром, сушат сернокислым натрием, переносят в перегонную колбу и отгоняют эфир на водяной бане.

Оставшуюся после отгонки эфира пироглизовую кислоту выливают в стакан. Для очистки ее растворяют в небольшом количестве горячей воды, раствор кипятят несколько минут с активированным углем, фильтруют через складчатый фильтр и упаривают на водяной бане. После охлаждения кристаллы отфильтровывают и сушат на воздухе.

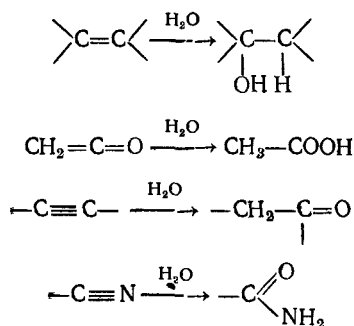
Выход около 8 г. Т. пл. 130° С.

9. ГИДРАТАЦИЯ И ДЕГИДРАТАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ГИДРАТАЦИЯ

Характер взаимодействия воды с органическими соединениями зависит от природы органического вещества и условий проведения реакции. Если присоединение воды происходит по месту разрыва простой связи, то такую реакцию называют *гидролизом*.

Присоединение воды к органическим соединениям по кратным связям называется *гидратацией*. Примерами гидратации являются следующие процессы:



Гидратация этиленовых и ацетиленовых связей протекает в кислой среде по электрофильному механизму. В отсутствие кислотных катализаторов вода непосредственно присоединяться не может. Гидратация нитрилов может происходить как в присутствии кислот (электрофильный механизм), так и в присутствии щелочей (нуклеофильный механизм).

В зависимости от характера катализатора различают гомогенную и гетерогенную гидратацию. Гомогенная гидратация проводится главным образом в присутствии серной и фосфорной кислот.

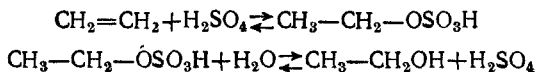
Гетерогенная гидратация в паровой фазе может быть осуществлена непрерывным способом. Она протекает в присутствии различных катализаторов, обладающих, как правило, кислотными свойствами. Такими катализаторами являются активированная окись алюминия с добавками CuO , MnO , H_3PO_4 , окислы вольфрама и окись цинка, нанесенные на силикагель, фосфаты меди, цинка, кадмия.

Гидратация непредельных углеводородов широко осуществляется в промышленности для получения целого ряда весьма важных для народного хозяйства соединений. Гидратацией олефинов получают спирты, гидратацией ацетиленов — ацетальдегид, гидратацией нитрилов — соответствующие амиды.

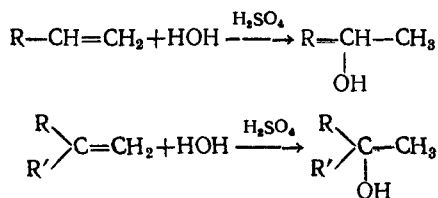
Необходимая концентрация серной кислоты при гидратации органических соединений зависит от их строения. Так, например, для гидратации этилена применяется 98%-ная серная кислота, для пропена и бутена — 75—85%-ная, для изобутилена — 50—60%-ная. Такое различие в условиях гидратации алкенов используется для их разделения.

При гидратации ацетиленовых соединений концентрация серной кислоты в зависимости от строения углеводорода и температурных условий реакции может быть от 15 до 85%. Очень часто гидратация проводится в присутствии солей ртути (реакция М. Г. Кучерова).

Скорость гидратации этиленовых углеводородов в значительной степени зависит от полярности и поляризуемости двойной связи. При гидратации этилена образование этилового спирта происходит по схеме:



Гидратация гомологов этилена протекает в соответствии с правилом Марковникова:

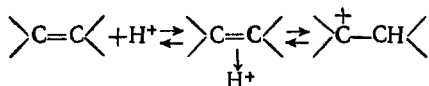


при этом образуются вторичные и третичные спирты.

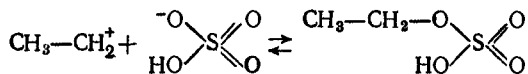
Изобутилен особенно легко присоединяет воду благодаря наличию сравнительно сильно поляризованной двойной связи.

Олефины взаимодействуют с серной кислотой тем легче, чем большее количество радикалов имеется у углеорода при двойной связи. Оптимальная для проведения гидратации концентрация кислоты снижается по мере удлинения и увеличения разветвления углеродной цепи олефина.

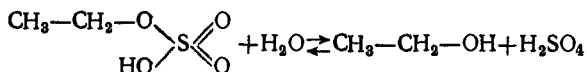
При взаимодействии с кислотами этиленовые углеводороды выступают в роли основания и при этом образуются карбониевые ионы:



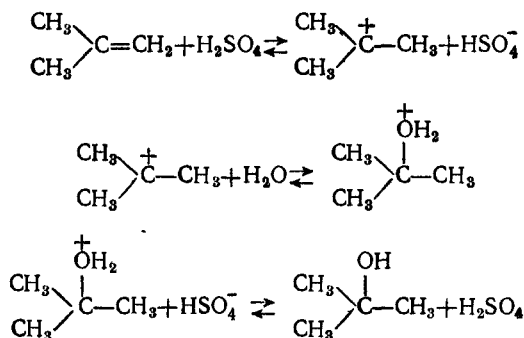
В зависимости от концентрации кислоты, температуры реакционной массы и активности иона карбония дальнейшие превращения последнего могут проходить в нескольких направлениях. Например, карбониевый ион, образовавшийся из этилена, преимущественно присоединяет бисульфат-ион и превращается в этилсерную кислоту:



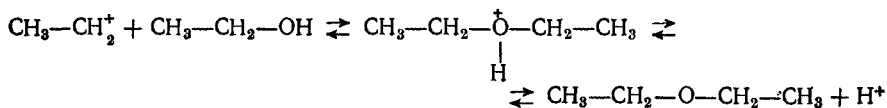
При разбавлении реакционной массы водой этилсерная кислота подвергается гидролизу и образуется спирт:



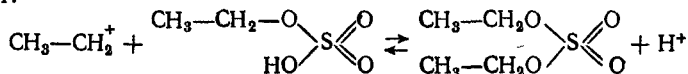
Третичный бутиловый спирт при гидратации изобутилена образуется непосредственно из соответствующего карбониевого иона:



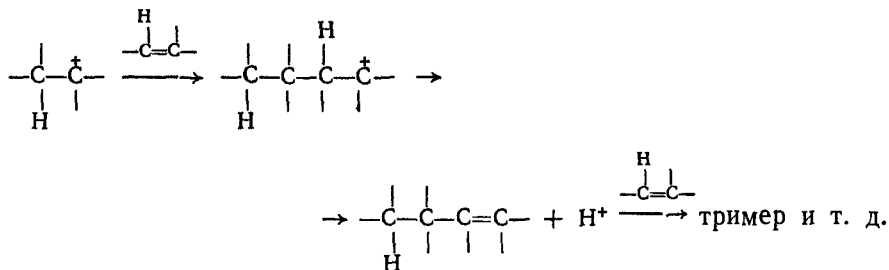
Карбониевые ионы могут вступать во взаимодействие не только с водой и бисульфат-ионом, но и с другими нуклеофильными реагентами, которые могут находиться в реакционной массе. Так, например, при реакции этил-катиона со спиртом образуется эфир:



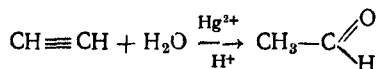
а при взаимодействии с этилсерной кислотой получается диэтил-сульфат:



В среде серной кислоты карбониевые ионы реагируют с самими алкенами. При этом образуются димеры и низкомолекулярные полимеры:

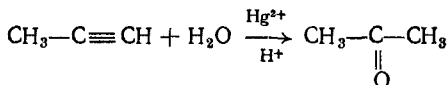


Гидратация ацетиленовых соединений происходит значительно легче, чем гидратация олефинов. Уже давно налажено промышленное производство ацетальгида из ацетилена:

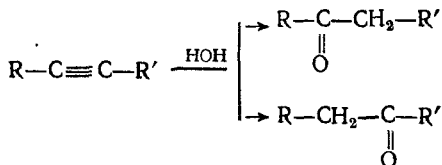


Масштаб этого производства весьма велик, так как ацетальдегид используется для получения уксусной кислоты, этилацетата и ряда других весьма важных соединений.

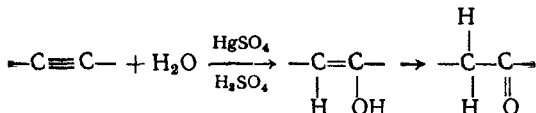
Из гомологов ацетилена получают кетоны:



Направление присоединения воды к двузамещенным гомологам ацетилена $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ определяется строением алкилов, связанных с углеродами у тройной связи. Если сродство к электронам у обеих групп R и R' примерно одинаково, как, например, у алкильных радикалов с нормальной цепью, то при гидратации получают смеси изомерных кетонов примерно в равных количествах:

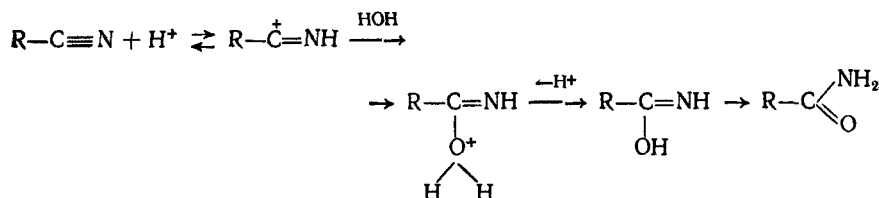


Механизм гидратации ацетиленовых соединений еще окончательно не выяснен. По-видимому, первичными продуктами являются енолы, которые немедленно превращаются в карбонильные соединения:



В условиях гетерогенной гидратации ацетилена в паровой фазе в присутствии катализаторов $2\text{ZnO} \cdot \text{W}_2\text{O}_5$ или $2\text{CdO} \cdot \text{W}_2\text{O}_5$ при температуре $440\text{--}470^\circ\text{C}$ сразу получают из ацетилена ацетон.

Гидратацию нитрилов, как было отмечено выше, ведут в концентрированной серной кислоте (96%-ной), чтобы не происходил гидролиз образующихся амидов. Механизм гидратации нитрилов может быть представлен следующей схемой:



Гидратация нитрилов в амиды в паровой фазе при 420°C может проходить над катализаторами ThO_2 . В качестве катализаторов могут быть использованы и ионообменные смолы. Таким путем в промышленности получают из ацетонитрила ацетамид.

ДЕГИДРАТАЦИЯ

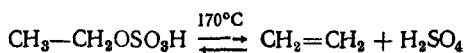
Дегидратация, или отщепление воды от органических соединений, широко используется в синтезе большого числа соединений. В частности, дегидратацией получают олефины, простые эфиры, ангидриды, амиды и нитрилы кислот.

Дегидратация органических веществ большей частью протекает при участии катализаторов. В гомогенной среде дегидратация проводится в присутствии минеральных или органических кислот, их солей и производных. Так, например, для этой цели используются серная кислота, метафосфорная, фосфорная, *n*-толуолсульфокислота, щавелевая кислота, бисульфат калия, сульфат магния, пятиокись фосфора, хлорокись фосфора, хлористый цинк и др.

Катализаторами гетерогенной дегидратации являются окислы различных металлов (Al_2O_3 , ThO_2 , W_2O_5 , TiO_2), их смеси, некоторые соли $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, алюмосиликаты, BF_3 . Условия дегидратации определяются природой дегидратируемого вещества. Дегидратация может быть внутримолекулярная и межмолекулярная.

При использовании серной кислоты в качестве водоотнимающего средства следует помнить об ее окислительных свойствах и добавлять ее надо очень осторожно, чтобы не вызвать обугливания вещества. Количество и концентрация кислоты, применяемой в реакциях, зависит от физических и химических свойств органических соединений, с которыми серная кислота вступает во взаимодействие, от температуры и условий проведения реакции.

Реакция превращения спиртов в алкены сопряжена с процессом превращения алкенов в спирты. Так, например, получение этилена может быть выражено следующей схемой:

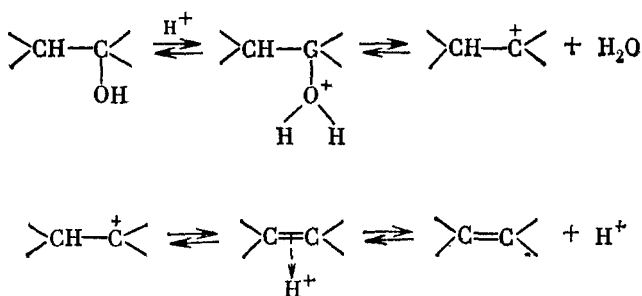

$$R-CH_2-CH_2OSO_3H + R-CH_2-CH_2OH \rightleftharpoons R-CH_2-CH_2OCH_2-CH_2-R + H_2SO_4$$

Для дегидратации вторичных и третичных спиртов берется менее концентрированная серная кислота. Так, например, при 90—95° С вторичные спирты дегидратируются при действии 62%-ной серной кислоты, а третичные при действии 46%-ной.

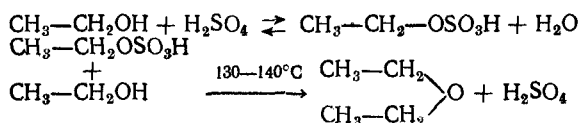
$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 & \xrightarrow{62\%-\text{ная H}_2\text{SO}_4} & \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | & & | \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} & & \text{CH}_3 \\ | & & \\ \text{CH}_3 & & \\ | & & \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 & \xrightarrow{46\%-\text{ная H}_2\text{SO}_4} & \\ | & & \\ \text{OH} & & \end{array}$$
$$\begin{array}{l} \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \rightarrow \begin{array}{l} \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$$

150

Механизм дегидратации спиртов может быть представлен схемой:

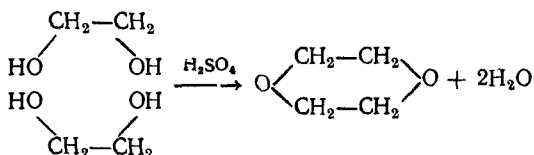


Для получения простых эфиров из метилового, этилового и пропилового спиртов в лабораторной практике широко применяется 92—96 %-ная серная кислота. Так, например, образование диэтилового эфира протекает по схеме

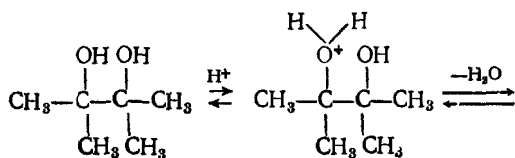


Реакция проводится следующим образом: к эквимолекулярной смеси спирта и серной кислоты при 130 — 140° С приливают спирт с такой скоростью, с какой отгоняется образующийся эфир. При этом частично образуется алкен (см. стр. 150). Практически одна весовая часть серной кислоты обеспечивает получение 200 весовых частей эфира. Этот метод непригоден для получения эфиров высших спиртов, так как при дегидратации последних в присутствии серной кислоты образуются преимущественно алкены.

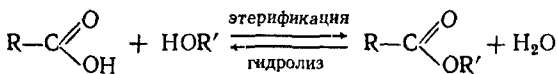
Концентрированная серная кислота (пл. 1,84) используется и для дегидратации α -гликолей. Например, при дегидратации этиленгликоля получается диоксан:



Дегидратация α -двутретичных гликолей — пинаконов — в присутствии серной кислоты сопровождается изомеризацией, в результате которой образуются кетоны:







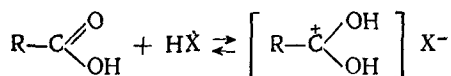
В качестве катализатора чаще всего используется серная кислота, которая была применена В. В. Марковниковым в 1873 г. Обычно количество серной кислоты составляет 5—10% от веса взятого для реакции спирта.

Этерификацию галогенозамещенных кислот, оксикислот и ненасыщенных кислот ведут в присутствии ароматических сульфокислот, которые не вызывают побочных реакций.

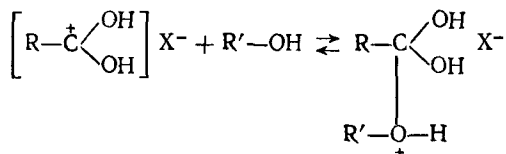
Этерификация карбоновых кислот и замещенных карбоновых кислот, в частности α -аминокислот, может проводиться в спиртовых растворах, насыщенных хлористым водородом. В этих условиях этерификация может протекать не только при нагревании, но и на холоду. Скорость процесса зависит от строения карбоновой кислоты и спирта, от температуры, при которой проводится этерификация.

Исследованиями Н. А. Меншуткина было показано, что легче всего сложные эфиры получаются из первичных спиртов и низкомолекулярных кислот. Вторичные спирты реагируют труднее. Эфиры третичных спиртов получаются с небольшим выходом, так как третичные спирты в присутствии минеральных кислот легко отщепляют воду, превращаясь в непредельные углеводороды. На ход реакции оказывает влияние и строение карбоновой кислоты. Чем больше число и объем радикалов в α -положении по отношению к карбоксильной группе, тем меньше скорость этерификации. Если в ароматических кислотах заместитель находится в *о*-положении по отношению к карбоксильной группе, то этерификация также проходит медленно и с плохим выходом.

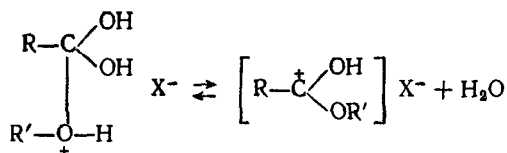
Этерификация карбоновых кислот, катализируемая кислотами, протекает через стадию присоединения протона к карбонильному кислороду. При этом образуется ониевый катион:



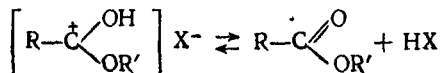
Вслед за этим происходит присоединение молекулы спирта по следующей схеме:



Возникший катион отщепляет молекулу воды и превращается в ониевый катион сложного эфира:



Последний отщепляет протон и превращается в молекулу сложного эфира:



Поскольку реакция этерификации является обратимой, выход эфира тем больше, чем в большем избытке взят спирт или кислота и чем полнее удаляются из реакционной смеси сложный эфир и вода. Так, например, при получении бензойноэтилового эфира берется избыток спирта; при получении уксусноэтилового эфира отгоняется эфир, так как он кипит при температуре, которая ниже температуры кипения воды; при получении уксусноиздамилового эфира отгоняется вода, так как ее температура кипения ниже температуры кипения образовавшегося эфира. В последнем случае вода отгоняется в виде азеотропной смеси с т. кип. 94° С. Такой способ получения эфира называют *азеотропной этерификацией*. Иногда связывают воду с помощью водоотнимающих средств (H₂SO₄, ZnCl₂, CaCl₂, Al₂(SO₄)₃ и др.).

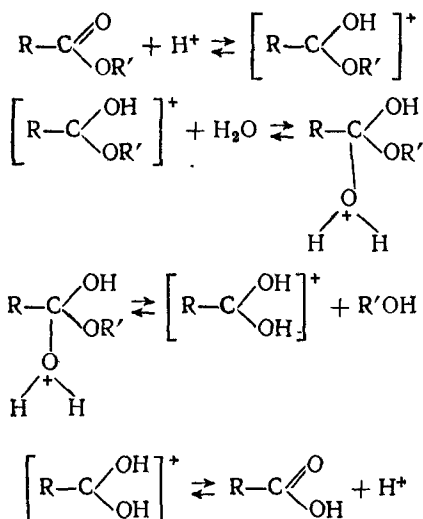
В некоторых случаях образовавшийся сложный эфир извлекают из реакционной массы с помощью хлороформа, четыреххлористого углерода или других растворителей. Такой метод проведения реакции называется *экстрактивной этерификацией*.

Гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот можно осуществить при помощи водных растворов кислот или щелочей, водно-спиртовых растворов щелочей и в присутствии ферментов (эстеразы) и других специальных катализаторов. Обычно сложные эфиры гидролизуются в присутствии кислот медленнее, чем под влиянием щелочей. Щелочной гидролиз протекает более гладко, чем кислотный, и чаще используется в лабораторной практике.

Скорость гидролиза сложного эфира зависит от строения как ацильного, так и спиртового радикалов. При этом сложные эфиры омыляются тем быстрее, чем легче они образуются. Наименее устойчивыми являются сложные эфиры, полученные из кислот с высокой константой диссоциации. Муравьиноэтиловый эфир, метиловый и этиловый эфиры щавелевой кислоты гидролизуются при комнатной температуре.

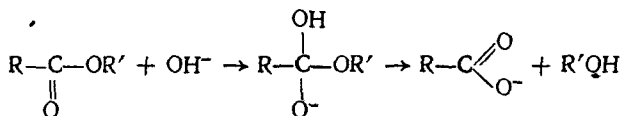
Скорость гидролиза в значительной степени зависит от строения кислоты. Так, например, с большим трудом подвергаются гидролизу эфиры триметилуксусной кислоты и эфиры 2,6-диметилбензойной кислоты, так как благодаря стерическим препятствиям затруднена атака карбонильного углерода сложного эфира молекулами воды.

Механизм гидролиза, катализируемого кислотами, аналогичен механизму образования сложного эфира из карбоновой кислоты и спирта:



При кислотном гидролизе сложные эфиры первичных спиртов гидролизуются быстрее, чем вторичных, но наиболее быстро гидролизуются эфиры третичных спиртов. Для проведения гидролиза берут раствор, состоящий из равных объемов концентрированной серной кислоты и воды.

При щелочном гидролизе эфиров карбоновых кислот обычно применяют эквимолекулярное количество щелочи. Механизм щелочного гидролиза может быть представлен следующей схемой:



Справедливость такой схемы подтверждается тем, что гидролиз сложного эфира, содержащего остаток оптически активного спирта R^* , протекает с сохранением оптической конфигурации остатка R^* , а при щелочном гидролизе эфира карбоновых кислот водой с изотопом кислорода ^{18}O образуется спирт, не содержащий ^{18}O .

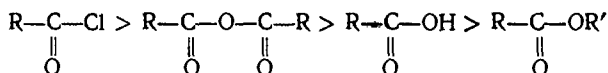
Щелочной гидролиз необратим, так как он приводит к образованию не карбоновой кислоты, а ее аниона.

Следует заметить, что сложные эфиры третичных спиртов в щелочной среде гидролизуются значительно труднее, чем в кислой.

Трудно растворимые в воде сложные эфиры легко гидролизуются при действии спиртового раствора едкого кали. Гидролиз в щелочной среде применяется для количественного анализа сложных эфиров.

Получение сложных эфиров при действии хлорангидридов и ангидридов кислот на фенолы и спирты — ацилирование спиртов и фенолов. Хлорангидриды и ангидриды кислот являются более сильными ацилирующими веществами, чем кислоты. Это объясняется тем,

что величина положительного заряда на углеродном атоме карбонильной группы в этих соединениях больше, чем в карбоновой кислоте, причем у хлорангидридов кислот больше, чем у ангидридов кислот. Следует заметить, что величина положительного заряда на углеродном атоме карбонильной группы у сложного эфира меньше, чем у соответствующей кислоты. В связи с этим производные кислот по уменьшению величины положительного заряда на углеродном атоме карбонильной группы могут быть расположены в следующий ряд:



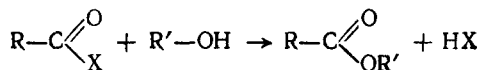
Хлорангидриды и ангидриды кислот применяются в тех случаях, когда реакция этерификации проходит с трудом или провести ее вообще не удается. Последнее обстоятельство может быть вызвано либо малой реакционной способностью карбоновой кислоты, либо ее неустойчивостью или неустойчивостью соответствующего спирта в условиях этерификации.

Сложные эфиры ароматических кислот могут быть получены при взаимодействии щелочных водных растворов спиртов или фенолов с хлорангидридом соответствующей кислоты при комнатной температуре (способ Шоттена-Баумана).

Удобно вести ацилирование в растворе пиридина как алифатическими, так и ароматическими хлорангидридами и ангидридами кислот. В этих условиях ацилирование может проходить количественно.

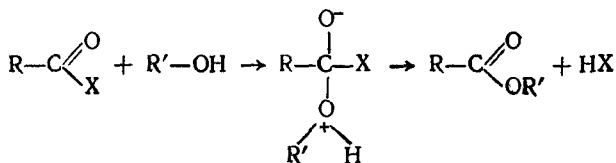
Взаимодействие хлорангидридов кислот со спиртами и фенолами проводят также в присутствии соды или поташа (способ Кляйзена) иногда в среде безводных растворителей.

Реакция ангидридов и хлорангидридов кислот со спиртами может быть выражена следующей схемой:

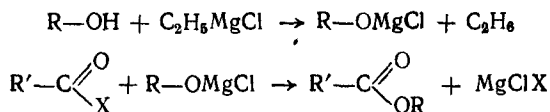


Спирты и фенолы взаимодействуют с ангидридами кислот значительно медленнее, чем с хлорангидридами. Реакцию эту можно ускорить добавлением небольшого количества серной кислоты, а также ацетата натрия. Последний применяется при ацилировании глюкозы уксусным ангидридом.

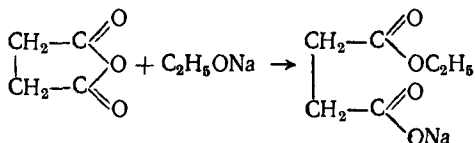
Из ангидридов кислот наибольшее практическое значение получил уксусный ангидрид. Механизм ацилирования спиртов хлорангидридами и ангидридами кислот аналогичен механизму этерификации кислотами и выражается следующей схемой:



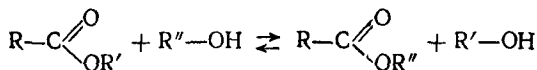
Некоторые сложные эфиры, и особенно сложные эфиры третичных спиртов, получают действием хлорангидридов или ангидридов карбоновых кислот на алкоголяты, в частности на алкоголят магния (ROMgCl):



Для получения кислых эфиров двухосновных кислот применяют алкоголяты натрия:

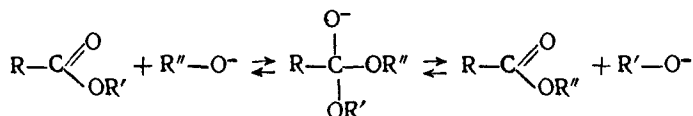


Реакция переэтерификации, или алкоголиза. Алкоголиз заключается в замещении одной спиртовой группы в сложном эфире другой спиртовой группой и протекает по схеме:



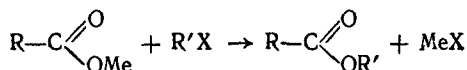
Реакция является обратимой, проводится при нагревании. Она катализируется минеральными кислотами. Присутствие небольшого количества алкоголята натрия соответствующего спирта также ускоряет процесс алкоголиза. Этим способом получают, например, из ацетоуксусного эфира изобутиловый эфир ацетоуксусной кислоты (непосредственно провести этерификацию ацетоуксусной кислоты трудно из-за ее неустойчивости).

При проведении алкоголиза в присутствии алкоголята механизм переэтерификации аналогичен механизму щелочного гидролиза:



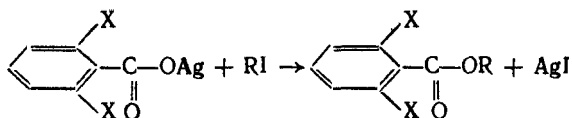
Реакция переэтерификации широко используется для получения полимерных сложных эфиров, в частности полиэфиров двухосновных кислот и гликоля.

Получение сложных эфиров действием серебряных или натриевых солей карбоновых кислот на галогеналкилы



Этерификация ортозамещенных бензойных кислот проходит с большим трудом, так как заместители создают пространственные пре-

пятствия атаке карбонильного углерода кислоты молекулами спирта. В таких случаях сложные эфиры легко образуются из серебряных солей соответствующих кислот и галогеналкилов, так как катион галогеналкила атакует не экранированный атом углерода, а кислород карбоксильной группы:

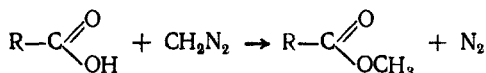


Этим методом пользуются и при получении сложных эфиров кислот, карбоксильная группа которых находится при третичном углеродном атоме. Вместо серебряных солей используют более дешевые натриевые или калиевые соли. Реакцию можно проводить в растворителях (бензоле, толуоле, эфире, хлороформе, уксусной кислоте) или без растворителей, непосредственно действуя избытком галогеналкила на соответствующую соль.

Как правило, реакцию проводят при нагревании без доступа влаги.

Для получения метиловых и этиловых эфиров галогеналкилы стали заменять диметил- и диэтилсульфатом. При этом в реакцию вступает только одна алкильная группа. При применении диметил- и диэтилсульфата необходимо помнить, что эти соединения ядовиты и обращаться с ними надо очень осторожно!

Диазометановый метод получения эфиров. Карбоновые кислоты можно метилировать диазометаном в среде инертных растворителей



Этот метод пригоден для получения метиловых эфиров кислот, которые в обычных условиях не этерифицируются. Диазометан способен взрываться не только в свободном состоянии, но и в растворах. Взрыв может произойти при нагревании, поэтому при работе с диазометаном необходимо соблюдать осторожность. В качестве растворителей можно применять спирт, бензол, петролейный эфир и др. С помощью диазометана удастся проводить метилирование не только карбоновых кислот, но и фенолов. Спирты, а также амины практически не метилируются диазометаном.

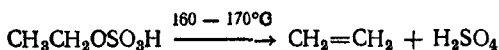
ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Гидратация ацетиленовых углеводородов

Ацетиленовый углеводород 0,5 моль	Трехгорлая колба на 500 мл
Серная кислота ($d = 1,84$) 5 мл	Механическая мешалка
Сульфат ртути 5 г	Холодильник Либиха
	Капельная воронка
	Установка для перегонки с водяным холодильником

В трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой и обратным холодильником помещают 5 мл концентрированной серной кислоты, 5 г сульфата ртути и 200 мл воды. Реакционную смесь нагревают до 60° и в течение получаса добавляют при хорошем размешивании 0,5 моль соответствующего алкина. Перемешивание ведут еще 3 ч при 60—80° С, затем реакционную массу разлагают льдом и многократно экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают насыщенным раствором поваренной соли и сушат над сульфатом натрия. После отгонки эфира перегоняют кетон.

Этилен



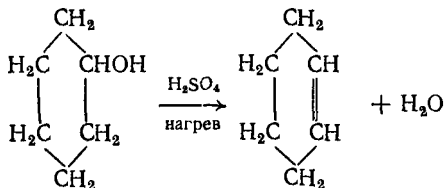
Спирт этиловый 58,5 г (73,3 мл)
Серная кислота ($d = 1,84$) 150 г (81,5 мл)
Кварцевый песок или сернокислый алюминий 20 г
Бром 53,0 г (17 мл)

Колба Вюрца на 1000 мл
Капельная воронка
Термометр
3 промывные склянки
Предохранительная склянка с тремя тубусами
Прибор для перегонки с водяным холодильником

В литровую колбу Вюрца, снабженную капельной воронкой и термометром, вносят свежеприготовленную смесь из 8,5 г (10 мл) этилового спирта и 50 г (27, 2 мл) концентрированной серной кислоты и прибавляют 20 г кварцевого мелкого песка или такое же количество безводного сернокислого алюминия. Заполняют капельную воронку смесью, приготовленной из 50 г (63,3 мл) спирта и 100 г (54,3 мл) концентрированной серной кислоты, нагревают колбу Вюрца очень осторожно до 160° С на асбестовой сетке или песчаной бане (термометр должен быть погружен в жидкость). Затем присоединяют колбу Вюрца с помощью резинового шланга к системе склянок для промывания и поглощения этилена.

Как только начнется довольно быстрое выделение этилена, прибавляют из капельной воронки смесь спирта и серной кислоты, все время поддерживая температуру 160° С (маленькое пламя); реакция должна идти с такой скоростью, чтобы ток выделяющегося этилена был равномерным и не было сильного вспенивания. Для очистки этилена от спирта и образующегося попутно эфира его пропускают через промывную склянку с концентрированной серной кислотой; для удаления сернистой кислоты газ пропускают через предохранительную склянку с тремя тубусами, в которой находится 4 н. раствор едкого натра. Затем газ поступает в две склянки, содержащие бром. Образуется бромистый этилен (см. стр. 77).

Циклогексен



Циклогексанол 50 г (53 мл)
Серная кислота ($d = 1,83$) 3,1 г (1,7 мл)

Холодильник

Установка для фракционной разгонки

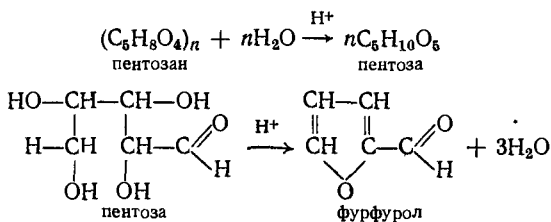
В колбу Вюрца на 100 мл, соединенную с прямым холодильником, помещают 50 г циклогексанола и 1,7 мл серной кислоты и нагревают на масляной бане (температура бани 130—140° С).

Образующийся циклогексен отгоняют в течение 4—5 ч, дистилят насыщают поваренной солью, отделяют циклогексен в делительной воронке, высушивают хлористым кальцием и подвергают фракционной перегонке.

32 Температура кипения чистого циклогексена 84° С. Выход 30—

С полученным продуктом следует провести качественные реакции с бромной водой и раствором перманганата калия (см. раздел «Функциональный анализ», стр. 215—216).

Фурфурол



Подсолнечная лузга 50 г
Соляная кислота ($d=1,18$) 112 г (95 мл)

Капельная воронка

Холодильник Либиха

Установка для перегонки с воздушным холодильником

В колбу Вюрца на 500 мл, снабженную капельной воронкой и холодильником Либиха, помещают 50 г мелкоизмельченной подсолнечной лузги или кукурузных початков и приливают 87 г соляной кислоты и 180 мл воды. Колбу нагревают на песчаной бане и медленно отгоняют жидкость; по мере уменьшения объема жидкости в колбе из капельной воронки добавляют 25 г соляной кислоты и 260 мл воды. Перегонку прекращают, когда объем дистиллята составит 350 мл.

Дистиллят нейтрализуют содой (сода прибавляется небольшими порциями при помешивании), насыщают порошкообразной поваренной солью и переносят в колбу Вюрца.

Отгоняют примерно $\frac{1}{3}$ объема смеси. Первые погоны, представляющие собой эмульсию, собирают отдельно. Эмульсии дают отстояться, отделяют фурфурол, а водный слой присоединяют ко второй части дистиллята.

Дистиллят насыщают поваренной солью и $\frac{1}{3}$ его отгоняют. Отгон насыщают поваренной солью и экстрагируют эфиром три раза, добавляя эфир небольшими порциями (по 25 мл). Перед вторым экстрагированием в дистиллят снова добавляют поваренную соль до насыщения.

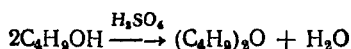
Эфирную вытяжку присоединяют к фурфуролу и сушат прокаленным сульфатом натрия.

Эфир осторожно отгоняют на водяной бане и остаток перегоняют с воздушным холодильником, собирая фракцию 160—162° С.

Выход 4—4,8 г.

Фурфурол — маслянистая, бесцветная, желтеющая на воздухе жидкость с запахом, напоминающим запах свежее испеченного хлеба.

Дибутиловый эфир



n-Бутиловый спирт 20 г (24,7 мл)
Серная кислота ($d=1,84$) 5,2 г (2,8 мл)

Круглодонная колба на 100 мл
Холодильник Либиха
Ловушка
Мерный цилиндр
Установка для фракционной перегонки

В круглодонную колбу на 100 мл с ловушкой и обратным водяным холодильником (рис. 68) наливают 20 г *n*-бутилового спирта и при размешивании прибавляют 2,8 мл концентрированной серной кислоты. Затем вносят «кипелки» и смесь осторожно кипятят. Через 3—3,5 ч измеряют количество выделившейся воды. Нагревание прекращают, когда выделится количество воды, примерно равное рассчитанному по уравнению.

Содержимое колбы охлаждают, приливают при помешивании и охлаждении 12 мл 3 н раствора едкого натра и переносят в делительную воронку. Промывают раствором щелочи (до щелочной реакции промывных вод), затем 15 мл воды и 12 мл насыщенного раствора хлористого кальция.

Полученный продукт сушат хлористым кальцием и переносят в перегонную колбу, фильтруя его через небольшой складчатый фильтр. Перегоняют с высоким дефлегматором и отбирают фракцию, кипящую до 135°С. Затем смесь охлаждают, меняют дефлегматор на более низкий и собирают фракцию дибутилового эфира, кипящую при 140 — 142°С.

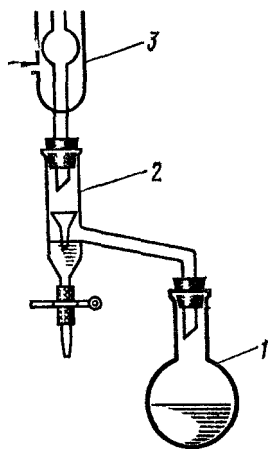
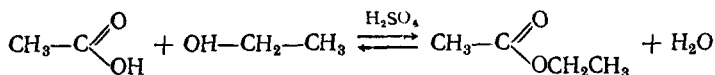


Рис. 68. Прибор для удаления воды из реакционной смеси.

1 — колба, 2 — ловушка;
3 — холодильник

Выход около 10 г. Чистый дибутиловый эфир кипит при 142,4° С. Эфиры перегонять досуха нельзя, так как они содержат перекиси, которые при перегонке досуха могут взорваться.

Уксусноэтиловый эфир



Этиловый спирт 35,5 г (45 мл)
Уксусная кислота ледяная 42 г (40 мл)
Серная кислота ($d=1,84$) 5 мл

Колба Вюрца на 250 мл
Капельная воронка
Холодильник Либиха
Установка для перегонки с водяным холодильником

В колбу Вюрца на 250 мл, снабженную капельной воронкой и соединенную с холодильником Либиха (рис. 69), вливают 5 мл этилового спирта и 5 мл концентрированной серной кислоты и нагревают

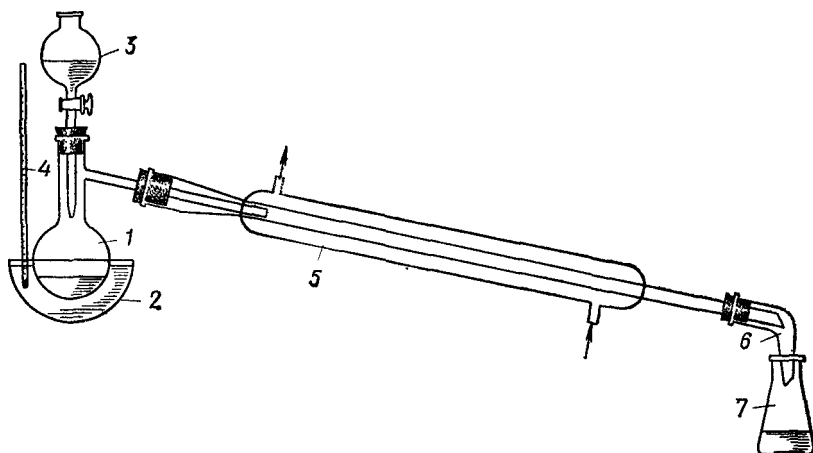


Рис. 69. Прибор для получения уксусноэтилового эфира:

1 — колба Вюрца; 2 — масляная баня; 3 — капельная воронка; 4 — термометр; 5 — холодильник; 6 — алонж; 7 — приемник

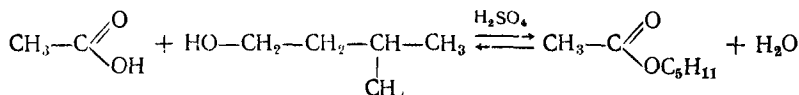
на масляной бане до 140° С (температура бани). Как только эта температура будет достигнута, начинают постепенно приливать из капельной воронки смесь 40 мл ледяной уксусной кислоты и 40 мл спирта с такой же скоростью, с какой отгоняется образующийся уксусноэтиловый эфир.

После окончания реакции содержимое приемника переносят в делительную воронку и промывают концентрированным раствором соды для удаления уксусной кислоты (проба на лакмус). Эфирный слой отделяют и встряхивают его с насыщенным раствором хлористого кальция для удаления непрореагировавшего спирта (с первичными спиртами хлористый кальций дает кристаллическое молекулярное

соединение $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, которое нерастворимо в уксусноэтиловом эфире). Эфирный слой отделяют от водного и сушат безводным сернокислым натрием. Эфир перегоняют из колбы Вюрца. При 71—75° С будет отгоняться смесь спирта и уксусноэтилового эфира, выше 75°С — уксусноэтиловый эфир.

Температура кипения чистого уксусноэтилового эфира 78° С. Выход около 40 г.

Уксусноизоамиловый эфир



Уксусная кислота ледяная 15 г (14,3 мл)

Изоамиловый спирт 22,5 г (27,7 мл)

Серная кислота ($d=1,84$)

Колба круглодонная на 100 мл

Ловушка

Холодильник Либиха

Мерный цилиндр на 10 мл

Установка для фракционной перегонки

В круглодонную колбу на 100 мл с ловушкой и обратным водяным холодильником помещают смесь 15 г ледяной уксусной кислоты и 22,5 г изоамилового спирта. Прибавляют 2—4 капли концентрированной серной кислоты и бросают несколько «кипелок». Смесь кипятят на песчаной бане. Постепенно в ловушке собирается вода. Реакцию заканчивают, когда выделится количество воды, примерно равное рассчитанному.

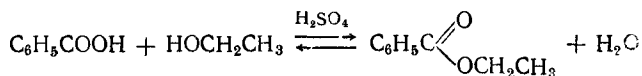
Полученный эфир переносят в делительную воронку, промывают водой, 5%-ным раствором соды и вновь водой (до нейтральной реакции) и сушат безводным сульфатом натрия или магния. Затем продукт перегоняют из колбы, снабженной дефлегматором. Основная фракция отгоняется при 138—142° С.

Выход 20—22 г.

Для проведения реакции можно использовать 80%-ную уксусную кислоту.

Аналогично синтезируется уксуснобутиловый эфир. Основная фракция отгоняется при 124—125° С.

Бензойноэтиловый эфир



Бензойная кислота 10 г

Этиловый спирт (абсолютный) 26 г (33 мл)

Серная кислота ($d=1,84$) 1 мл

Колба круглодонная на 100 мл

Холодильник Либиха

Хлоркальциевая трубка

Установка для перегонки

В круглодонную колбу на 100 мл помещают 10 г бензойной кислоты, 26 г (33 мл) абсолютного этилового спирта, 1 мл серной кислоты и

тщательно перемешивают. Колбу соединяют с обратным холодильником, к которому присоединена хлоркальциевая трубка, и кипятят на водяной бане 4 ч. После окончания реакции основную массу спирта отгоняют, остаток переносят в делительную воронку, в которую наливают 100 мл воды. Бензойноэтиловый эфир извлекают 3—4 порциями эфира (по 15—20 мл).

Эфирные вытяжки соединяют, встряхивают с 5%-ным раствором соды для удаления кислоты, промывают водой и сушат в течение нескольких часов сернокислым натрием. Эфир отгоняют на водяной бане из колбы Вюрца и остаток перегоняют.

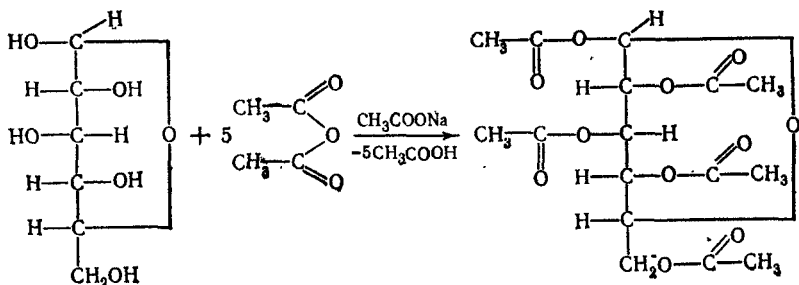
Выход бензойноэтилового эфира 10—12 г. Т. кип. 210° С.

Аналогичным способом можно получить этиловый эфир коричной кислоты (т. кип. 271° С).

β-Пентаацетилглюкоза

Глюкоза безводная 1 г
Уксусный ангидрид 5 г (4,6 мл)
Ацетат натрия 0,5 г

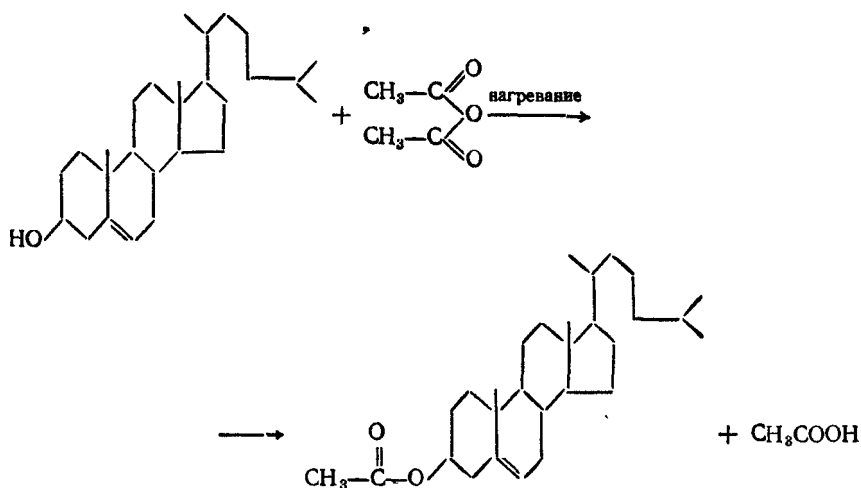
Колба круглодонная на 25 мл
Шариковый холодильник
Хлоркальциевая трубка



1 г тонко измельченной безводной глюкозы тщательно смешивают с 0,5 г безводного ацетата натрия, помещают в круглодонную колбу и добавляют туда 5 г уксусного ангидрида. Присоединяют к колбе маленький шариковый холодильник с хлоркальциевой трубкой и нагревают на кипящей водяной бане в течение 1,5 ч. После этого жидкость выливают (при помешивании) тонкой струей в стакан с 35—40 мл воды со льдом. Тщательно растирают под водой выпавшую белую массу палочкой и оставляют стоять на 1—1,5 ч для разложения всего уксусного ангидрида. Затем кристаллическую массу отфильтровывают на «микроотсосе», хорошо отжимают и перекристаллизовывают из этилового спирта (примерно из 8—10 мл). Полученная пентаацетилглюкоза является достаточно чистой.

Выход 1,7—1,9 г. Т. пл. 131—132° С.

Ацетат холестерина



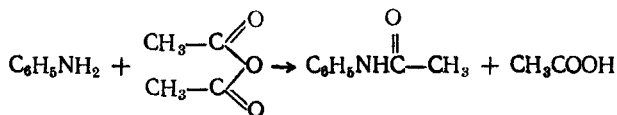
Холестерин 0,1
Уксусный ангидрид 3,25 г (3 мл)

Пробирка с отводом «Микроотсос»
«Пальчиковый» холодильник

В пробирке, соединенной с обратным шариковым холодильником, нагревают смесь 0,1 г холестерина и 3 мл уксусного ангидрида на кипящей водяной бане в течение 30 мин. После окончания нагревания в пробирку добавляют двойной объем воды и смесь охлаждают. Выпавший осадок через 15—20 мин отфильтровывают на «микроотсосе» и промывают на фильтре 4—5 раз дистиллированной водой. Отжатый на фильтре осадок перекристаллизовывают из спирта и сушат при температуре не выше 75—80° С.

Температура плавления ацетата холестерина 113° С.

Ацетанилид



Анилин 7,7 г (7,5 мл)
Уксусный ангидрид 13,5 г (12,5 мл)
Уксуснокислый натрий 15 г
Соляная кислота ($d=1,18$) 8,5 мл

Стакан на 500 мл
2 конические колбы на 50 мл
Механическая мешалка
Воронка Бюхнера

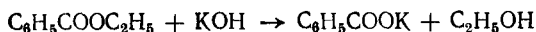
Смесь 250 мл воды и 8,5 мл концентрированной соляной кислоты помещают в стакан на 500 мл и при перемешивании добавляют 7,5 мл свежеперегнанного анилина. Полученный раствор нагревают до 50° С,

приливают 12,5 мл уксусного ангидрида и перемешивают. Как только весь уксусный ангидрид прореагирует, немедленно приливают заранее приготовленный раствор 15 г уксуснокислого натрия в 50 мл воды и реакционную массу охлаждают в бане со льдом. Выпавшие кристаллы ацетанилида отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшими порциями ледяной воды и перекристаллизовывают из горячей воды.

Выход 10,5—11 г; т. пл. 114° С.

Аналогично можно получить ацетотолуидид.

Гидролиз бензойноэтилового эфира



Бензойноэтиловый эфир 2,1 г (2 мл)

Едкое кали 0,8 г

Диэтиленгликоль 6,7 г (6 мл)

Круглодонная колба на 50 мл

Холодильник Либиха

Насадка с отводной трубкой

В круглодонную колбу на 50 мл помещают 6 мл диэтиленгликоля, 16 капель дистиллированной воды и 0,8 г КОН. Колбу соединяют с обратным водяным холодильником и осторожно нагревают на водяной бане до полного растворения КОН. Затем содержимое колбы охлаждают, прибавляют 2 мл этилового эфира бензойной кислоты и реакционную смесь кипятят с обратным водяным холодильником на песчаной бане в течение 30 мин. После этого смесь снова охлаждают, приливают 10 мл дистиллированной воды и отгоняют водный спирт. Перегонку прекращают, когда температура превысит 80° С. Дистиллят собирают в пробирку.

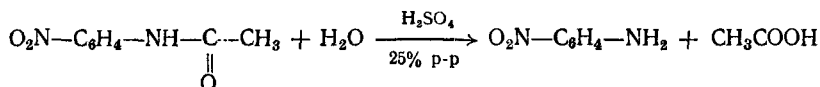
Обнаружение спирта. Спирт обнаруживают с помощью иодоформной пробы. К дистилляту прибавляют 5 мл 10%-ного раствора иодистого калия, а затем 5 мл раствора гипохлорита натрия. Смесь осторожно нагревают в течение 2 мин. Образование иодоформа указывает на присутствие этилового спирта. Желтые кристаллы CHI_3 имеют характерный запах.

Выделение бензойной кислоты. К остатку, находящемуся в перегонной колбе, прибавляют разбавленную соляную кислоту до прекращения образования осадка.

Бензойную кислоту отфильтровывают на небольшой воронке и перекристаллизовывают из горячей воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат.

Бензойная кислота плавится при 122,5° С.

n-Нитроанилин



n-Нитроацетанилид 15 г
Серная кислота (25%) 70 мл
Едкий натр (10%)

Круглодонная колба на 250 мл
Стакан на 500 мл
Холодильник Либиха
Воронка Бюхнера

В круглодонную колбу емкостью на 250 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 15 г *n*-нитроацетанилида (предварительно перекристаллизованного из спирта), 70 мл 25%-ного раствора серной кислоты и нагревают на песчаной бане или на сетке до полного растворения. Раствор приобретает оранжевую окраску.

Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр и выделяют свободное основание, подщелачивая раствор 10%-ным едким натром до щелочной реакции (проба по фенолфталеину). Выпавший обильный осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, хорошо промывают холодной водой, перекристаллизовывают из кипящей воды и сушат в сушильном шкафу при температуре не выше 60° С.

Выход 11—12 г.

n-Нитроанилин — желтые иглы, т. пл. 147—148° С, растворим в спирте, эфире и бензоле. Легко сублимируется.

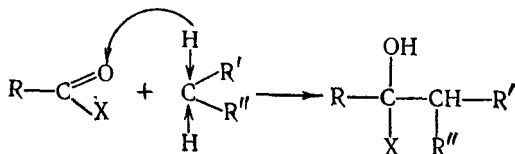
10. РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ

Под реакцией конденсации понимают процесс образования новой углерод-углеродной связи, сопровождающейся во многих случаях выделением молекул H₂O, HCl, NH₃ и т. д. Процесс этот может быть как межмолекулярным, так и внутримолекулярным. Реакции конденсации протекают в присутствии основных или кислотных катализаторов.

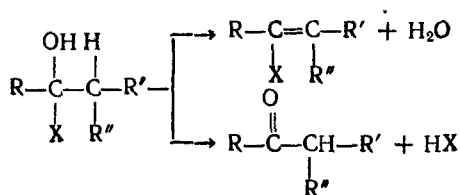
Реакции конденсации, протекающие в присутствии основных катализаторов. Весьма важным видом конденсации является конденсация соединений, содержащих карбонильную группу (карбонилсодержащий компонент), с соединениями, содержащими подвижные атомы водорода в метиловых, метиленовых и метиновых группах (метиленовый компонент).

В качестве карбонилсодержащих компонентов применяются альдегиды и кетоны жирного и ароматического рядов, а также сложные эфиры.

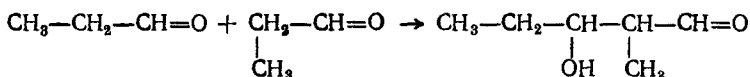
Конденсация этого вида протекает по схеме:



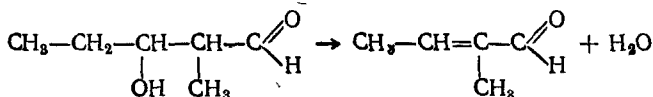
В зависимости от строения продукты конденсации могут отщеплять воду, спирт и другие вещества двояким образом:



Альдольная и кротоновая конденсации. Одним из видов конденсации является конденсация двух одинаковых или разных молекул альдегидов жирного ряда. Так, например, под влиянием разбавленного раствора щелочи пропионовый альдегид претерпевает следующие превращения:

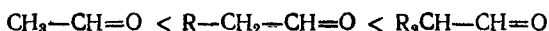


Этот вид конденсации называется *альдольной конденсацией*. Образовавшийся альдегидспирт может отщепить молекулу воды и превратиться в непредельный альдегид:

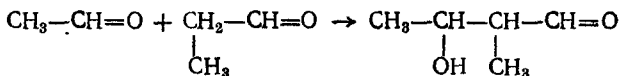


Конденсация двух молекул альдегида с отщеплением воды и образованием ненасыщенного альдегида называется *кротоновой конденсацией*. Название это дано в соответствии с названием непредельного альдегида, образующегося при конденсации ацетальдегида.

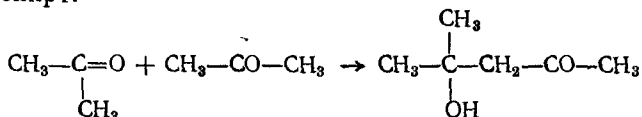
Легкость отщепления водорода от α -углеродного атома возрастает при переходе от монозамещенных к двузамещенным альдегидам:



Поэтому, например, при смешанной конденсации уксусного и пропионового альдегидов источником подвижных водородных атомов является преимущественно метиленовая группа пропионового альдегида:



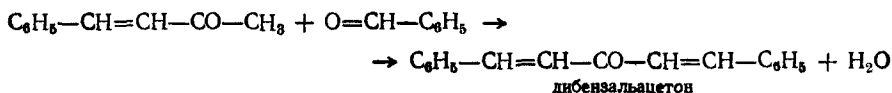
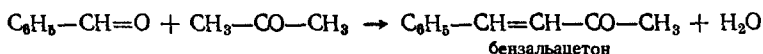
В щелочной среде в конденсацию типа альдольной могут вступать и кетоны. Так, например, из двух молекул ацетона образуется диацетонвый спирт:



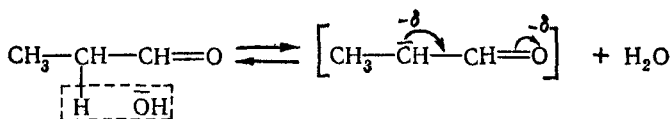
При смешанной конденсации альдегидов и кетонов в реакцию вступает карбонильная группа альдегидов, являющаяся более активной (алькильный радикал обладает электронодонорными свойствами, вследст-

вие чего электрофильная способность карбонильного углерода кетона уменьшается); кетоны же являются донорами атомов водорода.

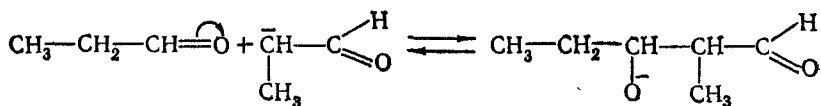
Частным случаем кротоновой конденсации является конденсация (в присутствии щелочных катализаторов) ароматических альдегидов с альдегидами и кетонами жирного или жирноароматического рядов (реакция Клайзена — Шмидта). Так, например, при взаимодействии бензойного альдегида с ацетоном конденсация может происходить с участием как одной, так и обеих метильных групп:



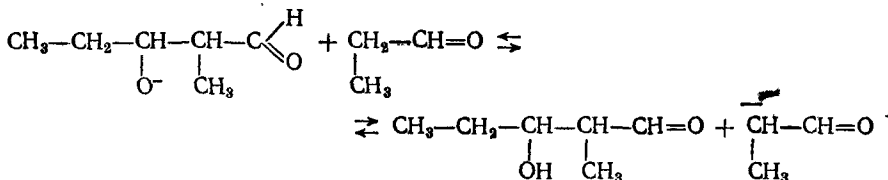
Каталитическое влияние щелочи связано с тем, что ион OH^- способствует образованию органического аниона из альдегида или кетона путем отщепления подвижного атома водорода



Образующийся анион взаимодействует со второй молекулой альдегида, присоединяясь к положительно заряженному углеродному атому, в результате чего образуется анион альдоля:

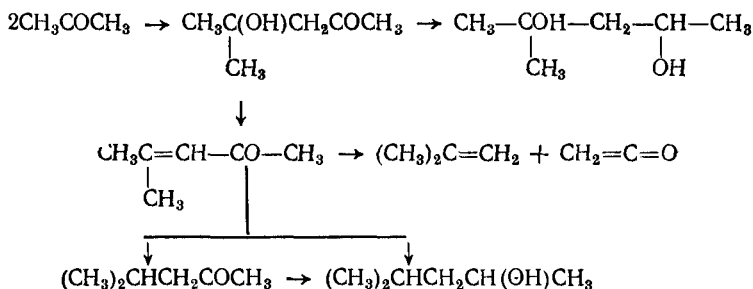


Далее анион альдоля, реагируя со следующей молекулой альдегида, отнимает у нее подвижный атом водорода и превращает ее в анион:



Конденсация альдегидов и кетонов широко применяется в промышленности для получения некоторых важных продуктов органического синтеза. Так, например, из уксусного альдегида получают кротоновый альдегид, который восстанавливают в бутиловый спирт. Бутиловый спирт и его производные применяются в качестве растворителей и пластификаторов.

Из ацетона можно получать следующие продукты:

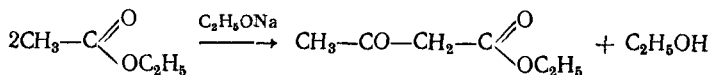


При восстановлении карбонильной группы диацетонового спирта до спиртовой образуется гликоль 2-метилпентадиол-2,4, который применяется в качестве растворителя и для получения сложных эфиров, являющихся пластификаторами.

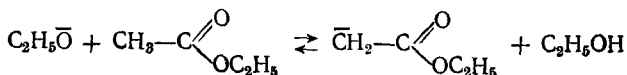
При дегидратации из диацетонового спирта получают окись мезитила, которую далее восстанавливают до метилизобутилкетона или метилизобутилкарбинола. Метилизобутилкетон является ценным растворителем лаков и красок. С помощью этого кетона можно удалять старые лакокрасочные покрытия, а также проводить депарафинизацию нефтепродуктов. Метилизобутилкарбинол применяется как растворитель и как пенообразователь при флотации руд. При пиролизе окиси мезитила образуются такие важные продукты, как изобутилен и кетен. Сам диацетоновый спирт применяется в качестве растворителя для некоторых полимеров. Окись мезитила добавляют к растворителям для уменьшения их летучести.

С л о ж н о э ф и р н а я к о н д е н с а ц и я. *Сложноэфирной конденсацией* называют взаимодействие двух одинаковых или различных молекул сложных эфиров, приводящее к образованию эфира β-кетокислот. Конденсация протекает в присутствии основных катализаторов. Из конденсирующих агентов наиболее часто применяются алкогольат натрия, спиртовый остаток которого, как правило, тот же, что и спиртовый остаток в молекуле сложного эфира.

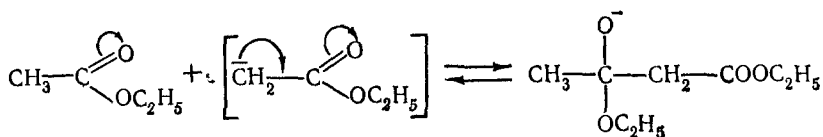
Классическим и простейшим примером сложноэфирной конденсации является образование ацетоуксусного эфира взаимодействием двух молекул уксусноэтилового эфира в присутствии этилата натрия:



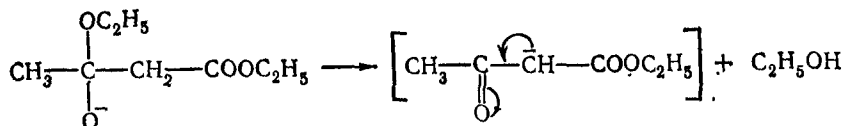
Механизм сложноэфирной конденсации можно представить следующим образом: под влиянием конденсирующего агента, например этоксианиона $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, происходит отрыв подвижного атома водорода метильной группы с образованием аниона этилацетата:



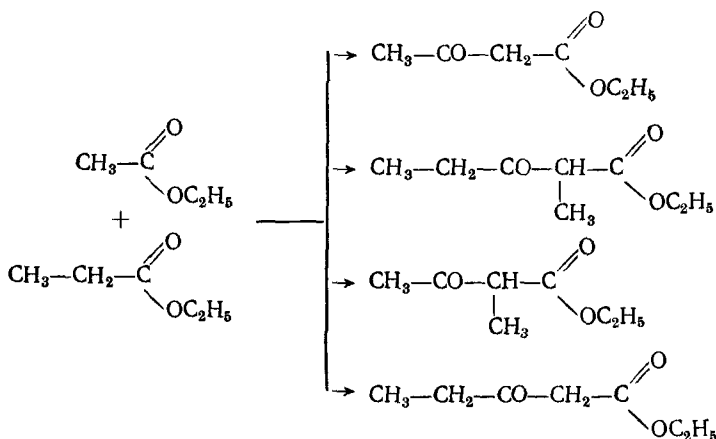
Далее этот анион присоединяется к положительному углероду карбонильной группы сложноэфирной группировки второй молекулы с образованием более сложного аниона:



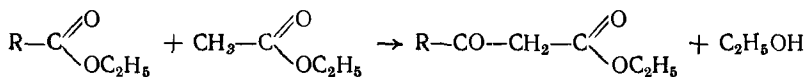
У последнего происходит отщепление молекулы спирта, в результате чего образуется анион с сопряженными связями β-кетокислоты:



Если же во взаимодействие вступают два различных эфира, имеющие атомы водорода у α-углеродных атомов, то образуется смесь эфиров четырех β-кетокислот:

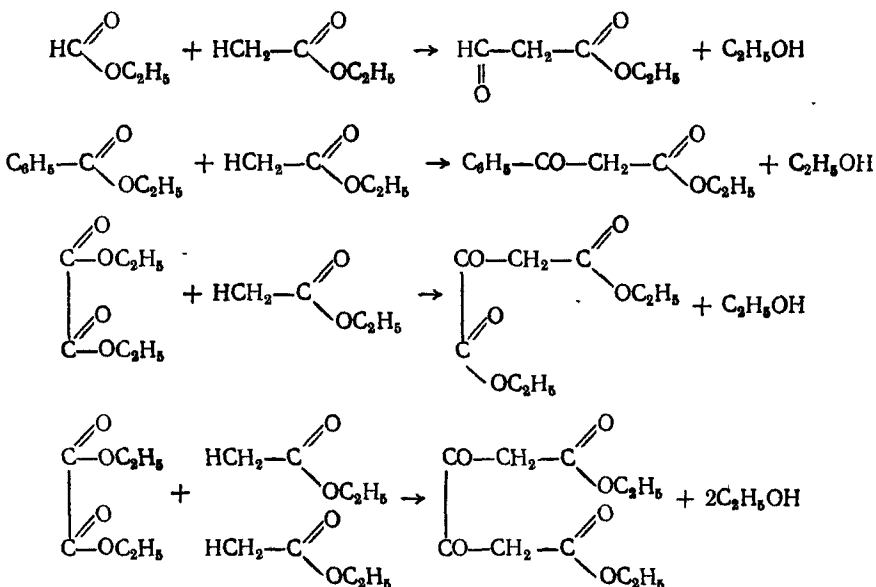


Если лишь один из двух сложных эфиров содержит подвижные атомы водорода, то происходит образование одного продукта:

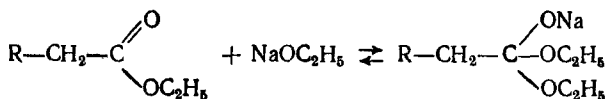


Эфир, не имеющий подвижных атомов водорода, является ацилирующим агентом.

В качестве таких ацилирующих агентов часто применяются этиловый эфир муравьиной кислоты, этиловый эфир бензойной кислоты, диэтиловый эфир щавелевой кислоты:



Основной побочной реакцией в случае сложноэфирной конденсации является взаимодействие карбонильной группы сложного эфира с алкоголятом:



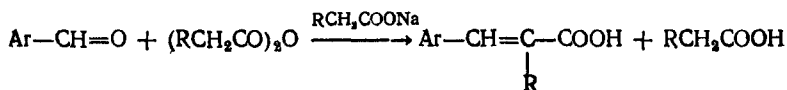
Конденсация сложных эфиров в зависимости от их строения может проводиться в различных условиях. Температурный режим может изменяться в пределах 25—140° С, продолжительность реакции от нескольких минут до нескольких дней.

Выделение продукта реакции проводят следующим образом: реакционную смесь нейтрализуют на холоду, чаще всего разбавленной уксусной кислотой, отделяют водный слой от эфирного. Последний сушат и фракционируют. Если получается твердый продукт, то его подвергают кристаллизации.

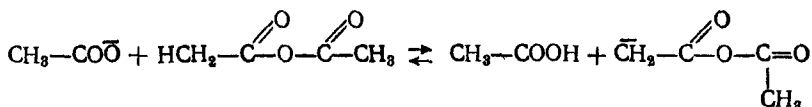
В некоторых случаях очень удобно получать алкоголят натрия добавлением металлического натрия непосредственно в реакционную смесь. В этом случае сложный эфир, вводимый в конденсацию, должен содержать небольшое количество спирта.

Реакцию проводят в хорошо высушенном приборе, защищенном от влаги воздуха, снабженном механической мешалкой.

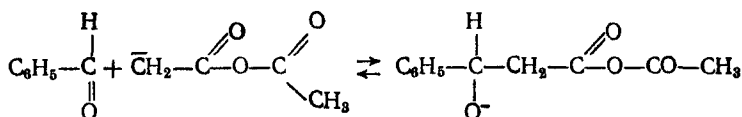
Р е а к ц и я П е р к и н а. Среди реакций конденсации, протекающих в присутствии основных катализаторов, важное место занимает конденсация ароматических альдегидов с ангидридами кислот, приводящая к образованию непредельных β-арилалкиловых кислот. Реакция проводится при нагревании в присутствии натриевой или калиевой соли кислоты, ангидрид которой вводится в конденсацию:



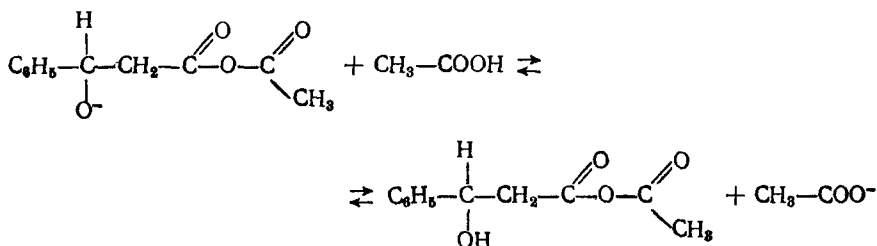
Механизм реакции в основном аналогичен вышеприведенным механизмам альдольной и сложной конденсации. Его можно представить следующим образом: ацетат-ион (CH_3COO^-) связывает водород метильной группы уксусного ангидрида. При этом образуется карбанион:



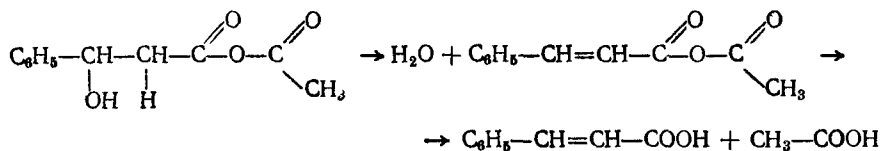
Последний присоединяется к положительно заряженному углеродному атому карбонильной группы альдегида:



Анион продукта конденсации присоединяет протон уксусной кислоты, причем регенерируется катализатор (CH_3COO^-):



Далее происходит отщепление воды и гидролиз ангидридной группировки:



В качестве конденсирующих средств, кроме ацетата натрия или калия, можно применять пиридин, триэтиламин и др.

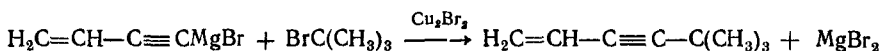
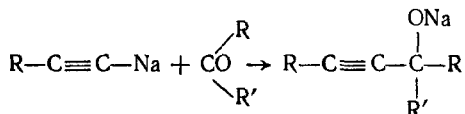
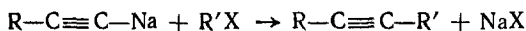
Активность различных альдегидов в реакции Перкина не одинакова. При нагревании 1 моль бензойного альдегида с 2 моль уксусного ангидрида и 0,7 моль безводного уксуснокислого натрия в течение 8 ч при 180° С выход коричной кислоты составляет 45—50%. При конденсации *n*-метилбензальдегида с уксусным ангидридом в тех же условиях выход *n*-метилкоричной кислоты составляет уже 33%, а *o*- и

м-метилбензойные альдегиды образуют соответствующие продукты конденсации с уксусным ангидридом с выходом в 15 и 23 %. о-Иодбензойный альдегид конденсируется с уксусным ангидридом более легко и выход продукта составляет 85 %.

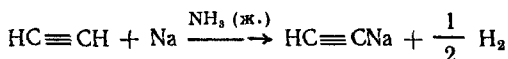
В реакцию Перкина вступают 1-нафталальдегид, фурфурол, 2-тиофенальдегид и другие гетероциклические альдегиды.

Влияние различных факторов на выход продуктов в реакции Перкина изучалось во многих работах, но условия, описанные в них, мало отличаются от условий, в которых проводил реакцию Перкин. При увеличении количества уксусного ангидрида и уксуснокислого натрия заметного повышения выхода продукта конденсации не наблюдается. Однако при более продолжительном нагревании выход продукта увеличивается и достигает 77 % (нагревание в течение 100 ч). Применение калиевых солей вместо натриевых также увеличивает выход продукта конденсации. Ангидриды моноалкилуксусных кислот взаимодействуют с бензойным альдегидом в более мягких условиях (при 100 °C) и выход продуктов конденсации выше, чем в случае уксусного ангидрида.

Алкилирование ацетилена. Образование новой углерод-углеродной связи может происходить и путем замещения атомов водорода у ацетилена или моноацетиленов на алкильные или другие радикалы. Основные типы превращений представлены ниже:



Алкилирование ацетилена проводят в среде жидкого аммиака. Сначала получают ацетиленид натрия, постепенно добавляя металлический натрий в насыщенный раствор ацетилена в жидком аммиаке при энергичном перемешивании*



Затем в реакционную смесь вводят первичный галогеналкил. Первичные галогеналкилы с разветвлением у второго углеродного атома цепи ($\text{R}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$) дают лишь следы монозамещенных ацетиленов; вторичные и третичные галогенопроизводные в реакцию алкилирования не вступают, так как в этих условиях они, отщепляя галогеноводород превращаются в этиленовые углеводороды. Наиболее часто применяются бромистые алкилы. Хлористые алкилы реагируют с меньшей ско-

* Ацетиленид натрия можно также получать, пропуская ацетилен в раствор амида натрия в жидком аммиаке.

ростью. Выход уменьшается с увеличением длины алкильного радикала. Иодиды реагируют хорошо, но образуют большее количество аминов, чем бромиды и хлориды. Ароматические галогенопроизводные в реакцию не вступают. Галогеналлилы образуют смесь соединений, содержащих 8 и 11 углеродных атомов, строение этих соединений не установлено.

Вместо галогеналкилов можно применять эфиры серной кислоты.

Перед прибавлением воды к реакционной смеси не рекомендуется полностью удалять аммиак, так как в этом случае образуется горячий концентрированный раствор едкого натра, который может вызвать изомеризацию 1-алкина. Если же жидкий аммиак удален не полностью, жидкость охлаждается за счет теплоты его испарения.

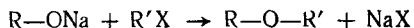
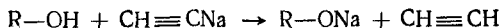
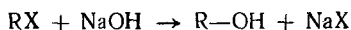
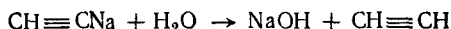
Реакцию обычно проводят в стеклянной посуде, но можно проводить и в сосуде из алюминия, железа. Материал сосуда не оказывает существенного влияния на выход углеводов.

В качестве побочных продуктов при алкилировании ацетилена или моноацетиленов могут образоваться, как было отмечено выше, oleфины, амины, а также эфиры, спирты.

Oлефины возникают благодаря отщеплению галогеноводорода от галогеналкила под влиянием амида натрия, едкого натра, алкоголята натрия, которые всегда находятся в небольших количествах в реакционной массе. Возможно, что отщепление галогеноводорода происходит в результате воздействия ацетиленида натрия, который является сильным основанием. Oleфины обычно легко удаляются из реакционной смеси, так как температура кипения их значительно ниже, чем температура кипения получаемых 1-алкинов.

Амины образуются при взаимодействии галогеналкилов с жидким аммиаком, причем первичные и вторичные амины получаются примерно в равных количествах.

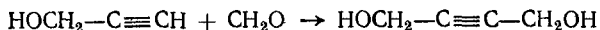
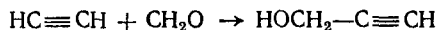
Эфиры и спирты образуются, если имеется влага, которая обуславливает возникновение едкого натра:



При использовании свежеперегнанных галогеналкилов эфиры почти не образуются.

Ацетилен и монозамещенные ацетилена при взаимодействии с альдегидами и кетонами образуют ацетиленовые спирты.

Так, например, при взаимодействии ацетилена с формальдегидом сначала образуется пропаргиловый спирт, который, в свою очередь, образует с формальдегидом бутиндиол:



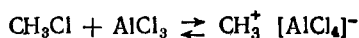
Реакции конденсации, протекающие в присутствии кислотных катализаторов. Реакция Фриделя — Крафтса. Из реакций конденсации, протекающих в присутствии кислотных катализаторов, широкое применение получила реакция Фриделя—Крафтса. Она заключается во введении в ароматическое ядро алкильного или ацильного радикала в присутствии катализатора — хлористого алюминия.

В качестве алкилирующих средств применяются галогеналкилы, oleфины. Ацилирующими веществами являются ангидриды кислот и галогенангидриды кислот.

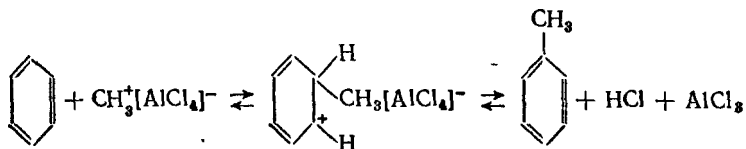
Реакцию надо проводить при размешивании и применять порошкообразный хлористый алюминий.

Реакция Фриделя — Крафтса протекает по механизму электрофильного замещения. Хлористый алюминий образует с галогеналкилом или галогенацилом комплексное соединение.

Так, например, взаимодействие хлористого метила с хлористым алюминием протекает по уравнению

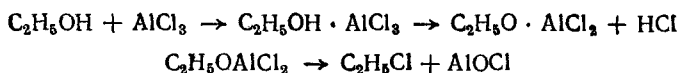


Образовавшийся комплекс реагирует с ароматическими соединениями следующим образом:



Хлористый алюминий берут в сравнительно небольших количествах: около 0,1 моль на 1 моль галогеналкила.

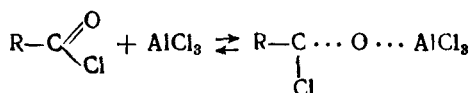
Если алкилирование проводится спиртом, то на 1 моль спирта берется более 1 моль хлористого алюминия, так как хлористый алюминий взаимодействует со спиртом:



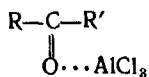
В качестве катализаторов процессов алкирования, кроме хлористого алюминия, применяются AlBr_3 , H_2SO_4 , BF_3 , H_3PO_4 , P_2O_5 , ZnCl_2 , SnCl_4 и др.

Реакция Фриделя — Крафтса широко используется для введения ацильного радикала. Она идет легко с образованием только моноацильного производного. Вторую группу ввести в ядро не удастся.

При ацилировании берут большее количество хлористого алюминия, чем при алкилировании, так как хлористый алюминий образует комплексные соединения не только с хлорангидридами кислот



но и с образующимися во время реакции кетонами



Обычно на 1 моль хлорангидрида кислоты расходуется 1,20—1,25 моль хлористого алюминия.

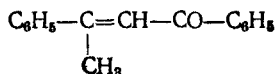
Применяя в качестве ацилирующих средств ангидриды кислот, берут более 2 моль хлористого алюминия на 1 моль ангидрида, так как возникающая во время реакции кислота также взаимодействует с хлористым алюминием.

При проведении реакции Фриделя—Крафтса в качестве растворителей применяют сероуглерод, 1,2-дихлорэтан, нитробензол, симметричный тетрахлорэтан. При алкилировании или ацилировании бензола или толуола растворителем служит избыток реагента.

Для успешного проведения реакции особенно важно отсутствие влаги в реагентах и катализаторе. Прибор, в котором проводится реакция, также должен быть тщательно высушен и защищен от влаги воздуха. Реакцию следует проводить при размешивании и применять порошкообразный хлористый алюминий. О ходе реакции обычно судят по выделению хлористого водорода.

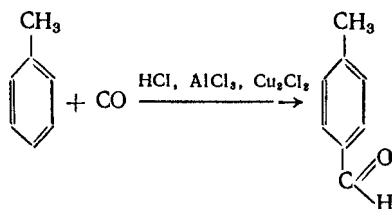
Для разложения реакционной смеси ее лучше всего выливать на лед и затем добавлять соляную кислоту до растворения осадка гидроокиси алюминия. Если же реакционная масса очень вязкая и ее невозможно вылить на лед, тогда разложение ведут в реакционной колбе. В этом случае лед прибавляют не маленькими порциями, а сразу большими количествами при внешнем охлаждении колбы. Такой способ разложения реакционной смеси позволяет избежать местных перегревов и образования концентрированной соляной кислоты.

Увеличение продолжительности реакции и повышение температуры выше оптимальной ведет к образованию значительного количества высококипящих продуктов. Так, например, если при получении ацетофенона реакционную смесь нагревать до прекращения выделения хлористого водорода, в результате конденсации двух молекул ацетофенона образуется дипнон:



Реакция Гаттермана — Коха. К реакциям конденсации относят и реакцию введения альдегидной группы в ароматическое ядро (реакция Гаттермана — Коха). Примером такой реакции может служить образование *n*-толуилового альдегида при пропускании смеси углерода и хлористого водорода в суспензию хлористого алюминия и полухлористой меди в толуоле:

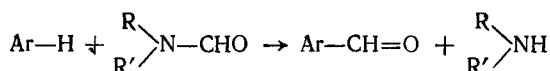
Окиси



Это превращение также можно считать частным случаем реакции Фриделя—Крафтса, если предположить, что в качестве промежуточного продукта образуется хлористый формил. Если реакция проводится под давлением, то присутствие полухлористой меди необязательно.

Реакцией Гаттермана — Коха можно вводить альдегидную группу не только в производные бензола, но и в многоядерные ароматические, а также в гетероциклические соединения.

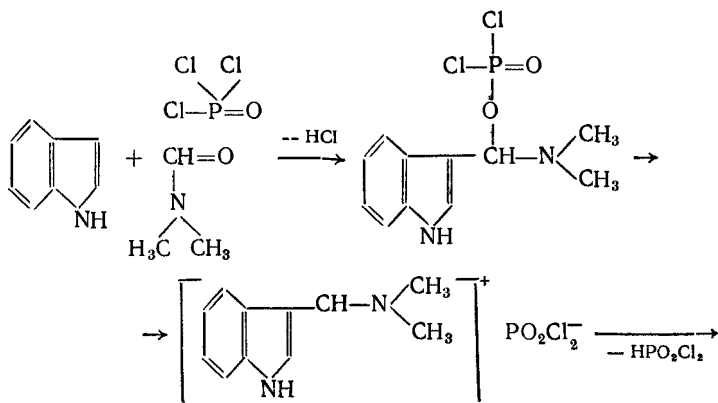
В настоящее время широко применяется введение альдегидной группы в ароматические ядра при помощи замещенных амидов муравьиной кислоты, а именно N-метилформанилида и N-диметилформамида:

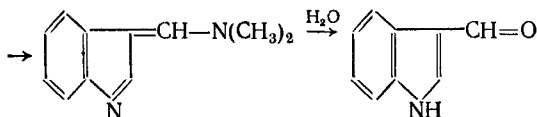


В качестве катализатора главным образом используется POCl_3 . Применяют также PCl_5 , POBr_3 , фосген, тионилхлорид.

Реакция протекает при температуре от 0 до 40° С. В некоторых случаях температуру реакционной смеси повышают до 100° С.

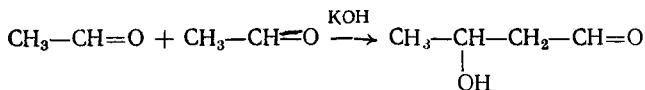
Механизм реакции изучался на примере формилирования индола и, по-видимому, связан с образованием аммониевого катиона, который затем теряет протон и образует 3-диметиламинометилениндолин. Последний, подвергаясь гидролизу горячей водой, превращается в 3-индолальдегид:





ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

β-Оксимасляный альдегид



Ацетальдегид 22 г (27,5 мл)

Едкое кали 1 г

Эфир 40 мл

Метиловый спирт 6 мл

Колба трехгорлая на 100 мл

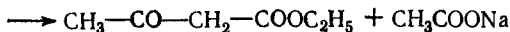
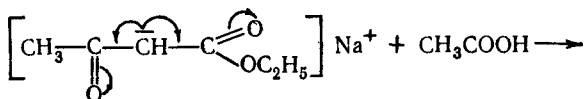
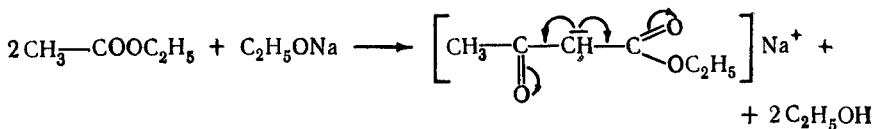
Мешалка

Капельная воронка

Прибор для перегонки с водяным холодильником

В трехгорлую колбу с обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой помещают раствор ацетальдегида в эфире и при внешнем охлаждении (температура водяной бани 5—10° С) медленно, по каплям, добавляют раствор едкого кали в метиловом спирте. Затем перемешивание продолжают еще в течение 1—1,5 ч при комнатной температуре, добавляют эквивалентное количество уксусной кислоты для нейтрализации раствора, раствор отделяют от выделившегося ацетата калия и сушат сульфатом магния или сульфатом натрия. Отгоняют эфир и метиловый спирт, остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 81—83° С (20 мм рт. ст.).

Ацетоуксусный эфир



Этилацетат 50 г (55,5 мл)

Натрий 5 г

Колба круглодонная на 250 мл

Холодильник водяной

Воронка делительная

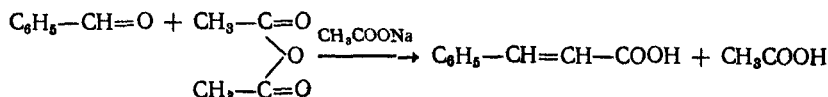
Прибор для перегонки в вакууме

В сухую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 50 г этилацетата, затем добавляют мелко нарезанный металлический натрий или лучше натриевую проволоку (предохранительные очки!). Для начала реакции колбу нагревают на масляной бане до 100° С, в дальнейшем тепла, выделяющегося при реакции, должно быть достаточно, чтобы поддерживать содержимое колбы в состоянии легкого кипения. В случае слишком бурного течения реакции масляную баню удаляют. Полное растворение натрия заканчивается обычно в течение одного часа. Небольшой остаток непрореагировавшего натрия не мешает дальнейшим операциям.

К теплому раствору приливают 30 мл 50%-ной уксусной кислоты (до кислой реакции на лакмус). Затем добавляют насыщенный раствор хлористого натрия в количестве, равном объему реакционной смеси. Если после введения раствора соли выпадает осадок, приливают немного воды и перемешивают до растворения осадка. После этого в делительной воронке отделяют верхний слой, содержащий ацетоуксусный эфир, и встряхивают с небольшим количеством насыщенного раствора бикарбоната натрия. Раствор ацетоуксусного эфира сушат над хлористым кальцием, а затем отгоняют избыток этилацетата, заканчивая перегонку после того, как будет достигнута температура 95° С. Остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 86—90° С (30 мм рт. ст.), 76—80° С (18 мм рт. ст.) или 69—73° С (12 мм рт. ст.).

Выход ацетоуксусного эфира 10 г.

Коричная кислота



Бензальдегид 21 г (20 мл)
Уксусный ангидрид 30 г
(28 мл)
Ацетат натрия безводный 10 г

Колба круглодонная на 250 мл
Холодильник водяной
Прибор для перегонки с водяным паром
Воронка для горячего фильтрования
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена

В сухую круглодонную колбу с обратным водяным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, помещают бензойный альдегид, уксусный ангидрид и мелкоизмельченный безводный уксуснокислый натрий или калий.

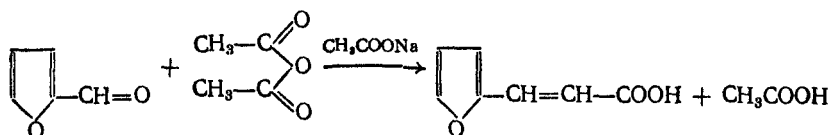
Содержимое реакционной колбы нагревают 8 ч на песчаной бане или на сетке при слабом кипении. После этого непрореагировавший бензойный альдегид отгоняют с водяным паром (проба с бисульфитом натрия). Остаток в колбе немного охлаждают, добавляют 2—3 г активированного угля и смесь доводят до кипения. Затем быст-

ро фильтруют с помощью воронки для горячего фильтрования (воронку для горячего фильтрования нагревают заранее).

Для полного осаждения коричной кислоты фильтрат подкисляют соляной кислотой (по конго). Выпавший осадок отфильтровывают и сушат. Температура плавления коричной кислоты 133°C .

Обнаружение двойной связи. 0,5 г коричной кислоты растворяют в хлороформе и прибавляют раствор брома в хлороформе. Исчезновение окраски брома свидетельствует о наличии двойной связи.

β -Фурфурилакриловая кислота

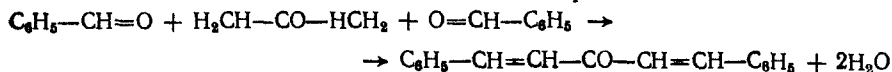


Фурфурол 24 г (21 мл)
Уксусный ангидрид 52 г (48 мл)
Ацетат натрия безводный 10 г

Колба круглодонная на 250 мл
Холодильник воздушный
Прибор для перегонки с водяным паром
Воронка для горячего фильтрования
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена

Конденсация проводится по методике, описанной для коричной кислоты, но с некоторыми изменениями: нагревание проводят в течение 10 ч при 150°C . Выделение полученного продукта такое же, как и для коричной кислоты.

Дибензальацетон



Бензальдегид 8 г (7,5 мл)
Ацетон 2,2 г (2,8 мл)
Едкий натр 7,5 г
Спирт этиловый 60 мл

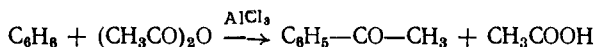
Стакан на 250 мл
Механическая мешалка
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена

Охлажденный раствор 7,5 г едкого натра в 75 мл воды и 60 мл спирта помещают в стакан, охлаждаемый водой и снабженный механической мешалкой. Поддерживают температуру раствора $20\text{—}25^{\circ}\text{C}$. При более низкой температуре продукт выделяется в виде маслянистой жидкости, при температуре выше 30°C побочная реакция уменьшает выход продукта.

При энергичном перемешивании к раствору прибавляют половину смеси, приготовленной из 8 г бензальдегида и 2,2 г ацетона.

В реакцию вводят теоретически рассчитанное количество бензальдегида. Избыток альдегида вызывает образование липкого продукта. Избыток ацетона способствует образованию бензальацетона. Через 2—3 мин начинается помутнение раствора и вскоре образуется хлопьевидный осадок. Через 15 мин прибавляют остаток смеси, сосуд, в котором она находилась, споласкивают небольшим количеством спирта, который также прибавляют к общей массе. Перемешивание продолжают еще в течение получаса, затем выпавший кашицеобразный осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера. Продукт тщательно промывают дистиллированной водой и сушат между листами фильтровальной бумаги. Выход 7—8 г.

Ацетофенон



Бензол безводный 44 г (55 мл)
Уксусный ангидрид 12 г (11 мл)
Хлористый алюминий 40 г

Колба трехгорлая на 250 мл
Холодильник водяной
Воронка капельная
Прибор для перегонки с воздушным холодильником

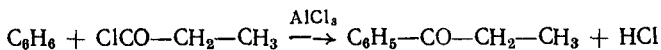
Все части прибора должны быть тщательно высушены. Бензол применяется безводный и берется в избытке, так как одновременно служит и растворителем. В качестве растворителей могут применяться также сероуглерод или петролейный эфир. Изменением количества растворителя можно регулировать скорость реакции. Хлористый алюминий отweighивают в закрытой склянке.

В трехгорлую колбу, снабженную обратным водяным холодильником, хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой и механической мешалкой, помещают хлористый алюминий и бензол. Пускают в ход мешалку и по каплям прибавляют уксусный ангидрид. В случае бурного течения реакции необходимо внешнее охлаждение водой. После того как будет внесен весь уксусный ангидрид, смесь нагревают на водяной бане (температура бани 60—70° С) в течение 30 мин и по охлаждению выливают на лед. Затем добавляют разбавленную соляную кислоту до растворения осадка гидроокиси алюминия.

Верхний, бензольный слой отделяют от нижнего, водного слоя. Из последнего экстрагируют ацетофенон небольшим количеством бензола или эфира. Объединенные бензольные и эфирные растворы промывают разбавленным раствором едкого натра, водой и сушат сульфатом магния или сульфатом натрия. После отгонки растворителей перегоняют ацетофенон (т. кип. 202° С, т. пл. 20° С).

Для получения ацетофенона вместо уксусного ангидрида можно брать хлористый ацетил. На 44 г бензола берется 20 г хлористого алюминия и 14 г хлористого ацетила. Методика проведения реакции такая же, как и в случае применения уксусного ангидрида. Конец реакции определяют по прекращению выделения хлористого водорода.

Этилфенилкетон



Бензол 44 г (55 мл)
Хлористый алюминий 20 г
Хлористый пропионил 17 г (16 мл)

Колба трехгорлая на 250 мл
Холодильник водяной
Капельная воронка
Прибор для перегонки с воздушным холодильником
Мешалка

В трехгорлую колбу, снабженную обратным водяным холодильником, хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой и механической мешалкой, помещают хлористый алюминий и бензол. Пускают

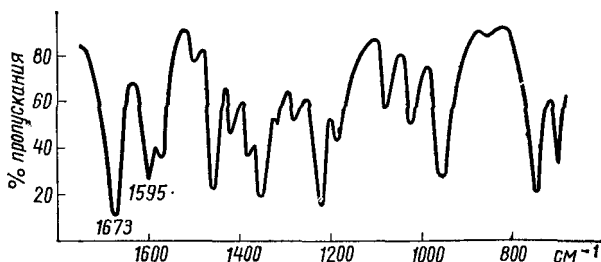


Рис. 70. ИК-спектр этилфенилкетона

в ход мешалку и по каплям прибавляют хлористый пропионил с такой скоростью, чтобы происходило равномерное выделение хлористого водорода. В случае бурного течения реакции необходимо внешнее охлаждение ледяной водой. Конец реакции определяют по прекращению выделения хлористого водорода. После окончания реакции реакцию смесь выливают на измельченный лед и прибавляют разбавленный раствор соляной кислоты до растворения осадка гидроокиси алюминия.

Верхний, бензольный слой отделяют от нижнего, водного слоя. Из водного слоя экстрагируют этилфенилкетон небольшим количеством бензола. Бензольные растворы соединяют и промывают разбавленным раствором едкого натра, водой и сушат сульфатом магния или сульфатом натрия. После отгонки бензола перегоняют этилфенилкетон, собирая фракцию с т. кип. 212—215° С.

В ИК-спектре этилфенилкетона имеются характерные полосы сопряженной карбонильной группы (1673 см^{-1}) и бензольного ядра (1595 см^{-1}) (рис. 70).

В спектре протонного магнитного резонанса этилфенилкетона сигнал протонов метильной группы проявляется в виде трех пиков, а сигнал протонов метиленовой группы—в виде четырех пиков. Третья группа сигналов обусловлена протонами фенильного ядра (рис. 71).

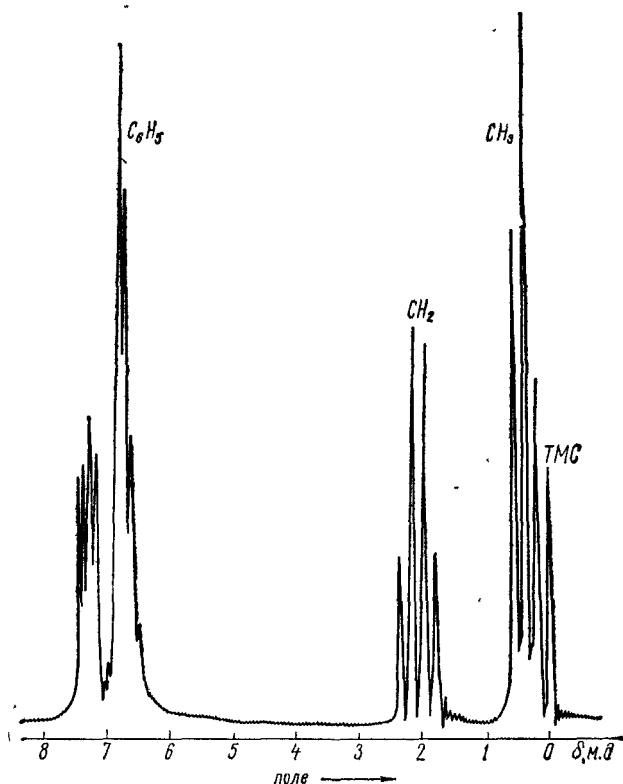


Рис. 71. ЯМР-спектр этилфенилкетона

II. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Образование высокомолекулярных соединений происходит в результате реакций полимеризации и поликонденсации.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

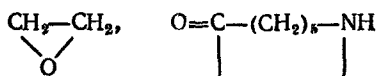
Полимеризация — это процесс, при котором из n молекул вещества образуется новое вещество с молекулярным весом, в n раз большим:



Полимеризации подвергаются вещества, содержащие в молекуле кратные связи



или циклические соединения



При разрыве кратной связи или раскрытии цикла молекулы своими свободными валентностями соединяются с другими такими же активированными молекулами, образуя полимерные молекулы.

Разрыв кратной связи или цикла может произойти под действием катализаторов, свободных радикалов, нагревания, высокого давления, света.

Различают два механизма полимеризации: ионный и радикальный.

Ионная полимеризация. Ионную полимеризацию вызывать могут как катионы, так и анионы (катионная и анионная полимеризация).

Выбор инициаторов катионного или анионного типа зависит от строения исходного мономера. Если у двойной связи олефина находятся электронодонорные заместители, способствующие стабилизации промежуточного образующего катиона, то применяются инициаторы катионного типа. Если же эти заместители электроноакцепторные и способствуют стабилизации промежуточного образующегося аниона, то применяются инициаторы анионного типа.

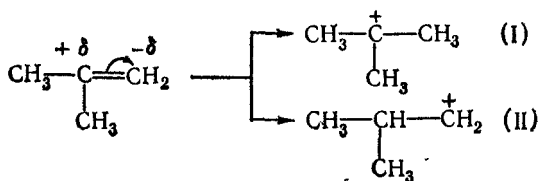
Инициаторами катионной полимеризации являются серная кислота, трехфтористый бор, хлористый алюминий, четыреххлористый титан, хлорное олово и др.

Большое влияние на полимеризацию оказывают температурные условия. Так, например, в присутствии трехфтористого бора при комнатной температуре изобутилен полимеризуется в диизобутилен, а при -100°C он быстро превращается в высокомолекулярный полимер. При низкой температуре скорость обрыва цепи намного меньше скорости реакции инициирования мономера и поэтому создаются благоприятные условия для быстрого роста цепи. При комнатной температуре скорости этих реакций примерно равны, вследствие чего образуются димеры и тримеры изобутилена. Это одна из причин, которая обуславливает различия в степени полимеризации изобутилена.

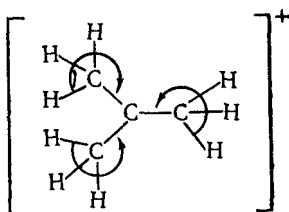
Ионный механизм полимеризации можно рассмотреть на примере полимеризации изобутилена в присутствии серной кислоты.

Сначала происходит присоединение протона к молекуле олефина; протон может атаковать как замещенный этиленовый атом углерода, так и незамещенный. Какой именно углеродный атом подвергается атаке, определяется поляризацией двойной связи и устойчивостью образующегося промежуточного иона.

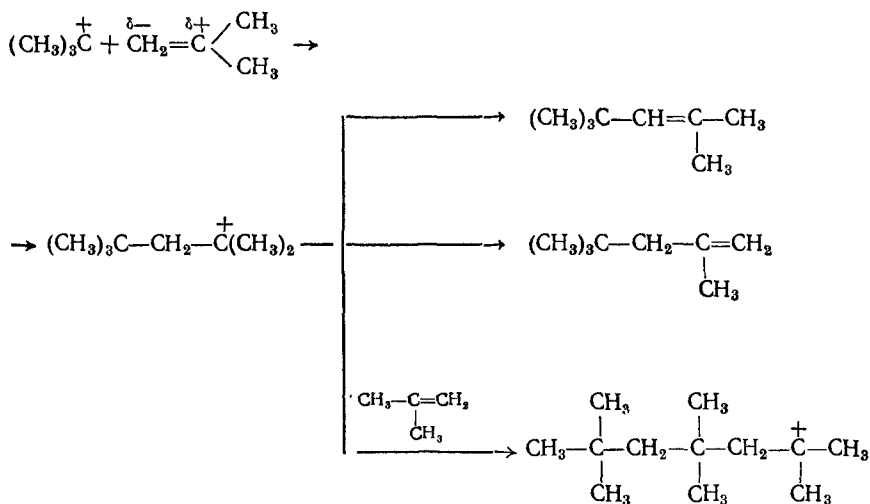
В зависимости от порядка присоединения протона к этиленовому углеводороду возможно образование двух карбокатионов:



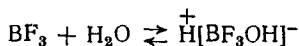
Более устойчивым карбокатионом будет I, так как в этом случае положительный заряд на атоме углерода может быть отчасти компенсирован смещением σ -электронов девяти C—H связей:



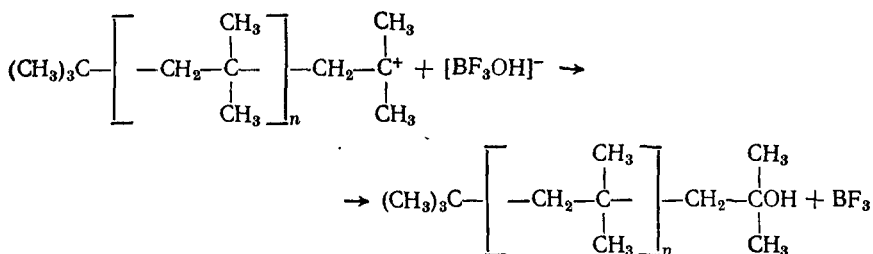
Возникновению такого катиона способствует и характер поляризации двойной связи в изобутилене. Таким образом, вначале образуется катион I. Он присоединяет молекулу изобутилена. При этом получается катион димера. Катион димера изобутилена или присоединяет следующую молекулу изобутилена, образуя катион триизобутилена, или стабилизируется отщеплением протона с образованием смеси изомерных диизобутиленов:



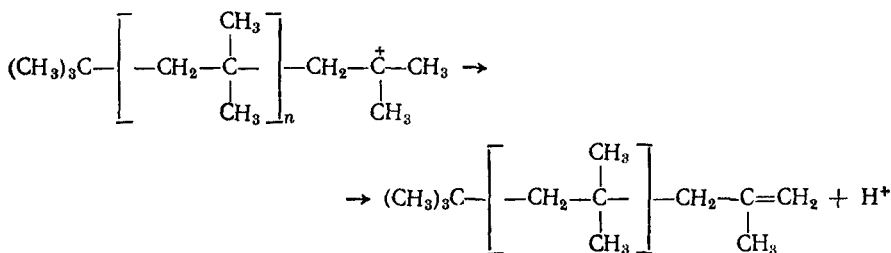
При полимеризации изобутилена в присутствии трехфтористого бора необходимо наличие еще так называемого сокатализатора, который с трехфтористым бором образовал бы комплексное соединение, являющееся протонной кислотой. Таким сокатализатором может служить вода:



Обрыв цепи может произойти или вследствие присоединения к макрокатиону аниона комплексного соединения инициатора:



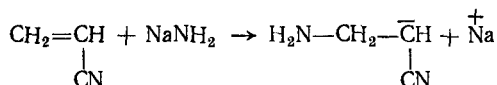
или в результате отщепления протона от макрокатиона:



При наличии у этиленового углеродного атома заместителей, обладающих электронодонорными свойствами, незамещенный углеродный атом этиленовой группировки проявляет нуклеофильную активность. Если же заместители при двойной связи электроноакцепторные (карбоксильная, нитрильная, нитро- или винильная группы), незамещенный этиленовый углеродный атом приобретает электрофильный характер и способен присоединять анион. Такие соединения легко полимеризуются в присутствии анионных катализаторов. Так, например, в акрилонитриле благодаря электроноакцепторному влиянию нитрильной группы незамещенный углеродный атом при двойной связи приобретает некоторый положительный заряд:

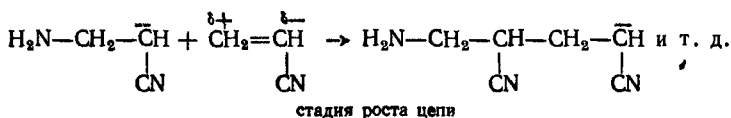


К этому положительно заряженному углеродному атому могут присоединяться некоторые анионы, например, $\overline{\text{NH}}_2$:

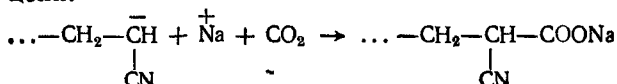


стадия активации мономера

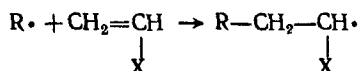
Образовавшийся анион присоединяется к положительно заряженному углеродному атому двойной связи следующей молекулы мономера. При этом возникает более сложный анион:



Обрыв цепи происходит под влиянием электрофильных реагентов (катионов, полярных молекул), способных присоединяться к растущей цепи:



Радикальная полимеризация. В практике широко применяется радикальная полимеризация, протекающая через стадию образования свободных радикалов. Инициаторами такой полимеризации являются свободные радикалы. К неперелому соединению добавляют инициатор, способный в условиях полимеризации распадаться на свободные радикалы. Возникший радикал присоединяется к неперелому соединению с образованием нового радикала, состоящего из остатка инициатора и молекулы мономера:



Этот новый радикал легко присоединяется ко второй молекуле мономера, и образуется более сложный радикал, который, в свою очередь, присоединяется к следующей молекуле мономера, т. е. происходит рост цепи, приводящий в итоге к быстрому появлению макро-радикалов:

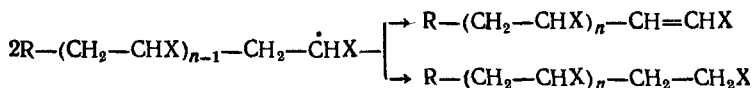


Обрыв цепи может произойти в результате различных химических превращений: два макро-радикала при столкновении друг с другом могут соединяться с образованием макромолекулы, которая не способна участвовать в дальнейших превращениях:



Такой вид отрыва называют *рекомбинацией* или сочетанием двух растущих радикалов. При этом остатки инициатора входят в состав полимера в виде концевых групп.

Обрыв цепи может произойти и вследствие *диспропорционирования*. Диспропорционирование заключается в передаче атома водорода от одной растущей цепи к другой:



в результате чего из двух радикалов образуются две устойчивые макромолекулы, отличающиеся друг от друга строением концевых групп.

ем концентрации мономера в растворе молекулярный вес полимера уменьшается. Полимеры, полученные при полимеризации в растворе, обычно имеют малую степень полимеризации вследствие реакций переноса цепи с молекулами растворителя.

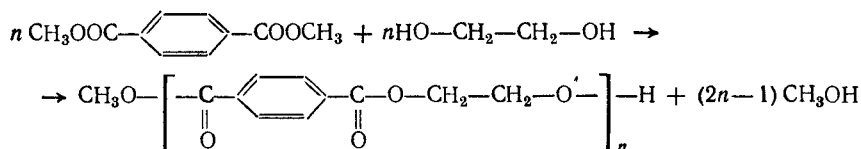
Полимеризация в растворах применяется сравнительно редко и лишь в особых случаях.

Эмульсионная полимеризация проводится обычно в воде, в ней не растворяется ни мономер, ни полимер. Эмульсия мономера в воде готовится с помощью эмульгаторов (эмульгаторами служат чаще всего мыла). Инициаторы полимеризации обычно применяются водорастворимые. Полимер получается в виде эмульсии, которую коагулируют электролитами. Преимущества эмульсионной полимеризации перед другими методами заключается в большей скорости полимеризации и более высокой степени полимеризации, а также в более легком регулировании температурных условий. В настоящее время для проведения процессов полимеризации широко используются катализаторы, изготовленные на основе алюминий- и литийорганических соединений.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Поликонденсацией называется образование высокомолекулярных веществ из низкомолекулярных, сопровождающееся выделением простых продуктов (воды, галогеноводорода, аммиака и т. д.).

К таким процессам относятся, например, получение полиэтилен-терефталата, который применяется для изготовления синтетического волокна лавсана:

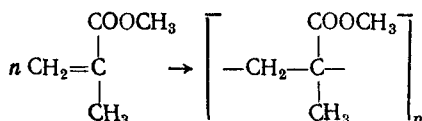


Различают линейную поликонденсацию, которая имеет место при наличии у исходных веществ двух функциональных групп, и поликонденсацию с образованием трехмерных пространственных полимеров. Исходные реагенты в этом случае должны иметь более двух функциональных групп.

Линейные полимеры растворимы в органических растворителях и обладают плавкостью. Полимеры трехмерного строения не растворимы в органических растворителях и не плавятся. Эти различия в свойствах поликонденсатов линейного и пространственного строения оказывают влияние на технологию их получения. Например, при получении трехмерного полимера нельзя допускать затвердевания продукта в реакторе, так как его будет очень трудно извлечь. Поэтому смолу выливают еще в жидком состоянии в формы, где она и затвердевает.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Эмульсионная полимеризация метилметакрилата в присутствии инициатора персульфата аммония



Метилметакрилат перегнаный 10 г
(10,6 мл)
Персульфат аммония 1 г

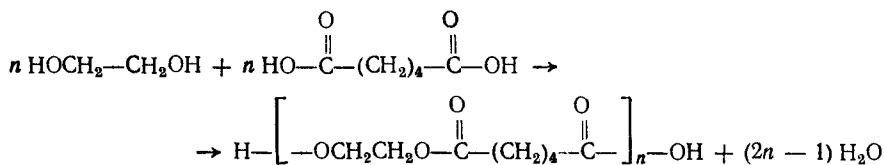
Трехгорлая колба круглодонная на 300 мл
Мешалка с затвором
Холодильник обратный
Капельная воронка
Парообразователь

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой, наливают 100 мл 1%-ного раствора персульфата аммония и помещают колбу в водяную баню, нагретую до 80° С.

В капельную воронку наливают 10 г метилметакрилата и, поддерживая температуру бани 80° С, приливают по каплям метилметакрилат. Содержимое колбы энергично перемешивают механической мешалкой. Через 4—6 ч нагревание прекращают и в эмульсию пропускают пар из парообразователя, чтобы вызвать коагуляцию полимера. Если коагуляция не наступает, добавляют небольшое количество 10%-ного раствора NaCl.

Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают до отрицательной реакции на ион Cl⁻, сушат на воздухе и взвешивают.

Поликонденсация адипиновой кислоты с этиленгликолем

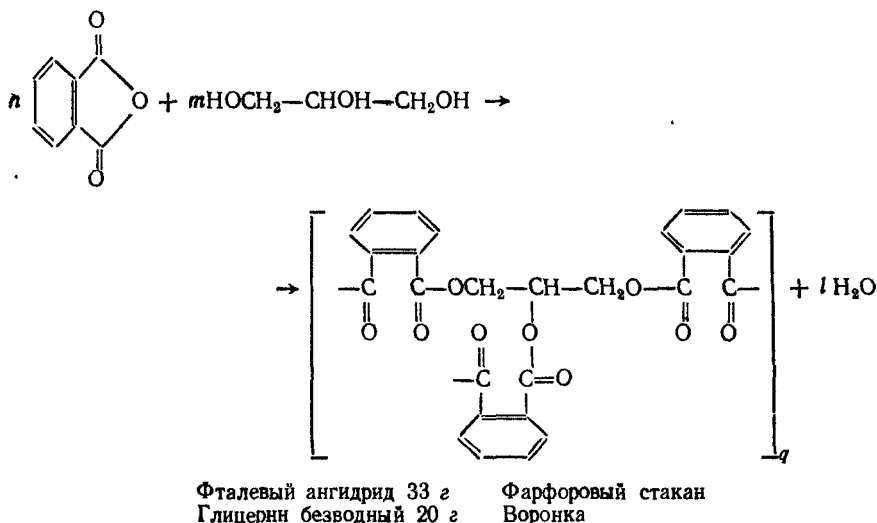


Адипиновая кислота 29,2 г
Этиленгликоль 12,4 г (11,1 мл)

Трехгорлая колба на 100 мл
Мешалка механическая
Термометр
Фарфоровая чашка

29,2 г адипиновой кислоты и 12,4 г этиленгликоля помещают в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и термометром. Конденсацию ведут на воздушной бане при температуре реакционной массы 175—185° С. Через 4 ч образовавшуюся вязкую жидкость выливают в горячем виде в фарфоровую чашку. После охлаждения полимер превращается в воскообразную массу.

Поликонденсация фталевого ангидрида с глицерином



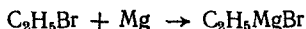
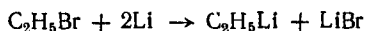
Отвешивают 33 г фталевого ангидрида и 20 г безводного глицерина (если глицерин водный, навеску соответственно увеличивают), помещают в фарфоровый стакан, который плотно прикрывают опрокинутой стеклянной воронкой. Смесь быстро нагревают на воздушной бане до 180° С и поддерживают эту температуру в течение 2 ч. Затем температуру реакционной смеси повышают до 200—220° С и нагревание продолжают до образования стеклообразной смолы, трудно растворимой в ацетоне.

12. СИНТЕЗЫ С ПОМОЩЬЮ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Металлоорганическими соединениями называются органические соединения, содержащие связи металл — углерод (С — Ме). По характеру этой связи металлоорганические соединения подразделяются на две группы. К первой относятся вещества с σ -связью между металлом и углеродом, ко второй — соединения, в которых образование связи металла с органической частью молекулы происходит путем заполнения *d*-оболочки металла π -электронами органической молекулы.

Универсальных методов получения соединений всех металлов не существует. Однако по наиболее общим принципам все методы можно разделить на две группы. Первая группа объединяет методы, включающие реакцию образования связи С — Ме. Ко второй группе относятся реакции переметаллирования.

Наиболее общий метод получения металлоорганических соединений — взаимодействие металла с галогенными соединениями (галогеналкилами или арилами) — относится к первой группе.



Этот метод применим к металлам, обладающим средней реакционной способностью (литий, магний, кальций, алюминий, цинк и др.)

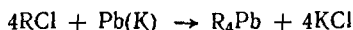
Механизм реакций металлов с галогенопроизводными по-видимому радикальный. Электрон переходит от металла к атому галогена:



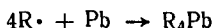
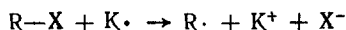
образующийся органический радикал реагирует с металлом:



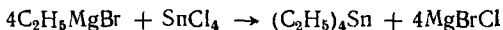
Взаимодействие с галогенопроизводными наиболее активных металлов (K, Na) обычно приводит к образованию углеводородов и галогенидов металлов (реакция Вюрца). Тяжелые, малоактивные металлы, как правило, непосредственно с галогеналкилами или арилами не реагируют, однако их сплавы с металлическим натрием или калием легко вступают в эту реакцию:



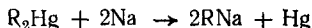
По-видимому, металлический калий является здесь донором электронов, а образующийся радикал реагирует с малоактивным металлом



Реакции, при которых происходит замена одного металла на другой (переметаллирование), относятся ко второй группе методов получения металлорганических соединений. Замена металла в металлорганическом соединении на другой, более электроотрицательный металл производится взаимодействием галогенида этого металла с металлорганическим соединением:



Замену менее электроположительного металла на более электроположительный можно произвести действием более активного металла на металлорганическое соединение:



Этот метод применим главным образом для получения соединений металлов основных подгрупп первой, второй и отчасти третьей групп периодической системы элементов.

Металлорганические соединения имеют широкое практическое применение. Среди них встречаются лекарственные препараты (соединения ртути), антиоксиданты и стабилизаторы высокомолекулярных соединений (соединения олова), антидетонаторы (тетраэтилсвинец),

очень важные катализаторы (соединения щелочных металлов, алюминия, титана) и др.

Благодаря высокой реакционной способности многие металлорганические соединения (особенно соединения металлов первой и второй групп периодической системы) нашли широкое применение в органическом синтезе. Так, на способности металлорганических соединений взаимодействовать с серой, кислородом, галогенами, селеном, теллуром основано их применение для получения спиртов, тиоспиртов и других производных углеводов. Особенно широко применяется в синтезе углеводов и их производных (спиртов, альдегидов, кетонов, кислот) реакция присоединения металлорганических соединений по кратным связям $C=C$, $C=O$, $C=N$, $C\equiv N$, $C=S$, $N=O$ и $S=O$.

Использование цинкорганических соединений в работах А. М. Бутлерова, А. М. Зайцева, С. Н. Реформатского послужило предпосылкой для широкого применения органических соединений магния в аналогичных синтезах (Барбье, Гриньяр). Классические работы Вюрца, П. П. Шорыгина, Мортонa, Гильмана и др. способствовали развитию органического синтеза с использованием металлов первой группы. По своей роли в органическом синтезе соединения щелочных металлов стоят на первом месте среди всех металлорганических соединений, уступая только магнийорганическим. Из органических соединений металлов первой группы наибольшее применение в органическом синтезе получили литийорганические соединения.

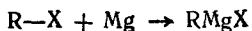
Благодаря меньшей реакционной способности по сравнению с другими щелочноорганическими соединениями литийорганические соединения более удобны в работе. Они более реакционноспособны по сравнению с реактивами Гриньяра и могут быть использованы тогда, когда магнийорганические в реакцию не вступают, например в синтезе пространственно затрудненных углеводов и их производных. Однако высокая чувствительность литийорганических соединений к кислороду и влаге воздуха затрудняет их практическое применение, так как реакции с их участием необходимо вести в атмосфере инертного газа (аргон, очищенный от кислорода азот).

Смешанные магнийорганические соединения типа $RMgX$ (реактив Гриньяра) весьма чувствительны к действию влаги, однако относительно устойчивы к действию кислорода воздуха. Это позволяет проводить магнийорганические синтезы в обычных условиях (без изоляции от воздуха), однако тщательно избегая попадания влаги в реакционную среду.

Поскольку смешанные магнийорганические соединения наиболее удобны как реагенты в синтезе очень многих соединений, основные пути использования металлорганических соединений будут продемонстрированы именно на примере магнийорганических соединений.

ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Магнийорганические соединения получают взаимодействием галогеналкилов или арилов с металлическим магнием в абсолютном эфире. Реакция идет по схеме



Для получения магниорганических соединений собирают прибор (рис. 72), состоящий из трехгорлой колбы, обратного шарикового холодильника с хлоркальциевой трубкой, капельной воронки и мешалки с затвором. Посуда, применяемая в синтезе, должна быть очень тщательно высушена. В колбу загружают магний и эфир, и из капельной воронки прибавляют небольшое количество галогеналкила или арила. Реакция с галогеналкилами, как правило, начинается немедленно. Эфирный раствор мутнеет, разогревается и начинает кипеть. Прибавлять сразу большое количество галогеналкила нельзя, так как реакция может пойти слишком бурно.

При применении галогенариллов реакция начинается значительно труднее. После прибавления первой порции галогенарила реакционную массу следует немного подогреть на водяной бане.

Активаторы. Очень часто (галогенарилы, высшие галогеналкилы) реакция не начинается даже после длительного прогрева реакционной массы. В таких случаях следует применять активаторы. В качестве активатора чаще всего применяют иод. Иногда для начала реакции достаточно прибавить к реакционной смеси кристаллик иода. Можно также нагревать магниевые стружки с небольшим (порядка нескольких сотых грамма) количеством иода при 300—400° С. Каталитическое влияние иода объясняется его взаимодействием с магнием с образованием одновалентного радикала $MgI\cdot$, который является переносчиком электрона:

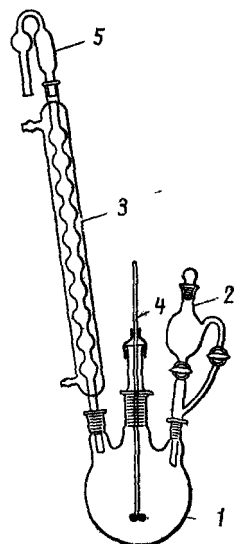
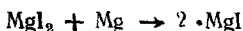
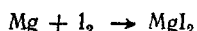


Рис. 72. Прибор для проведения магниорганических синтезов:

1 — трехгорлая колба
2 — капельная воронка
3 — холодильник; 4 — мешалка с затвором; 5 — хлоркальциевая трубка

В некоторых случаях рекомендуется применять вместо иода бром. Активировать магний можно также легко вступающим в реакцию галогеналкилом, который прибавляют к магнию в виде раствора около 0,5 г бромистого этила в 5—8 мл абсолютного эфира.

После того как реакция закончится, образовавшийся бромистый этилмагний сливают, а оставшийся магний промывают эфиром. Обработанный таким образом магний пригоден для проведения реакции с менее активным галогенидом.

Влага. Влага затрудняет начало реакции. Известно, например, что реакция бромистого бутила с магнием в абсолютном эфире начи-

нается спустя 5 мин, при содержании 208 мг воды в 1 л эфира — через 27 мин, при 468 мг в 1 л — через 720 мин, а при содержании 520 мг и выше — вовсе не начинается. Следы воды, содержащиеся в эфире или других реагентах, легко разлагают магнийорганические соединения и тем самым понижают их выход, а следовательно, и выход конечного продукта реакции.

Надо помнить, что, реагируя с водой, содержащейся в эфире, магнийорганические соединения абсолютируют эфир. Поэтому не следует прибавлять большие количества галогеналкилов к смеси магния и эфира, если по каким-то причинам реакция не начинается, во избежание последующего слишком бурного ее течения.

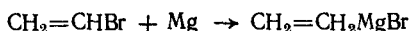
Магний. Магний лучше всего применять в виде стружек с 5—10 %-ным избытком относительно галогеналкила. Только в некоторых реакциях (например, при получении магнийбромаллила) рекомендуется значительно больший избыток магния (до 5—6-кратного). Замена магниевой стружки порошком удобна только в редких случаях. Обычно же порошок магния менее удобен, так как он более гигроскопичен и содержит значительные количества влаги и окислов, препятствующих реакции.

Влияние природы галогена. В реакцию с металлическим магнием вступают хлориды, бромиды и иодиды, причем при одинаковых органических радикалах легче всего реагируют иодиды, труднее — хлориды. Однако применение иодистых алкилов ограничено легко идущими побочными процессами, особенно реакцией типа Вюрца. Вторичные и третичные иодистые алкилы, кроме того, претерпевают дегидрогалогенирование. Поэтому удобнее всего работать с бромидами и хлоридами. Применение хлоридов в ароматическом ряду ограничено их очень малой реакционной способностью.

Растворители. Наиболее распространенным растворителем для магнийорганических синтезов является абсолютный диэтиловый эфир. Общеизвестно, что эфир не только растворитель, но и катализатор реакции. Однако это весьма огне- и взрывоопасное вещество, что затрудняет его применение, особенно в промышленности.

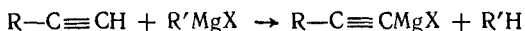
В качестве растворителей для получения магнийорганических соединений применяются и другие простые алифатические (дибутиловый), жирноароматические (анизол), циклические (тетрагидрофуран) эфиры углеводов, третичные амины, эфиры ортокремниевой кислоты и др. Реакцию можно вести и вообще без растворителя. За исключением некоторых особых случаев, лучшим растворителем при проведении магнийорганических синтезов является абсолютный диэтиловый эфир.

Специфические методы получения. Долгое время не могли получить магнийорганические соединения из галогенидов винильного типа. Только в 1954 г. Норману удалось провести реакцию магния с бромистым винилом с образованием бромистого винилмагния с высоким выходом. Оказалось, что эта реакция идет только в тетрагидрофуране и некоторых близких к нему по строению соединениях (2-метилтетрагидрофуране, тетрагидропиране и некоторых диалкиловых эфирах этиленгликоля):

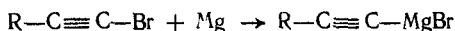


Полученные винильные магнийорганические соединения (*реактив Нормана*) по своей реакционной способности ничем не отличаются от других магнийорганических соединений и в последнее время широко используются в органическом синтезе.

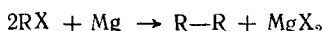
Для получения магнийорганических соединений, содержащих группировку —MgX в α -положении к тройной связи, Иоцич предложил обменную реакцию между ацетиленовыми углеводородами и реактивом Гриньяра:



Магнийорганические соединения такого типа стали называть *реактивом Иоцича*. Получить ацетиленовые магнийорганические соединения непосредственным взаимодействием металлического магния с ацетиленовыми галогенидами удалось только при применении в качестве растворителя тетрагидрофурана (Норман):



Побочные реакции при получении реактивов Гриньяра. Наиболее обычной побочной реакцией при получении магнийорганических соединений является реакция типа реакции Вюрца:

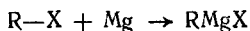


Влияние этого процесса на выход магнийорганического соединения увеличивается с увеличением подвижности галогена (например, в случае третичных и аллильных галогенопроизводных) и с увеличением длины углеводородной цепочки. Иодиды вступают в эту реакцию легче, чем бромиды и хлориды.

В случае вторичных и третичных галогеналкилов имеет место также отщепление галогеноводородов с образованием непредельных соединений. Эта реакция также ускоряется с увеличением молекулярного веса галогена. Так, попытка получить иодистый *трет*-бутилмагний из третичного иодистого бутила привела только к получению изобутилена, в то время как третичный хлористый бутил образует соответствующее магнийорганическое соединение с хорошим выходом.

СТРОЕНИЕ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Взаимодействие магния с галогеналкилом или арилом обычно изображается схемой:

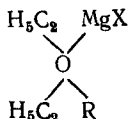


Однако такое изображение как самого магнийорганического соединения, так и реакции не отражает всех особенностей происходящего процесса.

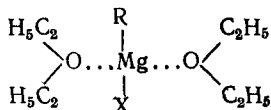
Применяемый в качестве растворителя эфир принимает участие в реакции и образует с магнийорганическими соединениями эфираты.

Исследование эфирных растворов магнийорганических соединений с помощью ИК-спектров показало, что существуют координационные связи между кислородом эфира и атомом магния.

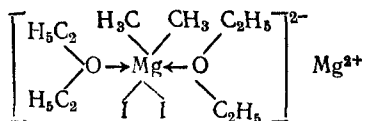
Вначале Гриньяр приписывал полученному соединению формулу



Однако вскоре согласился с формулой диэфирата, предложенной другими исследователями:



А. П. Терентьев определил молекулярный вес иодистого метилмагния в эфире и на основании полученных данных предложил формулу



По данным Шленка, в растворах магнийорганических соединений имеет место следующее равновесие:



Равновесие зависит от многих факторов, в том числе от природы галогена, радикала, растворителя.

Поэтому обозначение RMgX для магнийорганических соединений может быть использовано лишь как приближенное, но удобное для отображения химических свойств реактива Гриньяра при его применении в органическом синтезе.

ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Доступность и высокая реакционная способность магнийорганических соединений обуславливает их широкое применение в синтезе углеводородов, их производных и многих элементарорганических соединений (соединений ртути, бора, алюминия, галлия, таллия, кремния, германия, олова, фосфора, мышьяка и др.).

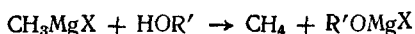
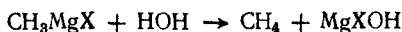
Синтез углеводов. Взаимодействие магнийорганических соединений с галогеналкилами происходит с трудом. Только третичные и вторичные галогеналкилы в обычных условиях магнийорганического синтеза вступают в реакцию с реактивом Гриньяра. Для повышения выхода углеводорода обычно используется катализатор (чаще всего сулема):



Исключение составляют аллильные галогенопроизводные, образующие с магниорганическими соединениями углеводороды с хорошим выходом



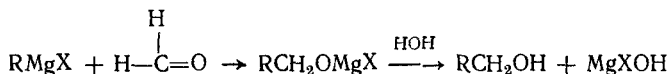
Углеводороды из магниорганических соединений с тем же числом углеродных атомов могут быть получены взаимодействием реактива Гриньяра с водой, спиртами или другими соединениями, содержащими «активный» водород. Выход количественный



Эти реакции лежат в основе определения «активного» водорода по методу Чугаева — Церевитинова (см. стр. 232).

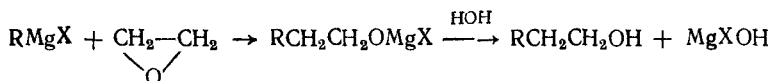
Синтез спиртов. Первичные спирты с тем же числом углеродных атомов получают взаимодействием магниорганических соединений с кислородом и последующим разложением полученного смешанного алкоголята разбавленной кислотой. Однако продукты окисления магниорганических соединений редко бывают однородны, и ожидаемые спирты очень часто составляют только примесь. Все же этим способом удастся в ряде случаев заменить галоген на гидроксильную группу, особенно в случае ароматических галогенопроизводных.

Первичные спирты, содержащие на один углеродный атом больше, чем магниорганическое соединение, могут быть получены взаимодействием реактива Гриньяра с формальдегидом:



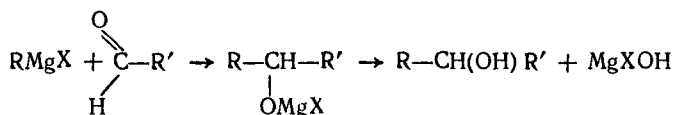
Получение безводного формальдегида представляет значительные экспериментальные трудности. Он может быть получен пиролизом сухого параформа. Однако в большинстве случаев нет необходимости иметь чистый газообразный формальдегид, так как параформ, вступающий в реакцию с магниорганическими соединениями, дает соответствующие первичные спирты с удовлетворительным выходом.

Первичные спирты могут быть получены взаимодействием магниорганических соединений с окисью этилена:

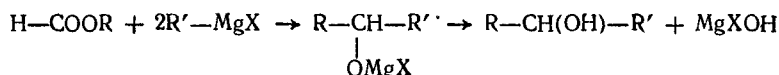


В этом случае получаются спирты, содержащие на два углеродных атома больше, чем в исходном магниорганическом соединении.

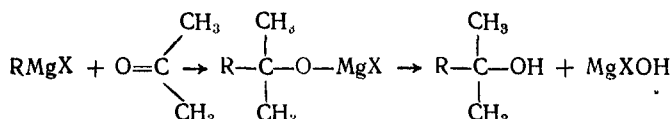
Вторичные спирты получают взаимодействием магниорганических соединений со всеми альдегидами, кроме муравьиного:



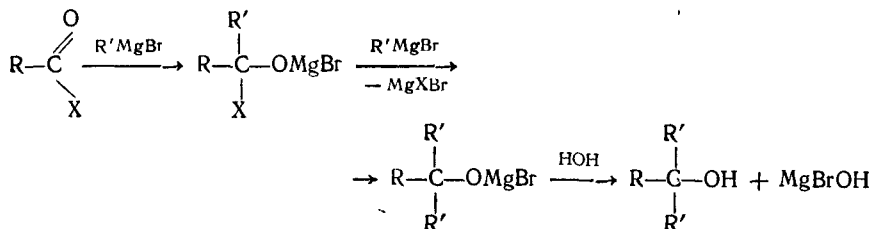
или эфирами муравьиной кислоты:



Третичные спирты с хорошими выходами получают при взаимодействии магнийорганических соединений с кетонами:

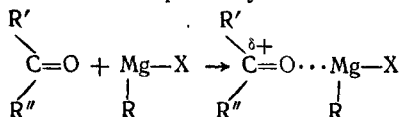


Для этой цели могут быть использованы алифатические жирноароматические и ароматические кетоны. Значительно реже для получения третичных спиртов проводят реакции магнийорганических соединений с эфирами, ангидридами или галогеноангидридами карбоновых кислот:

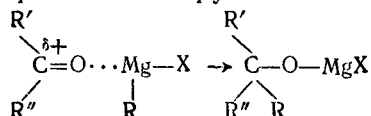


где X может быть O-Alk, O-Ar, $\text{O}=\text{C}-\text{R}$, Cl, Br, I.

Механизм взаимодействия реактивов Гриньяра с карбонильными соединениями. Обычно взаимодействие магнийорганических соединений изображается как двухстадийный процесс. Первая стадия заключается в координации атома магния с атомом кислорода карбонильной группы с образованием промежуточного комплекса:

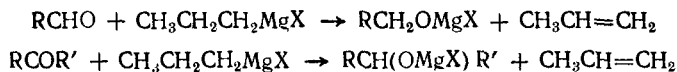


На второй стадии происходит миграция алифатического или ароматического радикала (в виде аниона или свободного радикала) от магния к углероду карбонильной группы:



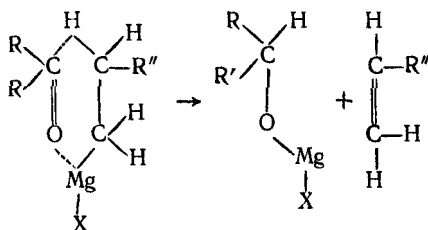
Иногда для реакций магниорганических соединений с карбонильными соединениями предлагается механизм, включающий образование шестичленного квазичиклического промежуточного комплекса из одной молекулы карбонильного соединения и двух молекул магниорганического реагента.

Побочные реакции при получении спиртов. Магниорганические соединения способны восстанавливать альдегиды и кетоны с образованием соответственно первичных или вторичных спиртов и непредельных углеводов:

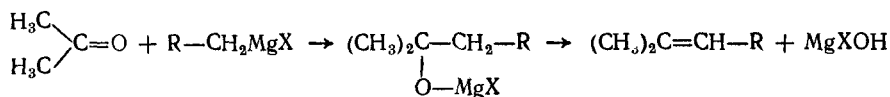


Было замечено, что восстановительное действие магниорганических соединений зависит от числа и природы атомов водорода в β -положении к атому магния, причем убывает в ряду: третичный > вторичный > первичный. Увеличение разветвленности в α -положении к карбонильной группе способствует реакции восстановления.

В настоящее время предложен механизм этой реакции, включающий образование промежуточного шестичленного комплекса из одной молекулы магниорганического соединения и молекулы карбонильного соединения:



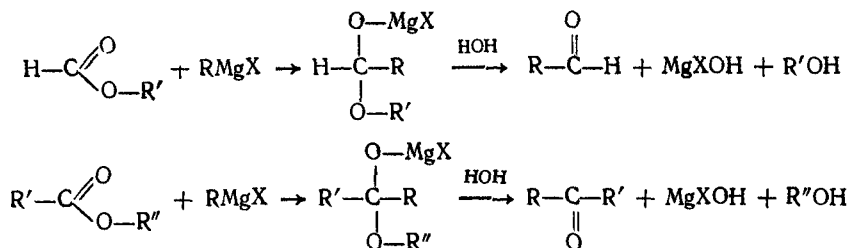
Другая побочная реакция при взаимодействии альдегидов и кетонов с магниорганическими соединениями — дегидратация полученных спиртов под действием магнигалогеналкила или арила:



При разложении смешанного алкоголята магния водой с выделением спирта образуется нерастворимая в воде основная соль магния. Это затрудняет отделение эфирного раствора спирта и последующую экстракцию эфиром водного слоя. Для перевода основной соли в растворимую среднюю обычно при разложении пользуются разбавленными растворами (5—10%) серной или соляной кислот. В случае третичных спиртов необходимо учитывать легкость замещения гидроксильной группы на галоген при взаимодействии их с галогеноводородными кислотами, а также легкую дегидратацию под действием

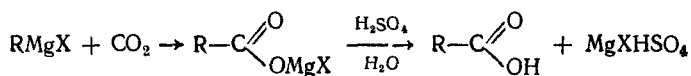
серной кислоты. Поэтому при синтезе третичных спиртов разложение реакционного комплекса рекомендуется проводить насыщенным раствором хлористого аммония.

Синтез альдегидов и кетонов. Альдегиды и кетоны могут быть получены взаимодействием реактивов Гриньяра с эфирами кислот. Из эфиров муравьиной кислоты получают альдегиды. Эфиры всех остальных кислот дают кетоны:

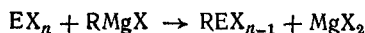


Побочной реакцией в этом случае всегда является взаимодействие молекулы эфира с двумя молекулами магнийорганического соединения с образованием соответственно третичных или вторичных спиртов (стр. 200).

Синтез карбоновых кислот. Кислоты получают карбонизацией магнийорганических соединений двуокисью углерода. Обычно используют твердую углекислоту:



Синтез элементарганических соединений. Одним из важнейших методов получения элементарганических соединений (соединений ртuti, алюминия, бора, кремния, германия, олова, свинца, фосфора и многих других) является взаимодействие галогенидов этих элементов с магнийорганическими соединениями. Реакция, как правило, идет ступенчато. Это позволяет получить галогенопроизводные с различной степенью замещения галогенов на органический остаток:



Последовательным замещением галогенов, связанных с атомом элемента (E), на различные радикалы можно получить несимметричные элементарганические соединения:

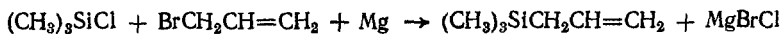


Следует отметить, что, в отличие от галогенопроизводных углеводородов, которые трудно вступают в реакции с магнийорганическими соединениями, галогениды кремния, германия, фосфора и других элементов, как правило, реагируют с магнийорганическими соединениями очень энергично. Исключение в этом отношении составляют только пространственно затрудненные элементарганические галогениды и магнийорганические соединения. Особенно трудно проходит

замещение последнего галогена на алифатический или ароматический радикал. Поэтому для завершения реакции приходится нагревать реакционную массу несколько десятков часов или заменять эфир более высококипящим растворителем (дибутиловый эфир, ксилол и др). Иногда нагревают твердый реакционный комплекс после удаления эфира.

Получающиеся элементоорганические соединения могут быть чувствительными к действию кислорода воздуха (например, ацетиленовые соединения олова, свинца) и чрезвычайно неустойчивыми к действию воды, кислот и оснований. В этих случаях синтез элементоорганического соединения производится в атмосфере инертного газа, а разложение реакционного комплекса — сухим хлористым аммонием при сильном охлаждении.

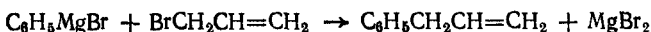
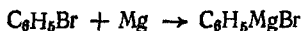
При получении элементоорганических соединений очень часто пользуются методикой, предложенной Яворским, а именно: к смеси эфира и магния по каплям прибавляют смесь галогеналкила и галогенопроизводного какого-либо элемента. Такой метод очень удобен для получения аллильных соединений кремния:



Метод Яворского может быть использован при получении не только элементоорганических соединений, но и других классов соединений.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Аллилбензол



Магний 6 г
Бромбензол 29 г (19,8 мл)
Бромистый аллил 30 г (21,6 мл)
Абсолютный эфир 100 мл
Эфир для экстракции 40 мл

Трехгорлая колба на 250 мл
Капельная воронка
Шариковый холодильник
Мешалка с затвором
Хлоркальциевые трубки

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с затвором, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой (см. рис. 72), помещают 6 г магния и кристаллик иода. Затем в колбу заливают небольшое количество абсолютного эфира (8—10 мл) так, чтобы покрыть магний.

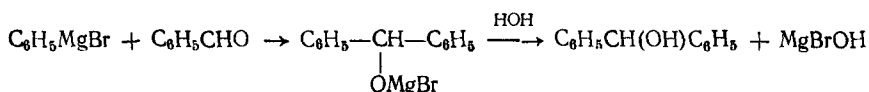
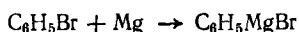
В капельную воронку наливают раствор 29,5 г бромбензола в 30 мл абсолютного эфира. Включают мешалку и при работающей мешалке прибавляют сразу 5—8 мл эфирного раствора бромбензола. Для начала реакции реакционную смесь нагревают на водяной бане, температура которой 40—55° С.

После того как реакция начнется (обесцвечивание иода, появление белой мути), баню убирают, через холодильник приливают еще 40 мл абсолютного эфира и по каплям прибавляют остаток эфирного раствора бромбензола с такой скоростью, чтобы все время происходило легкое кипение эфира.

После прибавления всего бромбензола реакционную массу нагревают на водяной бане 20—30 мин до практически полного растворения магния, охлаждают льдом и по каплям прибавляют раствор 30 г бромистого аллила (можно применять эквивалентное количество хлористого аллила) в 20 мл абсолютного эфира. Затем смесь нагревают на водяной бане в течение часа, охлаждают льдом и разлагают 5 %-ным раствором соляной кислоты до образования двух слоев. Эфирный слой отделяют, водный — экстрагируют (дважды по 20 мл) эфиром. Эфирные вытяжки соединяют с основной массой раствора, промывают водой и сушат хлористым кальцием. После отгонки эфира на водяной бане остаток фракционируют, причем собирают фракцию с т. кип. 156—160° С. .

Выход 16—18 г.

Бензгидрол



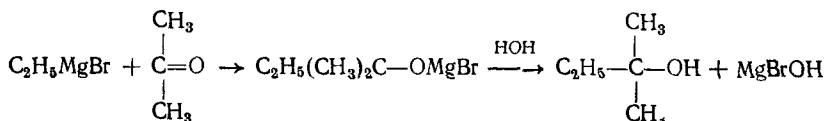
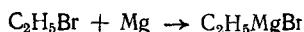
Магний 3,6 г
Бромбензол 23,5 г (15,7 мл)
Бензальдегид 11,9 г (10,5 мл)
Абсолютный эфир 80 мл
Эфир для экстракции 40 мл

Трехгорлая колба на 250 мл
Капельная воронка
Шариковый холодильник
Мешалка с затвором
Хлоркальциевые трубки

Для получения бромистого фенилмагния берут 3,6 г магния, 70 мл эфира и 23,5 г бромбензола, как это описано в предыдущем опыте. К охлажденному льдом эфирному раствору бромистого фенилмагния при перемешивании по каплям прибавляют 11,9 г бензальдегида в 10 мл абсолютного эфира. Баню со льдом убирают, постепенно доводят реакционную смесь до комнатной температуры и затем нагревают на водяной бане в течение 20—30 мин, снова охлаждают и добавляют 5 %-ной соляной кислоты до образования прозрачных слоев. Эфирный слой отделяют, водный — экстрагируют (два раза по 20 мл) эфиром.

Для удаления не вступившего в реакцию бензальдегида соединенные эфирные вытяжки промывают 10—15 мл насыщенного раствора бисульфита натрия, затем небольшим количеством 5 %-ного раствора соды и водой. Сушат сульфатом натрия и отгоняют эфир. Маслообразный остаток при охлаждении затвердевает. После перекристаллизации из петролейного эфира получают 10—15 г бензгидрола с т. пл. 67—69° С.

Диметилэтилкарбинол



Магний 12 г
 Бромистый этил 56 г (38 мл)
 Ацетон 29 г (36,7 мл)
 Абсолютный эфир 180 мл
 Эфир для экстракции 75 мл

Трехгорлая колба на 500 мл
 Капельная воронка
 Шариковый холодильник
 Мешалка с затвором
 Хлоркальциевые трубки

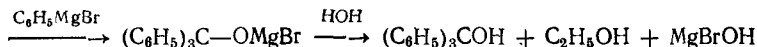
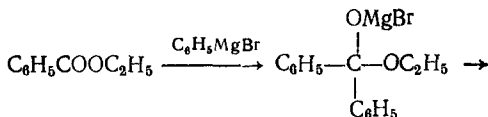
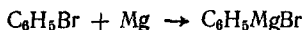
Прибор собирают, как показано на рис. 72. В колбу помещают 12 г магния и 100 мл эфира. К полученной смеси из капельной воронки по каплям прибавляют раствор 56 г бромистого этила в 50 мл эфира с такой скоростью, чтобы не было бурного кипения эфира.

После прибавления всего бромистого этила реакционную массу перемешивают еще 15—20 мин, охлаждают льдом и по каплям прибавляют смесь 29 г ацетона и равного ему по объему абсолютного эфира. Баню со льдом убирают, кипятят реакционную массу на водяной бане 20 мин, снова охлаждают и разлагают насыщенным раствором хлористого аммония.

Эфирный раствор отделяют, водный слой экстрагируют эфиром (три раза по 25 мл). Эфирные вытяжки соединяют вместе, промывают 5%-ным раствором соды и сушат поташом или сульфатом натрия. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют с дефлегматором. Собирают фракцию с т. кип. 100—105° С.

Выход 20—25 г.

Трифенилкарбинол



Магний 4,5 г
 Бромбензол 29,5 г (20 мл)
 Этилбензоат 13 г
 Абсолютный эфир 80 мл

Трехгорлая колба на 250 мл
 Капельная воронка
 Шариковый холодильник
 Мешалка с затвором
 Хлоркальциевая трубка

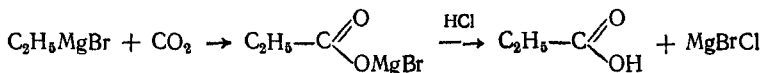
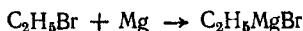
Бромистый фенилмагниий получают из 4,5 г магния, 29,5 г бромбензола в 60 мл эфира, как это описано в опыте по получению аллилбензола (стр. 203). К охлажденному раствору магниибромфенила (лед + соль) по каплям прибавляют раствор 13 г этилбензоата* в 20 мл эфира. Ледяную баню убирают, реакционную массу нагревают на водяной бане 30—40 мин, снова охлаждают и разлагают 5%-ным раствором серной кислоты до образования двух слоев. Эфирный слой отделяют, водный — экстрагируют эфиром.

* Перед применением этилбензоат необходимо тщательно промыть раствором хлористого кальция для удаления примеси спирта, высушить сульфатом магния и перегнать.

Не вступивший в реакцию бромбензол и образующийся в результате побочной реакции бифенил отгоняют с водяным паром. Твердый остаток отфильтровывают, промывают водой и сушат. После перекристаллизации из спирта т. пл. 162°C.

Выход 13—15 г.

Пропионовая кислота



Магний 12 г

Бромистый этил 56 г (38,6 мл)

Двуокись углерода

Абсолютный эфир 150 мл

Эфир для экстракции 100 мл

Трехгорлая колба на 500 мл

Капельная воронка

Шариковый холодильник

Мешалка с затвором

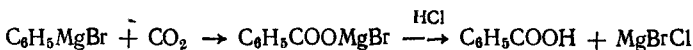
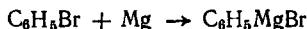
Трубка для барботирования газа

Хлоркальциевые трубки

Получают бромистый этилмагний из 12 г магния, 56 г бромистого этила в 150 мл абсолютного эфира, как описано в опыте по получению диметилэтилкарбинола. Затем капельную воронку заменяют стеклянной трубкой, нижний конец которой погружают в раствор магний-органического соединения, а верхний соединяют с источником углекислоты и при хорошем охлаждении (лед с солью) пропускают предварительно высушенную углекислоту*. После окончания реакции** прекращают охлаждение, перемешивают реакционную массу 10—15 мин, снова охлаждают льдом и при охлаждении разлагают разбавленной соляной или серной кислотой. Верхний эфирный слой экстрагируют 4—5 раз эфиром (по 20 мл), эфирный слой и экстракты соединяют и высушивают сульфатом натрия или магния. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток фракционируют. Собирают фракцию с т. кип. 138—141°C.

Выход 12—14 г, $n_D^{20} = 1,3874$.

Бензойная кислота



Магний 9 г

Бромбензол 59 г (40 мл)

Двуокись углерода

Абсолютный эфир 100 мл

Эфир для экстракции 40 мл

Трехгорлая колба на 250 мл

Капельная воронка

Шариковый холодильник

Мешалка с затвором

Трубка для барботирования газа

Хлоркальциевые трубки

* Углекислоту можно получать непосредственно из аппарата Киппа или пользоваться сухим льдом. В обоих случаях углекислоту сушат пропусканием через склянку Тищенко с концентрированной H_2SO_4 .

** Для этого обычно требуется 1—1,5 ч. Указанием на окончание реакции может служить отсутствие разогревания реакционной смеси при дальнейшем пропускании углекислоты.

Для получения магнийбромфенила берут 59 г бромбензола, 9 г магния в 100 мл абсолютного эфира, как это описано в опыте по получению аллилбензола (стр. 203). Капельную воронку заменяют трубкой для ввода газа и при охлаждении пропускают предварительно высушенную двуокись углерода (см. примечания к предыдущей работе). После окончания прибавления двуокиси углерода реакционную массу разлагают 5%-ной соляной кислотой до образования двух прозрачных слоев. Эфирный слой отделяют, водный — экстрагируют дважды по 20 мл эфиром. После отгонки эфира остаток перекристаллизовывают из воды.

Т. пл. 121—122° С. Выход 20—25 г.

13. ПИРОЛИЗ

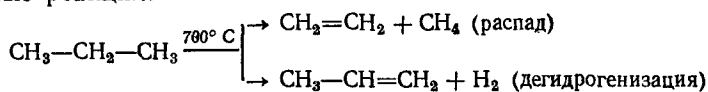
Пиролизом называют превращение органических соединений под воздействием высокой температуры.

При пиролизе происходят следующие процессы: расщепление углеводородной цепи молекул; полное или частичное отщепление функциональных групп с образованием неорганических соединений — воды галогеноводородов, аммиака, окиси и двуокиси углерода, сероводорода; отщепление водорода, процессы конденсации и изомеризации. В технике пиролиз применяется для получения высококачественного топлива, масел и химического сырья.

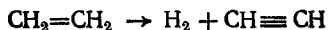
Хорошо изучен и разработан пиролиз углеводов. При температуре в несколько сот градусов углерод-углеродные связи становятся лабильными, происходит их разрыв с образованием свободных радикалов, которые далее рекомбинируются, диспропорционируют или распадаются на органические соединения с меньшим числом атомов углерода.

Результаты пиролиза зависят от типа соединения, молекулярного веса и условий процесса. Сувеличением молекулярного веса термическая стойкость веществ падает. Наиболее устойчивы к действию высоких температур низкомолекулярные углеводороды — метан, этан, ацетилен и ароматические углеводороды — бензол, толуол.

Алканы распадаются легко. Преимущественным направлением распада является расщепление молекулы с образованием парафина и олефина (примерно с равным числом атомов углерода в цепи) и дегидрогенизация с образованием олефина с тем же числом атомов углерода. Так, при пиролизе пропана (700° С) протекают следующие основные реакции:



В этих условиях образуются примерно равные количества этилена и пропилена. При 720—800° С главной становится реакция дегидрогенизации. С повышением температуры выше 800° С одновременно протекают и другие реакции, например:



Циклоалканы при пиролизе более стабильны, чем алканы. Первоначально происходит обрыв боковых цепей, а в более жестких условиях расщепляется кольцо с образованием олефина.

В настоящее время огромное значение приобрели процессы превращения алканов в ароматические углеводороды — бензол и его метильные гомологи — *каталитический риформинг*.

При пиролизе бензола и его гомологов образуются многоядерные ароматические углеводороды. Этот процесс сопровождается выделением водорода.

Пиролиз кислородсодержащих соединений происходит в основном с отщеплением функциональных групп. Так, пиролиз спиртов при 500—700° С сопровождается дегидратацией с образованием олефинов. Особенно легко дегидратации подвергаются третичные спирты. При более высоких температурах спирты дегидрируются и превращаются в карбонильные соединения (альдегиды, кетоны).

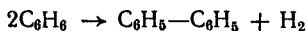
Фенолы более стабильны, и распад их происходит при 800—900° С; при этом, например, из фенола образуются бензол, *n*-оксидифенил, дифениловый эфир.

Алифатические альдегиды и кетоны при пиролизе отщепляют CO, образуя предельные углеводороды. Наряду с ними получают олефины и водород. Простейшие кетоны образуют кетены; например, из ацетона получается кетен.

Для кислот алифатических и ароматических характерно декарбоксилирование (отщепление CO₂) с образованием углеводородов. Так, из ацетата натрия при сплавлении со щелочью образуется метан, из бензоата натрия — бензол. При нагревании двухосновные кислоты ведут себя различно в зависимости от взаимного расположения карбоксильных групп: малоновая кислота и ее гомологи легко отщепляют CO₂, образуя соответствующую монокарбоновую кислоту. Янтарная, глутаровая кислоты и их гомологи превращаются в циклические ангидриды, при этом выделяется вода. Адипиновая и пимелиновая кислоты и их гомологи образуют циклические кетоны — цикlopентаноны, циклогексаноны.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Дифенил



Бензол 100 г (125 мл)

Круглодонная колба на 250 мл
Холодильник Либиха
Кварцевая трубка

В круглодонную колбу (рис. 73) помещают 100 г бензола и нагревают на электрической плитке. При этом пары кипящего бензола поступают в кварцевую трубку, подогреваемую электрической печью до 700—750°С. Пары бензола и дифенила, выходящие из печи, конденсируются в холодильнике, помещенном под печью, и конденсат возвращается в колбу. Таким образом, осуществляется непре-

рывная циркуляция бензола в системе. Водород выводится из системы через отводную трубку 5. Образовавшийся дифенил собирают в колбе 1. Реакция протекает 5 ч, после чего содержимое колбы переносят в перегонную колбу, бензол отгоняют, а остаток выливают в фарфоровую чашку. Выкристаллизовавшийся дифенил перекристаллизовывают из бензина.

Выход дифенила считается на вошедший в реакцию бензол. Т. кип. 255° С, т. пл. 70° С.

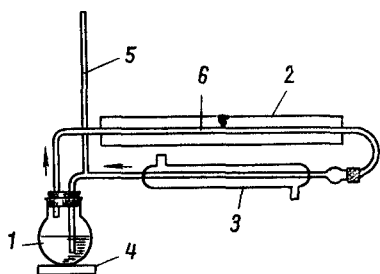
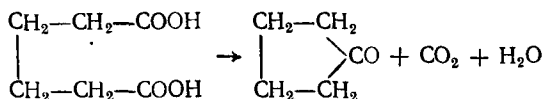


Рис. 73. Установка для получения дифенила:

1 — колба; 2 — электрическая печь; 3 — холодильник; 4 — нагревательный прибор; 5 — отводная трубка; 6 — кварцевая трубка

Циклопентанон



Адипиновая кислота 100 г
Гидроокись бария 5 г

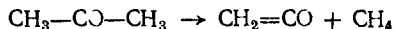
Колба Вюрца на 500 мл
Холодильник
Дефлегматор
Термометр на 360° С

В колбу Вюрца на 500 мл, соединенную с холодильником и снабженную термометром, шарик которого на 5 мм не доходит до дна колбы, помещают хорошо перемешанную смесь 100 г адипиновой кислоты и 5 г кристаллической гидроокиси бария. Реакционную смесь нагревают на сетке постепенно в течение 1,5 ч до 285—290° С (выше 290° С начинает отгоняться в заметных количествах адипиновая кислота). Эту температуру поддерживают до тех пор, пока в колбе не останется незначительное количество спекшейся сухой массы, на что обычно уходит еще около 2 ч

Циклопентанон медленно отгоняют во время нагревания вместе с адипиновой кислотой. Кетон высаливают из водного раствора хлористым кальцием или поташом, отделяют, сушат хлористым кальцием, после чего перегоняют из колбы с дефлегматором.

Выход циклопентанона 40—50 г. Т. кип. 30° С.

Кетен



Ацетон 100 г (125 мл)
Анилин 25 г (25 мл)
Эфир (абсолютный) 70 мл

Круглодонная колба на 0,5 л
Капельная воронка (150 мл) градуированная
Кварцевая трубка
Холодильник шариковый
Цилиндр на 100 мл
Две конические колбы на 100—150 мл
Двухходовой кран
Предохранительная склянка

Работу выполняют под тягой!

При сборке прибора (рис. 74) необходимо обратить внимание на герметичность всех соединений. В частности, концы стеклянных трубок должны соприкасаться. Кварцевую трубку, в которой происходит пиролиз, наполняют битым фарфором.

Наливают в капельную воронку 100 г ацетона, в первый поглотитель — 25 г анилина в 50 мл абсолютного эфира, во второй — 5 г анилина в 20 мл абсолютного эфира. Включают электрическую печь и нагревают ее до 650—700° С. Под круглодонную колбу ставят кипящую

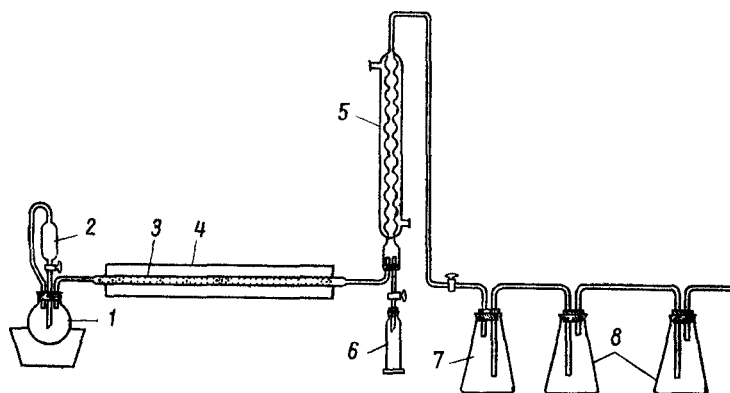


Рис. 74. Установка для получения кетена:

1 — круглодонная колба, 2 — капельная воронка, 3 — кварцевая трубка для пиролиза, 4 — электрическая печь, 5 — шариковый холодильник; 6 — цилиндр; 7 — предохранительная склянка, 8 — поглотительные склянки

водяную баню. Ацетон из капельной воронки пускают со скоростью 3—4 мл в минуту. Таким образом, весь ацетон можно пропустить за 30 мин. Приблизительно половина ацетона проходит через пиролизную трубку, не изменяясь, конденсируется в холодильнике и стекает в цилиндр. Образующийся кетен попадает в поглотительные колбы и образует ацетанилд.

Поглотительную колбу следует поместить в охлаждающую смесь, чтобы избежать испарения эфира.

III. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Принадлежность органических веществ к определенным классам соединений, их строение, степень чистоты устанавливаются с помощью элементного и функционального анализа.

Качественный элементный анализ позволяет определить, из атомов каких элементов построены молекулы органического вещества; количественный элементный анализ устанавливает элементный состав соединения и простейшую формулу.

При выполнении элементного анализа органические вещества «минерализуют», т. е. разлагают таким образом, чтобы углерод превратился в CO_2 , водород — в H_2O , азот — в N_2 , NH_3 или ионы CN^- и т. п. Дальнейшее определение проводят обычными методами аналитической химии. В современных методах количественного анализа используются навески порядка 2—5 мг.

Методики качественного и количественного элементного анализа описаны во многих руководствах *.

Данные элементного анализа недостаточны для отнесения вещества к определенному классу соединений. Эта задача решается с помощью функционального анализа, т. е. определения группировок атомов, обладающих характерной реакционной способностью, — так называемых *функциональных групп* (например, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ и др.)

В функциональном анализе применяются химические, физические и физико-химические методы.

Для качественных проб на функциональные группы выбираются реакции, при которых происходит изменение окраски или разделение фаз (выпадение осадка, выделение газа). Большое значение при этом имеет избирательность и чувствительность реакций.

Реакций, характерных только для какой-либо одной функциональной группы, известно немного, и для того, чтобы установить, к какому классу соединений относится данное вещество, нужно проделать несколько качественных реакций.

Вывод, сделанный на основании качественных проб и физико-химических данных, обычно подтверждают получением производных.

Производными органических соединений называют вещества, ко-

* См. Г у б е н — В е й л ь. Методы органической химии. Методы анализа. Госхимиздат, 1963; Н. Ч е р о н и с. Микро- и полумикрометоды органической химии. ИЛ, 1960; Б. Б о б р а н с к и й. Количественный анализ органических соединений. Госхимиздат, 1961.

которые получаются в результате химических изменений в функциональной группе соединений. Например, $R_2C=NOH$ (оксимы) и $R_2C=N-NHC_6H_5$ (фенилгидразоны) — производные карбонильных соединений; $RCONH_2$ (амиды) — производные кислот.

Получение производных — важный этап в анализе органических соединений. Каждому представителю данного класса соединений соответствует производное с определенной температурой плавления (например, температура плавления амида уксусной кислоты $82^\circ C$, амида пропионовой кислоты $79^\circ C$, амида масляной кислоты $115^\circ C$). В ряде руководств по анализу органических соединений приводятся таблицы температур плавления производных наиболее употребляемых органических веществ *. По температуре плавления производного можно сделать заключение о строении соответствующего ему вещества, если оно было ранее описано. Выбор реактива для получения производного определяется доступностью и устойчивостью реактива, простотой, удобством, скоростью реакции, выходом и четкой температурой плавления производного; важно также, чтобы температуры плавления производных изомеров или соседних гомологов резко отличались друг от друга.

Методы количественного функционального анализа позволяют установить содержание функциональной группы в данном веществе или, что чаще применяется, эквивалентный вес соединения Э, т. е. ту часть молекулярного веса, которая приходится на одну функциональную группу. По результатам количественного функционального анализа можно также сделать заключение о чистоте вещества или рассчитать содержание соединения в смеси. Подбирая реакции для количественного функционального анализа, стремятся к тому, чтобы один из компонентов смеси легко определялся, т. е. чтобы это была кислота, основание, окислитель, восстановитель, газообразный продукт или осадок.

Очень часто вещества, подлежащие определению, не являются новыми неизвестными соединениями, а были получены ранее и описаны в литературе. В этом случае нужно провести *идентификацию* соединения, т. е. установить, что исследуемое соединение имеет физические и химические свойства, идентичные свойствам одного из уже описанных органических веществ.

Большинство схем идентификации основано на определении констант, проведении проб на функциональные группы и, наконец, при приготовлении производных. Сделать вывод о том, что вещества А и В идентичны, можно после того, как показано, что вещества имеют одинаковые константы и физические свойства и температуры плавления их производных совпадают.

В последнее время в анализе органических соединений все большее значение приобретают физико-химические методы исследования: спектроскопия в инфракрасной, видимой, ультрафиолетовой областях спектра, комбинационное рассеяние света, ядерный магнитный резонанс.

* См. Р. Шрайнер и Р. Фьюсон. Систематический качественный анализ органических соединений. ИЛ, 1950; Общий практикум по органической химии. «Мир», 1965.

нанс, масс-спектрометрия, хроматография и др*. Эти методы используются для классификации, определения строения и идентификации органических соединений.

Для исследования органических соединений используются различные области электромагнитного спектра. Излучение, соответствующее ультрафиолетовой и видимой областям спектра ($1000\text{—}8000\text{ \AA}$), вызывает переходы внешних, валентных, электронов на более высокие энергетические уровни, а также изменение колебательной и вращательной энергии молекул. Поэтому ультрафиолетовые и видимые спектры молекул состоят из широких полос поглощения. Положение полос поглощения, их форма и интенсивность определяются строением молекулы (наличие кратных связей, функциональных групп). В ряде случаев УФ и видимые спектры бывают настолько характерны, что могут служить для идентификации соединений. Многие полосы поглощения в УФ и видимых спектрах имеют очень высокую интенсивность, что позволяет работать с очень малыми количествами веществ. Количественная зависимость между интенсивностью поглощения и концентрацией веществ позволяет применять УФ и видимые спектры в количественном анализе.

Поглощение инфракрасного излучения ($2,5\text{—}25\text{ мкм}$) частицами вещества приводит к изменению вращательно-колебательного состояния молекулы и возникновению молекулярного вращательно-колебательного спектра. В далекой ИК-области возникают лишь вращательные спектры молекул.

В ИК-спектрах (и спектрах комбинационного рассеяния света) отдельным связям (группировкам атомов) соответствуют определенные характеристические полосы поглощения независимо от того, каким молекулам эти группировки принадлежат. Так, например, для двойных связей характерны полосы поглощения в области $5,9\text{—}6,3\text{ мкм}$ ($1600\text{—}1680\text{ см}^{-1}$), для тройных связей — $4,4\text{—}4,7\text{ мкм}$ ($2100\text{—}2260\text{ см}^{-1}$), для карбонильных групп — $5,5\text{—}6\text{ мкм}$ ($1650\text{—}1820\text{ см}^{-1}$). Совпадение ИК-спектров двух образцов является критерием их идентичности.

Радиочастотная область спектра в сочетании с магнитным полем используется в методе ядерного магнитного резонанса (ЯМР). ЯМР наблюдается у веществ, содержащих атомы, ядра которых обладают магнитным моментом (ядра ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F и др.). В спектроскопии ЯМР образец вещества помещают между полюсами магнита и подвергают радиочастотному облучению. При определенной частоте облучения и напряженности магнитного поля наблюдается резонансное поглощение энергии, которое может быть обнаружено. Ядра атомов, имеющие различное химическое и магнитное окружение, дают сигнал при различных значениях приложенного магнитного поля. По положению и интенсивности сигналов в спектре ЯМР судят о строении

*См. Д. ж. Бранд, Г. Эгlington. Применение спектроскопии в органической химии. «Мир», 1967; К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. «Мир», 1965; Б. И. Ионон Б. А. Ершов. ЯМР-спектроскопия в органической химии. «Химия», 1967; Л. А. Казина, Н. Б. Куплетская. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. «Вышая школа», М., 1971.

исследуемого вещества. Чтобы сравнить различные соединения, определяют положение сигналов в спектре ЯМР относительно некоторого стандарта (например, относительно сигналов H_2O , $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, циклогексана).

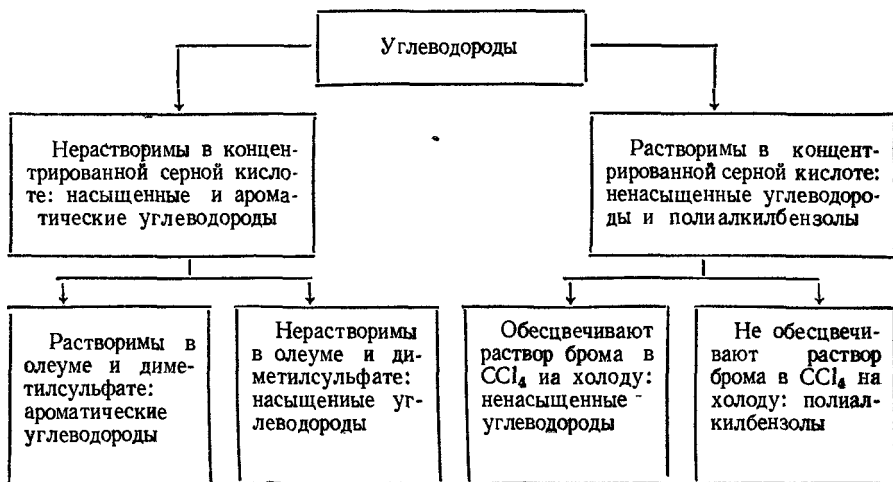
Магнитное поле применяется также и в масс-спектрометрическом анализе. В этом методе в ионизационной камере, где остаточное давление составляет 10^{-8} — 10^{-7} мм, молекулы вещества подвергают удару пучка электронов (с энергией 50—70 эв). Под влиянием электронного удара молекулы ионизируются и диссоциируют. Первоначально возникают молекулярные ионы, которые затем полностью или частично распадаются на так называемые осколочные ионы. Образовавшийся сложный пучок ионов разлагают в однородном магнитном поле на отдельные пучки ионов с одинаковым отношением массы к заряду (m/e). В зависимости от строения соединения образуются различные по массе ионы, характерные только для данной группы соединений или для данного вещества. Используя закономерности, связывающие характер масс-спектра со строением вещества, можно применять этот метод для качественного и количественного анализа.

Хроматографические методы исследования основаны на различном распределении веществ между двумя фазами. Адсорбируемость веществ связана с их строением, и поэтому хроматографически можно разделить смеси веществ и доказать наличие в смеси определенных соединений.

В настоящей главе описаны наиболее часто применяемые качественные пробы на функциональные группы и способы количественного определения важнейших функциональных групп, а также приведены примеры получения производных.

1. УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды можно классифицировать по их отношению к следующим реактивам:



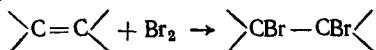
Двойные и тройные связи, а также ароматические группировки можно обнаружить с помощью ИК-спектров. Так, этиленовые углеводороды поглощают в области $1680\text{--}1620\text{ см}^{-1}$. Степень замещения при двойной связи можно определить по характеру поглощения в области 3000 и $1000\text{--}800\text{ см}^{-1}$. В ИК-спектрах сопряженных диеновых углеводородов имеются характерные полосы поглощения в области $1650\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, расщепленные на две полосы. Для однозамещенных ацетиленовых углеводородов характерны сильные полосы поглощения в области 3300 и $2140\text{--}2100\text{ см}^{-1}$. Двухзамещенные ацетиленовые углеводороды поглощают в области $2260\text{--}2190\text{ см}^{-1}$, причем интенсивность поглощения зависит от симметрии молекулы. В ИК-спектрах ароматических углеводородов обнаруживаются характерные полосы поглощения в области $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ и 3030 см^{-1} .

Для исследования и характеристики углеводородов с успехом применяется метод ЯМР. Сигналы протонов в спектрах ЯМР насыщенных углеводородов находятся в наиболее сильном поле (химический сдвиг — $\delta \approx 1\text{ м. д.}$). Сигналы этиленовых протонов появляются в более слабом поле ($\delta \approx 5\text{ м. д.}$), сигналы протонов ароматических группировок — в еще более слабом ($\delta \approx 7\text{ м. д.}$). Сигналы ацетиленовых протонов находятся в области $\delta \approx 2,3\text{ м. д.}$ Метод ЯМР позволяет получить сведения о геометрической конфигурации соединений.

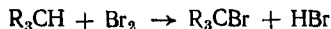
КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Известны некоторые качественные реакции, позволяющие отличить одни группы углеводородов от других. Так, например, если вещество обесцвечивает бром и восстанавливает перманганат калия, то оно ненасыщено. Парафины и циклопарафины (за исключением C_3H_8) этих реакций не дают.

1. Реакция с бромом. Соединения, содержащие двойную связь, присоединяют бром:



По мере прибавления брома к соединению с двойной связью происходит быстрое обесцвечивание раствора. Реакцию обычно проводят в CCl_4 . Некоторые непредельные соединения этой реакции не дают. С другой стороны, некоторые алифатические углеводороды, имеющие третичный атом углерода, при повышенной температуре легко вступают с бромом в реакцию замещения:



При действии брома на ароматические амины и фенолы также идет реакция замещения. Реакция замещения, как и реакция присоединения, протекает с обесцвечиванием брома, но сопровождается выделением бромистого водорода, который не растворяется в CCl_4 и может быть обнаружен по реакции на конго.

Опыт. $0,5\text{ мл}$ скипидара разбавляют 5 мл CCl_4 и прибавляют по каплям при встряхивании 5% -ный раствор брома в CCl_4 . Наблюдают исчезновение окраски брома.

2. Реакция с KMnO_4 . Качественной пробой на непредельность является реакция с 1% -ным раствором перманганата калия. В случае положительной реакции наблюдается исчезновение окраски KMnO_4 и появление бурого хлопьевидного осадка MnO_2 .

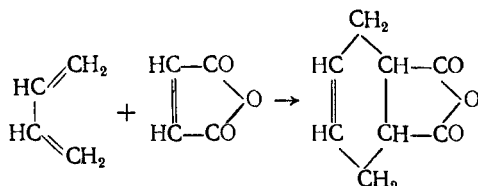
Эта реакция более универсальна, чем реакция с бромом. Скорость ее зависит от растворимости вещества в воде. Если вещество не раство-

римо в воде, реакцию ведут в ацетоне. Однако KMnO_4 окисляет вещества и других классов, например первичные и вторичные спирты, альдегиды, тиоспирты, ароматические амины, фенолы и др.

Опыт. К 1 мл скипидара* добавляют 1 мл 5 %-ного раствора соды, затем по каплям при встряхивании 1 %-ный раствор KMnO_4 . Наблюдают исчезновение малиновой окраски перманганата.

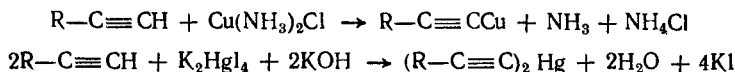
Ацетиленовые углеводороды также дают реакции с бромом и с KMnO_4 , которые, однако, протекают с меньшей скоростью.

Для обнаружения сопряженных диеновых углеводородов можно использовать реакцию диенового синтеза с ангидридом малеиновой (или хлормалеиновой) кислоты при нагревании:



Если проба положительна, образуется кристаллический продукт присоединения.

3. Образование ацетиленидов. Ацетилен и однозамещенные ацетиленовые углеводороды образуют ацетилениды. Для их получения наиболее применимы аммиачный раствор полухлористой меди $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ и реактив Несслера (K_2HgI_4 в щелочном растворе):



Выпадение осадка служит доказательством наличия в соединении ацетиленового водорода.

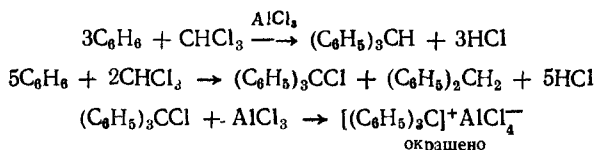
Опыт 1. В пробирку наливают несколько миллилитров воды, бросают кусочек карбида кальция и закрывают пробкой с Г-образной трубкой. Выделяющийся газ пропускают в аммиачный раствор полухлористой меди. Опыт повторяют, пропуская ацетилен в реактив Несслера. (Ацетилениды меди в сухом виде взрывчатые).

Опыт 2. В две пробирки наливают по 2—3 мл 5 %-ного раствора фенилацетилена (или другого арил- или алкилацетилена) в спирте и прибавляют в одну из них аммиачный раствор полухлористой меди, а в другую — реактив Несслера. Наблюдают происходящие изменения.

4. Реакция с хлороформом. Для того чтобы отличить ароматические углеводороды от алифатических, можно использовать некоторые цветные реакции, например реакцию ароматических углеводородов с хлороформом в присутствии AlCl_3 . Эта реакция сопровождается образованием окрашенных продуктов. Так, при взаимодействии бензола с

* Для качественной пробы на непредельность можно взять стирол, винил ацетат.

хлороформом в присутствии AlCl_3 , кроме основного продукта реакции — бесцветного трифенилметана, образуется также окрашенная комплексная соль трифенилхлорметана:



Эту реакцию можно также использовать и для обнаружения ароматических галогенопроизводных.

Опыт. К 1—2 мл хлороформа, высушенного над CaCl_2 , прибавляют 2—3 капли бензола, тщательно перемешивают и пробирку слегка наклоняют, чтобы смочить стенки. Добавляют 0,5—0,6 г AlCl_3 таким образом, чтобы часть порошка попала на стенки пробирки. Обращают внимание на окраску порошка на стенке и на цвет раствора.

Опыт повторяют с другими ароматическими углеводородами — дифенилом, нафталином, антраценом. В реакции с бензолом возникает красно-оранжевая окраска, с дифенилом — пурпурная, с нафталином — синяя, с антраценом — зеленая.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ. ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Идентификацию предельных углеводородов осуществляют обычно с помощью физико-химических методов (масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, комбинационного рассеяния света).

Ненасыщенные углеводороды можно характеризовать по продуктам присоединения к двойной и тройной связям. Удобными производными для диеновых углеводородов являются их аддукты с малеиновым ангидридом (см. стр. 216).

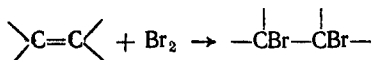
Для анализа ацетилена и однозамещенных ацетиленовых углеводородов можно применять ацетилениды ртути (см. стр. 216), которые имеют четкие температуры плавления и безопасны в обращении.

Ароматические углеводороды образуют довольно стойкие продукты присоединения с 1,3,5-тринитробензолом, пикриновой кислотой и некоторыми другими веществами. Эти продукты присоединения в большинстве случаев имеют достаточно четкие температуры плавления и могут быть использованы для идентификации ароматических углеводородов.

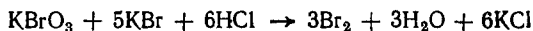
Опыт. Получение пикрата нафталина. В небольшой колбке с обратным холодильником растворяют при нагревании 0,1 г нафталина в 1,5 мл этилового спирта. К горячему раствору приливают приготовленный отдельно раствор 0,1 г пикриновой кислоты в 1 мл этилового спирта. При охлаждении раствора выпадают игольчатые желтые кристаллы молекулярного соединения нафталина с пикриновой кислотой. Осадок отделяют с отсасыванием, промывают 0,5 мл спирта, сушат и определяют температуру плавления. Температура плавления пикрата нафталина 149°C .

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

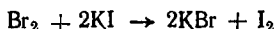
1. **Определение этиленовых углеводов.** Для количественного анализа непредельных соединений может быть использована реакция с бромом:



Так как раствор брома в воде неустойчив, применяют раствор, содержащий бромид и бромат калия (не менее 5 молей бромида калия на каждый моль бромата). Раствор, содержащий $\frac{1}{80}$ моль бромата калия и 0,1 моль бромида калия, дает при подкислении 0,1 н. раствор брома:



Бром, выделившийся при подкислении бромид-броматного раствора, взаимодействует с непредельными соединениями. Реакционная смесь должна содержать избыток брома, что обнаруживается по окраске раствора. Для определения избыточного брома к реакционной смеси прибавляют иодистый калий:



Выделяющийся иод титруют раствором гипосульфита.

Методика определения. 0,1—0,15 г вещества помещают в колбу с притертой пробкой, добавляют 20 мл раствора бромид-бромата (0,2 н.), 5 мл метилового спирта, 15 мл 4 н. соляной кислоты. Колбу закрывают пробкой и механически перемешивают на встряхивателе 30—40 мин. Если количество раствора бромид-бромата калия оказалось недостаточным, смесь будет бесцветна. В этом случае опыт следует повторить, взяв большее количество раствора бромид-бромата калия.

После энергичного встряхивания в течение 30—40 мин к смеси добавляют 10 мл 10%-ного раствора иодистого калия, 2—3 капли крахмала и через 3 мин титруют 0,1 н. раствором гипосульфита натрия.

Определение повторяют дважды.

Расчет производится по уравнению*

$$\mathcal{E} = \frac{a \cdot 1000 \cdot 2}{vN - v_1N_1},$$

где $\mathcal{E}$ — эквивалентный вес вещества, рассчитанный на одну двойную связь; a — навеска вещества, г; v — количество бромид-броматного раствора, мл; N, N_1 — нормальность бромид-броматного раство-

* Формула для расчета выводится на основании следующих данных: к $\mathcal{E}$ г вещества присоединяется 2 г-экв брома, к a г вещества — $\left(b \frac{n}{1000} - b_1 \frac{n_1}{1000} \right)$ г-экв брома.

ра и раствора гипосульфита натрия; v_1 — количество раствора гипосульфита натрия, пошедшего на титрование, *мл*.

Полученные данные можно также использовать для расчета бромного и иодного чисел. *Бромным* (или иодным) *числом* называется количество брома (или иода) в *г*, которое присоединяется к 100 *г* исследуемого вещества.

Например, бромное число B вычисляется по формуле.

$$B = \frac{\mathcal{E}_{\text{Br}}(vN - v_1N_1) 100}{a},$$

где $\mathcal{E}_{\text{Br}} = 0,07992$.

2. Определение ацетиленовых углеводов. Количественное определение однозамещенных ацетиленовых углеводов можно проводить с помощью реактива Несслера (см. стр. 216).

Методика определения. В коническую колбу на 250 *мл* наливают 100 *мл* метилового спирта, 50 *мл* реактива Несслера (для количественного определения растворяют 50 *г* HgI_2 в 250 *мл* 20%-ного раствора KI), 0,010—0,015 *моль* ацетиленового углеводорода и прибавляют из бюретки 50 *мл* 0,5 *н*. раствора NaOH . Избыток щелочи оттитровывают 0,5 *н* H_2SO_4 по фенолфталеину.

Эквивалентный вес $\mathcal{E}$ рассчитывают по формуле

$$\mathcal{E} = \frac{a 1000}{v_1N_1 - vN},$$

где a — навеска углеводорода, *г*; v_1 — количество взятой в реакцию щелочи нормальности N_1 , *мл*; v — количество кислоты нормальности N , пошедшей на титрование, *мл*.

2. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

В функциональном анализе широко используется способность галогенопроизводных алифатического ряда вступать в различные реакции замещения. Для определения ароматических галогенопроизводных обычно используется реакционная способность ароматического ядра.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

1. Проба Бейльштейна. Хлор, бром, иод наиболее просто обнаруживают пробой Бейльштейна; эта реакция основана на том, что галогенопроизводные при нагревании с медью дают летучие галогениды меди, окрашивающие пламя в зеленый цвет.

Методика определения. Небольшую петлю на конце медной проволоки прокалывают в пламени горелки до исчезновения зеленого окрашивания пламени. Поверхность проволоки покрывается при этом слоем окиси меди. После охлаждения на петлю наносят исследуемое вещество и вновь нагревают в бесцветном пламени горелки. Если ве-

шество содержит хлор, бром или иод, образуется галогенид меди, окрашивающий пламя в зеленый цвет.

Проба очень чувствительна, но не позволяет определить природу галогена. Нельзя также с ее помощью открыть фтор, так как фториды меди нелетучи. Пробу Бейльштейна дают некоторые вещества, не содержащие галогена (мочевина, некоторые производные пиридина и др.).

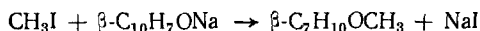
2. Сплавление с натрием. При сплавлении с натрием органических веществ, содержащих галогены, образуются галогениды натрия, которые растворяют в воде, и затем определяют ионы F^- , Cl^- , Br^- , и I^- обычными методами.

Если вещество содержит галоген в ионной форме, то из водного раствора выпадает осадок галогенида серебра сразу же после добавления азотной кислоты и азотнокислого серебра.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Для определения радикала в алифатических галогенопроизводных получают простые эфиры β -нафтола, которые затем переводят в пикраты (см. стр. 244).

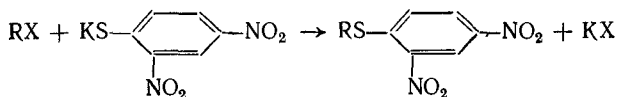
Опыты. Получение метил- β -нафтилового эфира



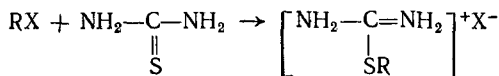
К раствору 0,15 г едкого натра в 6 мл этилового спирта прибавляют 0,5 г β -нафтола и 0,5 г иодистого метила. Смесь нагревают 30 мин с обратным холодильником, выливают в 40 мл холодной воды и сильно перемешивают. Раствор должен иметь отчетливо щелочную реакцию по фенолфталеину. Метил- β -нафтиловый эфир отделяют фильтрованием и перекристаллизовывают из спирта. Определяют температуру плавления.

Метил- β -нафтиловый эфир имеет т. пл. $70^\circ C$.

Первичные и вторичные алкилгалогениды в щелочной среде при действии 2,4-динитрофенола легко образуют 2,4-динитрофенилсульфиды:

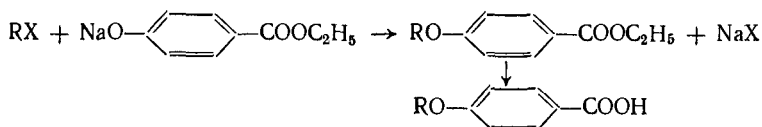


Для характеристики алифатических галогенопроизводных их удобно переводить в алкилтиуриновые соли, нагревая с водным раствором тиомочевины:

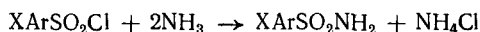


Образовавшуюся смесь прибавляют к раствору пикриновой или стифниновой кислоты. Выпадают плохо растворимые пикраты или стифнаты.

n-Алкоксибензойные кислоты также можно использовать для характеристики галогеналкилов, так как они имеют четкие температуры плавления



Ароматические галогенопроизводные с хлорсульфоновой кислотой дают хлорангидриды галогенозамещенных арилсульфокислот, которые при действии аммиака переходят в соответствующие амиды:



КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ

Общее содержание галогена можно определить по методу Степанова. Метод основан на восстановлении спиртового раствора органического соединения металлическим натрием. Атомы галогена переходят при этом в ионное состояние.

Методика определения. Навеску вещества 0,2—0,3 г помещают в коническую колбу со шлифом и растворяют в абсолютном спирте (для определения хлора берут около 40 мл спирта, брома около 20 мл, иода — около 12 мл). Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают на водяной бане. К кипящему раствору через холодильник в течение 30 мин прибавляют маленькими кусочками металлический натрий (примерно 5 г в случае хлорсодержащих соединений, 2—2,5 г соединений, содержащих бром, и 1,4—1,6 г для иодпроизводных). После прибавления всего натрия раствор кипятят 1 ч. К остывшему до 50—60°С раствору через холодильник прибавляют воду, подкисляют раствор HNO_3 и титруют по Фольгарду.

Для веществ, содержащих галоген в ионной форме, проводят определение методами весового и объемного анализа.

Галогенопроизводные, в которых галоген малоподвижен, предварительно разрушают сплавлением с металлическим натрием или нагреванием в запаянных трубках с концентрированной азотной кислотой. Далее определяют галоген одним из известных методов.

3. ОКСИПРОИЗВОДНЫЕ (СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ, ЕНОЛЫ)

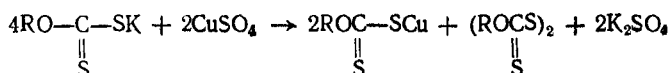
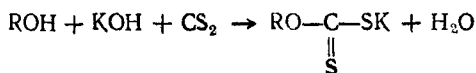
Оксипроизводные могут реагировать с разрывом связей $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{—CO—N} \\ \diagdown \end{array}$ или $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{—C—OH} \\ \diagup \end{array}$. В количественном и качественном анализе используются те и другие реакции. В реакциях, протекающих с разрывом связей $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{—CO—N} \\ \diagup \end{array}$, спирты располагаются по убыванию реакционной способности

в ряд: первичные > вторичные > третичные. В реакциях второго типа наиболее активны третичные спирты.

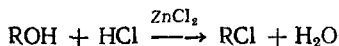
Поглощения, обусловленные колебаниями оксигруппы, отчетливо проявляются в ИК-спектрах. В области 3600 см^{-1} появляется узкая полоса валентных колебаний группы О—Н. При наличии межмолекулярных водородных связей обнаруживается еще широкая полоса в области $3400\text{—}3200\text{ см}^{-1}$.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ СПИРТОВ

1. Ксантогеновая проба. Наиболее чувствительной реакцией на спиртовую группу является ксантогеновая проба. Вещество смешивают с сероуглеродом, добавляют кусочек едкого кали, слегка нагревают, приливают раствор CuSO_4 . Если реакция положительная, возникает коричневая окраска ксантогената меди. В отсутствие ксантогената цвет осадка синий:



2. Реакция с раствором хлористого цинка. Для того чтобы различить первичные, вторичные и третичные спирты, используется различная подвижность оксигруппы в реакции спиртов с раствором ZnCl_2 в концентрированной соляной кислоте:



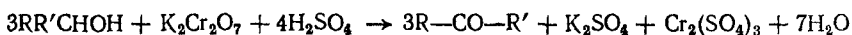
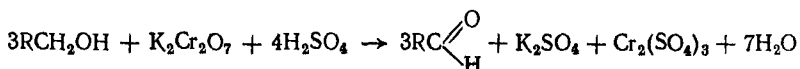
Третичные спирты взаимодействуют с этим реактивом с большой скоростью, давая нерастворимые галогеналкилы; первичные спирты реагируют только при продолжительном нагревании или стоянии, вторичные занимают промежуточное положение.

Опыты. Приготавливают раствор $1,6\text{ г ZnCl}_2$ в 1 мл HCl , охлаждают и делят на три части. К каждой части раствора добавляют по 3—4 капли соответственно первичного, вторичного или третичного спиртов, энергично встряхивают и оставляют в стакане с водой при $25\text{—}30^\circ\text{C}$. О начале реакции судят по помутнению раствора вследствие образования нерастворимого галогеналкила. Отмечают время помутнения раствора в каждой пробирке.

Различить третичные и вторичные спирты можно пробой с концентрированной HCl без ZnCl_2 . В этих условиях третичные спирты реагируют в течение 3—5 мин, вторичные — не реагируют.

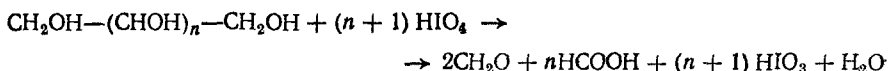
3. Окисление хромовой смесью Чтобы различить первичные и вторичные спирты, можно воспользоваться окислением хромовой смесью. Первичные спирты превращаются при этом в альдегиды, вторичные — в кетоны. Если полученный при этом дистиллят восстанавливает раствор Фелинга (см стр. 235), то карбонильное соединение представляет собой альдегид и спирт был первичный, если же дистиллят не вос-

становливают раствор Фелинга, то карбонильное соединение является кетоном и спирт был вторичным:



Опыты. В течение 5 мин кипятят с обратным холодильником 1 мл пропилового и изопропилового спирта с 10 мл раствора Бекмана (см. стр. 263). Реакционную смесь перегоняют, собирая несколько миллилитров дистиллята в приемник с раствором 2,4-динитрофенилгидразина (см. стр. 234). Выпадение осадка указывает на то, что окисление прошло и образовалось карбонильное соединение. Другую часть дистиллята собирают в приемник с раствором Фелинга. Выделение красного или желтого осадка закиси меди Cu_2O при нагревании свидетельствует о том, что образовавшееся карбонильное соединение является альдегидом.

4. Окисление иодной кислотой. Многоатомные спирты со смежными OH -группами и многие углеводы окисляются на холоду избытком иодной кислоты до формальдегида и муравьиной кислоты.



Образующийся муравьиный альдегид и муравьиная кислота могут быть обнаружены известными качественными пробами.

Опыты. 2—3 капли 5%-ного раствора периодата калия смешивают с 1 каплей 5%-ного раствора маннита. К смеси добавляют 1—2 капли 1 н. раствора H_2SO_4 и оставляют на 5 мин. Избыток иодной кислоты восстанавливают, добавляя 2—3 капли насыщенного раствора SO_2 , затем добавляют 1 каплю фуксинсернистой кислоты (см. стр. 236). Через некоторое время появляется красно-синяя окраска, что указывает на присутствие многоатомного спирта.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ФЕНОЛОВ

1. Реакция с FeCl_3 . Для большинства фенолов и енолов характерна интенсивная цветная реакция с хлорным железом, обусловленная образованием соединений ROFeCl_2 , дающих окрашенные ионы ROFe^{2+} . Обычно возникает фиолетовая или синяя окраска, но для некоторых замещенных фенолов она может быть красной или зеленой.

В опытах с енолами окраска оказывается более яркой, если вещество растворено не в воде, а в спирте или другом органическом растворителе. Цветная реакция фенолов менее отчетлива в спирте, чем в воде, особенно чувствительна в хлороформе.

Опыт 1. В пробирку помещают 2—3 кристаллика фенола и растворяют в 2—3 мл воды, затем добавляют 1—2 капли 3%-ного раствора

FeCl_3 . Появляется характерная фиолетовая окраска. Опыт повторяют с салициловой кислотой.

Опыт 2. В трех пробирках готовят по 2—3 мл разбавленных растворов пирокатехина, резорцина, гидрохинона и добавляют по 1—2 капли 3%-ного раствора FeCl_3 . Появляется соответственно зеленое, фиолетовое, желтое окрашивание.

Реакцию с гидрохиноном можно провести еще и так: приготовить в пробирке довольно концентрированный раствор гидрохинона в воде, нагреть его и к горячему раствору прибавить 2—3 капли 3%-ного раствора FeCl_3 . Смесь окрашивается при этом в красный цвет. Через некоторое время из охлажденного раствора выпадает хингидрон в виде длинных игл.

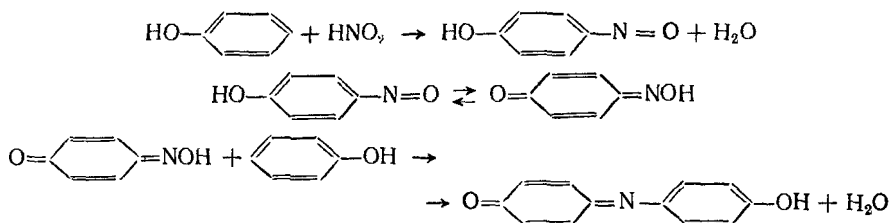
Опыт 3. В две пробирки кладут по несколько кристалликов: в одну α -нафтола, в другую β -нафтола, приливают по 1 мл спирта и 1 мл воды. К полученным растворам добавляют по 2—3 капли 3%-ного раствора FeCl_3 . α -Нафтол дает фиолетовое окрашивание, β -нафтол — зеленое.

Опыт 4. К 2—3 мл воды приливают 2 капли ацетоуксусного эфира, затем 2—3 капли 3%-ного раствора FeCl_3 . К окрашенному раствору приливают по каплям бромную воду до исчезновения окраски. Наблюдают, как через некоторое время окраска вновь появляется. Опыт проводят также с ацетилацетоном.

2. Реакция с бромной водой. Фенолы со свободными орто- и паразамещениями обесцвечивают бромную воду и образуют при этом продукты замещения, которые обычно выпадают в осадок.

Опыт. Приготавливают по 1 мл водных растворов фенола, α - и β -нафтола и к каждому раствору прибавляют постепенно по 1 мл бромной воды. Наблюдают происходящие изменения.

3. Реакция с HNO_3 . Большинство фенолов с незамещенным паразамещением дают с азотистой кислотой нитрозофенолы, которые в присутствии концентрированной H_2SO_4 легко конденсируются с избытком фенола, образуя продукты конденсации, растворимые в едком натре с ярко-зеленой или синей окраской:



Опыт. К 0,5 мл концентрированной H_2SO_4 добавляют 2—3 капли 10%-ного раствора фенола и затем 1 каплю 10%-ного раствора NaNO_2 . При встряхивании смесь окрашивается в фиолетово-синий цвет. Интенсивно окрашенную жидкость осторожно выливают в 5 мл воды. Образуется розово-красный раствор. 1 мл этого раствора подщелачивают 1 н. раствором NaOH ; розоватая окраска переходит в зеленую и си-

неватую. При подкислении жидкость вновь приобретает первоначальную окраску.

4. Реакция с диазосоединениями. Фенолы сочетаются с диазосоединениями, образуя окрашенные продукты. Обычно для качественной пробы применяется диазотированная сульфаниловая кислота.

Опыт. Несколько кристаллов фенола растворяют в 1,5 мл 15%-ного раствора едкого натра и наносят стеклянной палочкой несколько капель раствора на кусок фильтровальной бумаги. Рядом наносят несколько капель раствора *n*-диазобензолсульфокислоты так, чтобы образовавшиеся пятна соприкоснулись. По появлению окраски в месте соприкосновения растворов судят о наличии фенольной группы.

Для приготовления *n*-диазобензолсульфокислоты к раствору 0,1 г сульфаниловой кислоты в 5 мл воды прибавляют при встряхивании 0,5 мл 10%-ного раствора нитрита натрия.

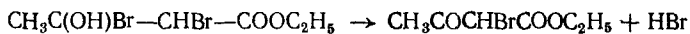
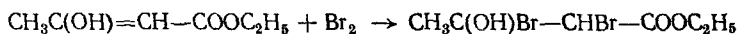
5. Реакция со щелочью (отличие фенолов от спиртов). Фенолы растворяются в разбавленном растворе едкого натра вследствие образования растворимых в воде фенолятов. Спирты со щелочью не реагируют, и поэтому не растворимые в воде спирты не растворяются и в щелочи.

Опыт. В пробирку помещают несколько кристалликов фенола и приливают постепенно при встряхивании 5%-ный раствор NaOH до полного исчезновения кристаллов. Одновременно в другую пробирку наливают 0,2—0,3 мл бутилового или амилового спирта и добавляют щелочь. Сравнивают полученные результаты.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ФЕНОЛОВ

1. Реакция с FeCl_3 . См. качественные реакции фенолов (стр. 223).

2. Реакция с бромом. Все енольные соединения быстро присоединяют бром с промежуточным образованием дибромпроизводных, которые отщепляют бромистый водород и переходят в α -бромкетоны. Такие α -бромкетоны окисляют иодистый водород. При этом образуются вновь енольные соединения и выделяется иод:



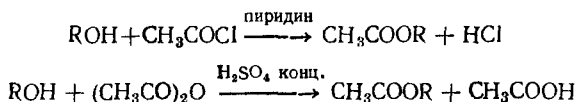
Таким образом, выделение иода указывает на наличие енола в исследуемой пробе.

Опыт. К капле ацетоуксусного эфира прибавляют по каплям насыщенную бромную воду до исчезающей желтой окраски. Избыток брома осторожно связывают муравьиной кислотой. Обесцвеченный раствор обрабатывают несколькими каплями 5%-ного раствора KI, после чего добавляют раствор крахмала.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ

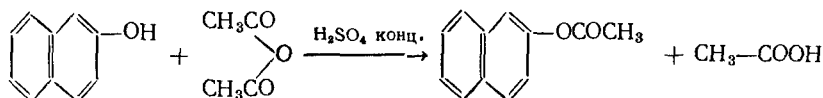
Для аналитических целей из производных спиртов и фенолов считаются наиболее пригодными сложные эфиры и арилуретаны (эфиры арилкарбаминовых кислот). Из сложных эфиров используются эфиры уксусной, бензойной *n*-нитробензойной, 3,5-динитробензойной, *n*-нитрофенилуксусной кислот, кислые эфиры фталевой или тетрахлорфталевой кислот и др.

Уксуснокислые эфиры получают, действуя на оксипроизводные уксусным ангидридом или хлористым ацетилом:



Ацетаты третичных спиртов таким путем получить трудно, так как при этом протекает реакция дегидратации или замещения гидроксила хлором. Ниже приводятся примеры получения ацетатов некоторых оксипроизводных.

Опыт 1. Получение ацетата β -нафтола.

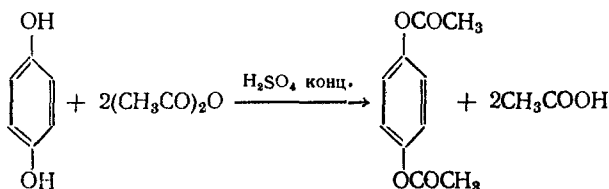


Смесь 0,5 г β -нафтола, 1 мл уксусного ангидрида и 1 капли концентрированной серной кислоты кипятят в пробирке с обратным холодильником 1—2 мин и затем выливают в 10 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат.

Перекристаллизацию проводят из водного этилового спирта. Часть осадка переносят в чистую сухую пробирку, соединенную с шариковым холодильником, наливают 2—3 мл спирта и растворяют осадок при нагревании на водяной бане. Полученный раствор фильтруют и добавляют по каплям дистиллированную воду до появления устойчивого помутнения. Раствор вновь нагревают до исчезновения помутнения и охлаждают, протирая стенки сосуда палочкой. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, сушат, определяют температуру плавления.

Ацетат β -нафтола имеет т. пл. 70° С.

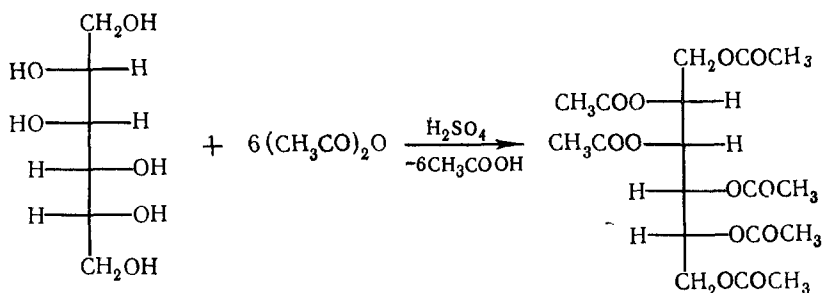
Опыт 2. Получение диацетата гидрохинона.



Смесь 0,5 г гидрохинона, 1,5 мл уксусного ангидрида и 1 капли концентрированной серной кислоты кипятят в пробирке с обратным холодильником 1—2 мин и затем выливают в 10 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из спирта. Для этого половину отжатого на фильтре осадка переносят в чистую сухую пробирку, соединенную с шариковым холодильником, наливают 2—3 мл этилового спирта и растворяют при нагревании на водяной бане. Полученный раствор фильтруют горячим. Кристаллы, выпавшие при охлаждении из раствора, отфильтровывают и сушат. Определяют температуру плавления.

Диацетат гидрохинона имеет т. пл. 123° С.

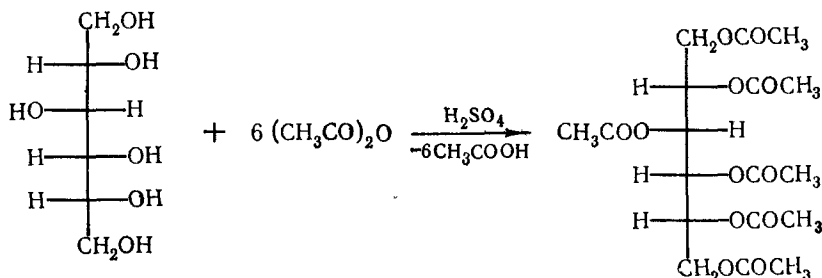
Опыт 3. Получение гексаацетата маннита.



В пробирке, соединенной с шариковым холодильником, смешивают 0,5 г маннита, 2 мл уксусного ангидрида и прибавляют 1 каплю концентрированной серной кислоты. Смесь кипятят (под тягой) 2—3 мин и выливают в 20 мл воды. После того как избыток уксусного ангидрида гидролизует, выделяются кристаллы гексаацетата маннита. Кристаллизацию можно ускорить, протирая по стенкам стаканчика стеклянной палочкой. Выпавший осадок отфильтровывают, отжимают на фильтре и перекристаллизовывают часть осадка из водного спирта, аналогично тому, как это описано при получении ацетата β-нафтола (см. стр. 226)

Гексаацетат маннита имеет т. пл. 120° С.

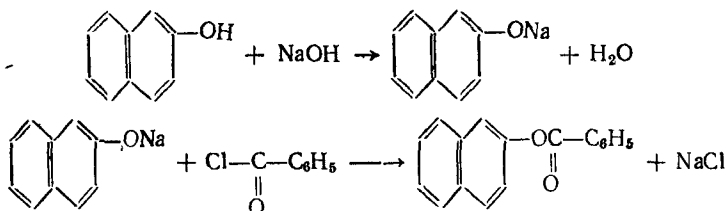
Гексаацетат сорбита получается аналогично. Т. пл. 99° С.



Ацататы имеют, однако, ограниченное применение, так как ацетаты низших спиртов и некоторых фенолов — жидкости.

Бензоаты имеют более высокие температуры плавления и поэтому во многих случаях предпочитают получать бензоаты, обычно с помощью хлористого бензоила.

Опыт 4. Получение бензоата β -нафтола.
(Реакцию ведут под тягой.)

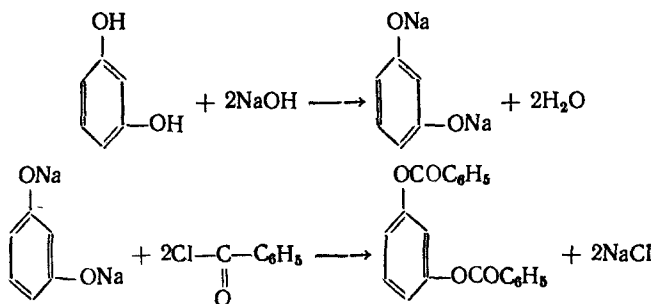


В пробирке растворяют 0,5 г β -нафтола в 3—4 мл 2 н. раствора едкого натра. К раствору приливают 0,5 мл хлористого бензоила и встряхивают пробирку, закрыв ее пробкой, 5—10 мин. Так как реакция сопровождается выделением тепла, пробку время от времени открывают и пробирку охлаждают водой. Если запах хлористого бензоила не исчезает, прибавляют при встряхивании еще некоторое количество 2 н. раствора едкого натра до полного исчезновения запаха хлористого бензоила.

Выпавший осадок отфильтровывают и промывают на фильтре 5%-ным раствором соды и водой. Перекристаллизовывают из спирта (см. получение диацетата гидрохинона, стр. 226).

Бензоат β -нафтола имеет т. пл. 107°C .

Опыт 5. Получение дибензоата резорцина.
(Реакцию ведут под тягой.)



0,4 г резорцина растворяют в 4,5 мл 2 н. раствора едкого натра. К полученному раствору приливают 1 мл хлористого бензоила и встряхивают реакционную смесь 5—10 мин, закрыв пробирку пробкой. Реакция сопровождается выделением тепла, поэтому пробирку иногда нужно открывать, а реакционную смесь охлаждать водой.

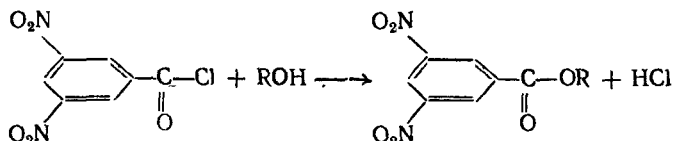
Если после 5—10-минутного встряхивания запах хлористого бензоила не исчезает, добавляют еще немного 2 н. раствора едкого натра

и продолжают встряхивание. Если продукт реакции выпадает в виде мелких комочков, часть жидкости сливают и осадок осторожно растирают палочкой, прибавив к реакционной смеси 1—2 мл 2 н. раствора едкого натра. Осадок отфильтровывают на микроворонке для отсасывания, промывают на фильтре 5%-ным раствором соды и водой. Перекристаллизовывают из спирта (см. стр. 227).

Электрофильные заместители затрудняют бензоилирование.

Для идентификации низших спиртов следует предпочесть *n*-нитробензоаты и 3,5-динитробензоаты, для приготовления которых используют соответствующие хлорангидриды. 3,5-Динитробензоаты образуются даже из третичных спиртов.

Опыт 6. Получение 3,5-динитробензоатов.

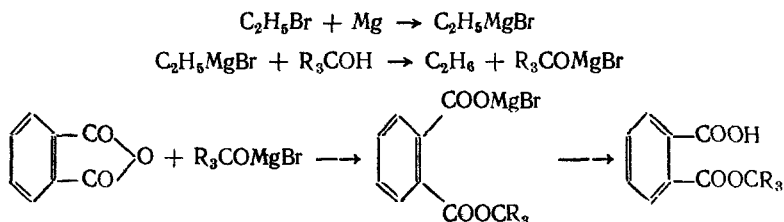


В пробирке смешивают около 0,5 г хлористого 3,5-динитробензоила с 2 мл спирта* и смесь осторожно кипятят 5—10 мин, присоединив к пробирке шариковый холодильник. Затем прибавляют 10 мл дистиллированной воды, встряхивают и смесь охлаждают в ледяной бане до тех пор, пока продукт реакции не затвердеет. Смесь фильтруют, осадок промывают на фильтре 10 мл 2%-ного раствора соды, отжимают и перекристаллизовывают из этилового спирта (см. стр. 227).

Литературные данные: температура плавления изопропилового эфира 3,5-динитробензойной кислоты 122° С, изобутилового эфира 3,5-динитробензойной кислоты 86° С, метилового эфира 3,5-динитробензойной кислоты 107° С, циклогексилового эфира 3,5-динитробензойной кислоты 112° С.

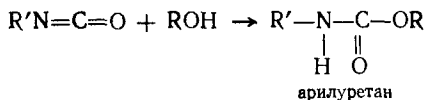
Если найденная температура плавления значительно отличается от приведенной в литературе, нужно провести еще одну перекристаллизацию.

Эфиры третичных спиртов можно получить, предварительно обработав спирт магнией органическими соединениями. Например:



* Рекомендуется получать 3,5-динитробензоаты метилового, изопропилового, изобутилового спиртов и циклогексанола.

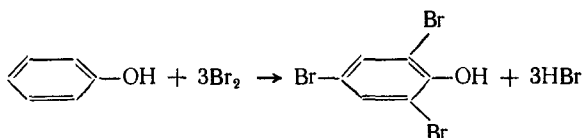
Арилуретаны готовят, действуя на спирты эфирами изоциановой кислоты $R'N=C=O$. Наиболее часто используются изоцианаты, где R' — соответственно C_6H_5 , α - $C_{10}H_7$, n - C_8H_{17} .



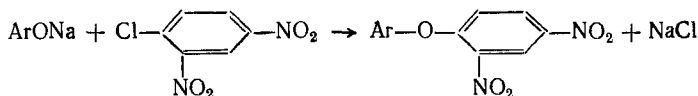
Уретаны третичных спиртов получают с большим трудом. Присутствие влаги в спирте сильно затрудняет получение уретанов, так как вода разлагает изоцианат.

Для идентификации фенолов можно использовать также бромпроизводные, арилоксиуксусные кислоты и 2,4-динитрофеноловые эфиры.

Бромпроизводные фенолы получают, приливая к щелочному раствору фенола раствор смеси бромиды и бромата калия с последующим подкислением:

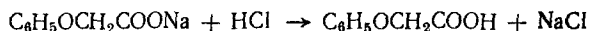
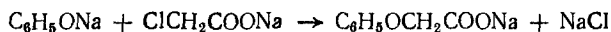


2,4-Динитрофеноловые эфиры фенолов синтезируют из натриевых фенолятов и 2,4-динитрохлорбензола:



Арилоксиуксусные кислоты образуются при действии фенолятов на монохлоруксусную кислоту.

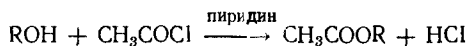
Опыт 7. Получение феноксиуксусной кислоты.



Помещают в пробирку 4 мл 10 н. раствора NaOH, добавляют 1 г фенола и затем 1,25 г монохлоруксусной кислоты; если не наступает полное растворение, добавляют 1—2 мл воды. К пробирке присоединяют обратный холодильник и нагревают 1 ч на водяной бане. Охлажденную смесь подкисляют разбавленной соляной кислотой до кислой реакции по конго и обрабатывают эфиром или этилацетатом (три раза по 5 мл). Соединенные вытяжки промывают 2—3 раза водой для удаления остатков соляной кислоты, затем встряхивают с 10 мл 2 н. раствора соды. При подкислении содовой вытяжки феноксиуксусная кислота выпадает в осадок. Если кислота не выделяется, вытяжку насыщают хлористым натрием. Полученную кислоту перекристаллизовывают из воды. Т. пл. 99° С.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИСОЕДИНЕНИЙ

1. Ацетилирование. Для количественного определения первичных и вторичных спиртов можно пользоваться методом ацетилирования с помощью раствора хлористого ацетила в толуоле:



Избыток хлористого ацетила разлагают водой:



Образовавшиеся кислоты оттитровывают по фенолфталеину. Определению мешают группы NH_2 , NH , SH и в некоторой мере CHO .

Методика определения. Приготавливают 1,5 М раствор хлористого ацетила в толуоле; в коническую колбу на 250 мл, охлаждаемую ледяной водой, помещают 10 мл этого раствора и добавляют 2 мл пиридина. Затем вносят навеску оксисоединения порядка 0,2 — 0,4 г (в ампуле) и нагревают колбу на водяной бане при 60°C 20 мин. Во время нагревания содержимое колбы периодически встряхивают. Для разложения избытка хлористого ацетила реакционную смесь охлаждают ледяной водой, прибавляют 25 мл воды и смесь хорошо встряхивают. Образовавшиеся кислоты оттитровывают 1 н. раствором NaOH по фенолфталеину.

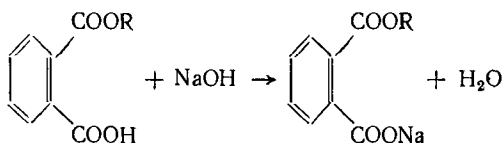
Параллельно ставят холостой опыт. Разность между количеством NaOH , израсходованным в холостом опыте и в опыте с оксисоединением, соответствует количеству оксисоединения.

Эквивалентный вес $\mathcal{E}$ оксисоединения находят из уравнения

$$\mathcal{E} = \frac{a \cdot 1000}{N(v_1 - v)},$$

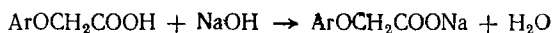
где a — навеска вещества, г; v_1 — количество раствора NaOH нормальности N , пошедшее на титрование в холостом опыте, мл; v — количество той же щелочи, израсходованной в опыте с оксисоединением, мл.

2. Использование производных оксисоединений, содержащих карбоксильную группу. Эквивалентный вес кислых эфиров фталевой кислоты можно определить, применяя ту же методику, что и при определении карбоновых кислот (см. стр. 242)



Эквивалентный вес оксисоединения равен эквивалентному весу кислого фталевого эфира минус 148 (молекулярный вес группировки $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})\text{COO}$).

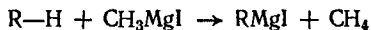
Аналогично можно использовать арилоксиуксусные кислоты:



Для установления эквивалентного веса фенола из полученного экви-

валентного веса арилукусной кислоты нужно вычесть 58 (молекулярный вес группировки CH_2COO).

3. Определение активных атомов водорода. Активные атомы водорода, входящие в состав групп COOH , OH , SH , NH_2 , NH и др., могут быть обнаружены по реакции с метилмагниййодидом:



Выделяющиеся пузырьки метана указывают на наличие в молекуле органического соединения активных атомов водорода. Этот метод был предложен Л. А. Чугаевым и разработан для количественного определения активных атомов водорода Ф. В. Цереветиновым в 1907 г.

Позже было предложено много вариантов методик количественного определения активных атомов водорода с сантиграммовыми и миллиграммовыми навесками. Наиболее простым и удобным является метод, разработанный в 1947—1949 гг. А. П. Терентьевым с сотрудниками.

Прибор для определения активных атомов водорода изображен на рис. 75. Реактор 1 — колбочка на 10 мл с боковым карманом — закрыт резиновой пробкой через отверстие которой проходит изогнутая

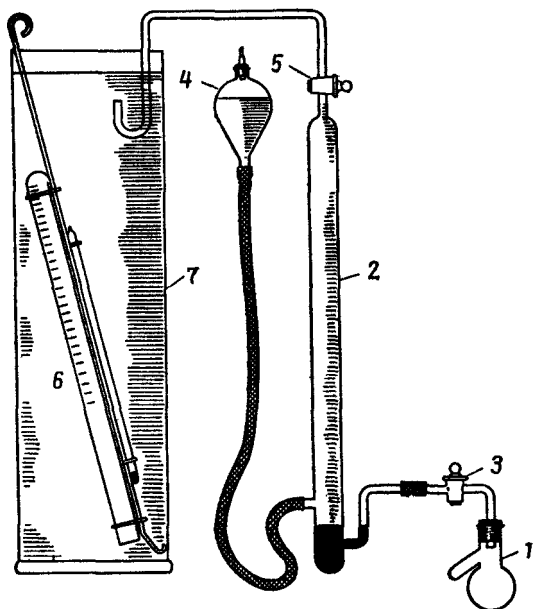


Рис. 75. Прибор для определения активного водорода:

1 — реактор; 2 — азотометр; 3, 5 — краны; 4 — уравнильный сосуд; 6 — эвдиометр; 7 — сосуд с водой

трубка, соединяющая колбу с азотометром 2. На трубке находится кран 3. Азотометр заполняют водно-спиртовой смесью (1:1, ее следует заменять после 4—5 определений). Уравнильный сосуд 4 помещают внизу на кольцо рядом с прибором. Кран азотометра 5 соединяют с изогнутой трубкой, конец которой находится под поверхностью прокипяченной воды, налитой в высокий цилиндр 7. В цилиндр помещен эвдиометр 6, прикрепленный к толстой проволоке, служащей рукояткой; к этой же проволоке удобно прикрепить термометр. Необходимо строго следить за полной герметичностью прибора, хорошо смазывать краны.

Методика определения. Перед началом работы проверяют прибор на герметичность. Тщательно высушенный реактор

взвешивают и вносят в боковой карман навеску вещества в 30—40 мг. Для внесения твердого вещества пользуются широкой изогнутой вороночкой, для внесения жидкого вещества — пипеткой. В реактор наливают 4—5 мл раствора метилмагнийодида с помощью изогнутой воронки так, чтобы реактив не попал в боковой карман. Реактор соединяют с азотометром. В начале реакции уравнильный сосуд 4 находится внизу.

Прежде чем приступить к работе, необходимо вытеснить воздух из реакционной колбы и соединительной трубки. Для этого колбу реактора слегка подогревают с помощью водяной бани и открывают кран 3. Постепенно повышают температуру колбы реактора, подливая в баню горячей воды. Пары эфира быстро вытесняют воздух из прибора и соединительной трубки. Часть паров эфира конденсируется в боковом кармане реактора, растворяя навеску.

Когда весь воздух будет вытеснен (объем воздуха в азотометре перестает увеличиваться), нагревание реактора прекращают и закрывают кран 3. Поднимая уравнильный сосуд, открывают кран 5 и вытесняют воздух, заполняя азотометр и изогнутую трубку водно-спиртовой смесью. Затем закрывают кран азотометра 5 и опускают уравнильный сосуд.

После того как прибор подготовлен, приступают к выполнению определения. Колбу реактора слегка нагревают, осторожно переводят часть эфирного раствора вещества из кармана в колбу, кран 3 слегка приоткрывают. Протекает энергичная реакция, сопровождающаяся выделением газа. Кран 3 открывают полностью. Для окончания реакции тщательно перемешивают и нагревают реактор горячей водой, вытесняя парами эфира оставшийся в реакторе и соединительной трубке метан в азотометр.

Когда пойдут пары чистого эфира (полное поглощение пузырьков газа в азотометре), прекращают нагревание, закрывают кран 3. Поднимают уравнильный сосуд и оставляют его в таком положении 5—10 мин. Затем, беря за проволоку, надевают эвдиометр, наполненный прокипяченной водой, на конец изогнутой трубки под поверхностью воды и, осторожно открывая кран 5, переводят метан в эвдиометр и через 10 мин производят отсчет объема газа, поднимая эвдиометр так, чтобы уровень жидкости в нем совпадал с уровнем жидкости в цилиндре. Одновременно отмечают температуру и давление. Приведение объема метана к нормальным условиям производят по формуле

$$V_0 = \frac{0,359 (P - W)}{(273 + t^{\circ})} V_t,$$

где V_0 — объем газа при 0°C и 760 мм рт. ст., см³; V_t — объем газа при $t^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении P , см³; W — упругость паров воды при данной температуре (см. стр. 283).

Процентное содержание активного водорода находят по следующей формуле:

$$\text{H, \%} = \frac{1,0078 \cdot 100V_0}{22,365a} = 4,506 \frac{V_0}{a},$$

где a — навеска, мг.

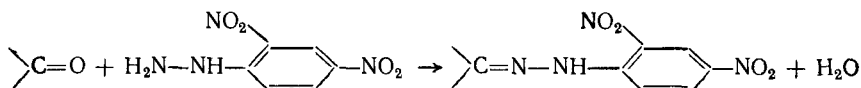
4. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Качественные реакции карбонильных соединений многочисленны и разнообразны, что объясняется склонностью карбонильных соединений вступать в различные реакции замещения и присоединения. Альдегиды и кетоны ведут себя в этих реакциях почти одинаково. В некоторых случаях существует, однако, различие в скорости протекания реакций, чем и пользуются для того, чтобы различить карбонильные соединения разных групп (например, альдегиды от кетонов, альдегиды жирного ряда от ароматических и т. д.). В качественном анализе используется также реакция окисления.

Получение производных и количественный анализ карбонильных соединений основаны, главным образом, на реакциях замещения и присоединения.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

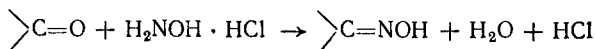
1 Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином. Карбонильные соединения можно обнаружить по реакциям с фенилгидразином и замещенными фенилгидразинами. Лучшие результаты дают и наиболее часто применяются 2,4-динитрофенилгидразин, *n*-нитрофенилгидразин и *n*-карбоксифенилгидразин:



Образующиеся в этой реакции замещенные фенилгидразоны плохо растворимы в воде и поэтому обнаружение карбонильных соединений можно проводить в разбавленных водных растворах.

Опыт. Наливают в три пробирки по 1 мл солянокислого раствора 2,4-динитрофенилгидразина и добавляют по 1—2 капли в первую — ацетона, во вторую — метилэтилкетона, в третью — формалина. Наблюдают выделение желтых осадков.

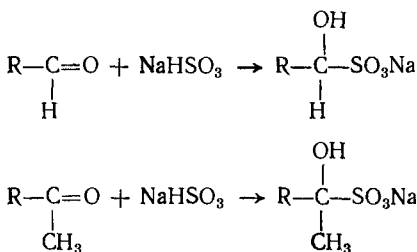
2. Реакция с солянокислым гидроксиламином. Соединения, содержащие карбонильную группу, при взаимодействии с солянокислым гидроксиламином выделяют свободную соляную кислоту:



Изменение pH среды можно обнаружить по изменению окраски индикатора, например метилового оранжевого.

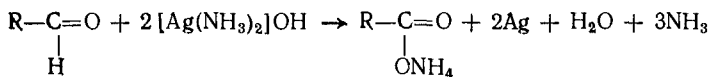
Опыт. В пробирку наливают 2 мл 2%-ного раствора солянокислого гидроксилamina, добавляют 1 мл ацетона, затем несколько капель метилового оранжевого. Сравнивают окраску раствора в пробирке с окраской метилового оранжевого в 2%-ном растворе солянокислого гидроксилamina. Опыт повторяют с метилэтилкетонам и бензальдегидом.

3. Реакция с бисульфитом натрия. Альдегиды и алифатические метилкетоны реагируют с бисульфитом натрия с образованием хорошо кристаллизующихся бисульфитных соединений, которые являются натриевыми солями α -оксисульфокислот:



О п ы т. В пробирку наливают 1 мл ацетона, прибавляют 1 мл насыщенного раствора бисульфита натрия и взбалтывают. Вскоре появляются бесцветные кристаллы бисульфитного производного. Опыт повторяют с бензальдегидом.

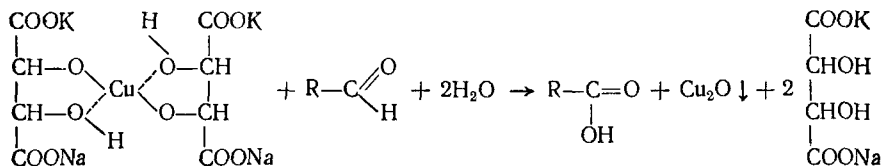
4. Реакция с $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$. Все альдегиды восстанавливают аммиачный раствор окиси серебра:



Выделяющееся металлическое серебро оседает на стенках пробирки в виде зеркала. Эту реакцию могут также давать некоторые ароматические амины, многоатомные фенолы и diketоны.

О п ы т. В тщательно вымытую пробирку с 5 мл реактива добавляют 5 капель формалина и смесь осторожно нагревают на водяной бане при 60—70° С. Выделяющееся металлическое серебро оседает на стенках пробирки в виде металлического зеркала.

5. Реакция с реактивом Фелинга. Альдегиды жирного ряда восстанавливают двухвалентную медь в одновалентную. В качестве реактива, содержащего ионы двухвалентной меди, применяется реактив Фелинга. Реактив Фелинга готовят перед употреблением, смешивая два раствора: раствор CuSO_4 и щелочной раствор сегнетовой соли (калиево-натриевой соли винной кислоты). При сливании растворов образуется гидроксид меди, которая с сегнетовой солью дает комплексное соединение типа гликолята меди:



Ароматические альдегиды эту реакцию не дают.

О п ы т. Приготавливают в пробирке реактив Фелинга, сливая по 1 мл исходных растворов, и прибавляют 2 мл 1%-ного раствора глю-

козы. Верхнюю часть содержимого пробирки нагревают в пламени горелки до начала кипения и наблюдают появление желтого или красного осадка закиси меди. Параллельно проводят реакцию с формалином и бензальдегидом, прибавляя к 2 мл реактива Фелинга (по отдельности) по 2—3 капли формалина и 1—2 капли бензальдегида. Наблюдают происходящие изменения.

6 Реакция с фуксинсернистой кислотой. Альдегиды дают цветную реакцию с раствором фуксинсернистой кислоты (реактив Шиффа). Бесцветный реактив, приготовленный из фуксина действием сернистого ангидрида, в присутствии альдегидов приобретает фиолетово-пурпурную окраску. Образующиеся окрашенные соединения обесцвечиваются при добавлении избытка минеральной кислоты, за исключением более устойчивого производного формальдегида.

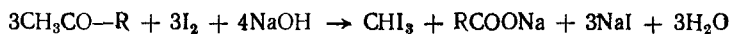
Некоторые кетоны и ненасыщенные соединения вызывают частичное восстановление первоначальной окраски фуксина. Поэтому возникновение слабой розовой окраски не считается положительной пробой. Некоторые ароматические альдегиды не дают положительной пробы.

О п ы т. В три пробирки наливают по 1 мл бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты и добавляют в одну из них несколько капель водного раствора формальдегида (формалина), в другую — бензальдегида, в третью пробирку — несколько капель ацетона. К реакционным смесям, содержащим альдегиды, прибавляют затем по 0,5 мл концентрированной HCl. Наблюдают происходящие изменения.

7. Реакция с нитропруссидом натрия. В присутствии альдегидов и кетонов нитропруссид натрия — пентацианонитрозоферроат натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ — окрашивается в красно-фиолетовый цвет, причем наиболее яркую окраску дают кетоны. Ароматические карбонильные соединения, в которых карбонильная группа связана с незамещенным ароматическим ядром, не дают этой реакции.

О п ы т. В три пробирки наливают по 1 мл воды и по 2—3 капли ацетона — в первую, метилэтилкетона — во вторую, ацетофенона — в третью, а затем добавляют по 1 мл 0,5%-ного раствора нитропруссид натрия в воде. После приливания нескольких капель 1 н. раствора NaOH смесь принимает красно-фиолетовую окраску, которая в случае ацетона и метилэтилкетона при стоянии переходит в желтую.

8. Иодоформная проба. Эту реакцию дают метилкетоны и вещества, способные при окислении образовывать ацетильную группу ($\text{CH}_3\text{CO}-$):



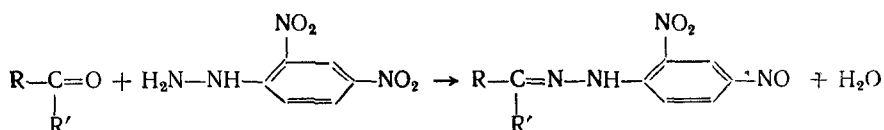
О п ы т. К 1 мл воды, содержащему 1 каплю ацетона, прибавляют сначала 2 капли концентрированного раствора I_2 в KI и затем по каплям 10%-ный раствор NaOH. Окраска иода исчезает и одновременно выделяется обильный осадок CHI_3 . Образование осадка на холоду характерно для ацетона, для других соединений требуется выдержка или нагревание реакционной смеси.

Для обнаружения карбонильных соединений весьма эффективен метод ИК-спектроскопии. По положению полосы поглощения группы ($1650-1820\text{ см}^{-1}$) можно сделать заключение о том, является соединение альдегидом или кетоном, относится к алифатическому или ароматическому ряду, сопряжена с кратной связью или изолирована карбонильная группа в непредельных карбонильных соединениях и т. п.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ

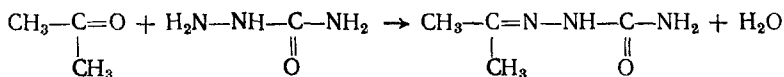
Для характеристики и идентификации карбонильных соединений наиболее часто применяются замещенные фенилгидразоны (особенно 2,4-динитрофенил- и *p*-нитрофенилгидразоны), семикарбазоны и оксимы. Специфическим реактивом на альдегиды является димедон (5,5-диметилциклогександион-1,3).

Опыт 1. Получение 2,4-динитрофенилгидразона в*.



К 0,5 мл карбонильного соединения (при получении 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида берут 5 мл профильтрованного формалина) прибавляют свежеприготовленный спирто-водный раствор 0,4 г 2,4-динитрофенилгидразина. Полученную смесь оставляют стоять при комнатной температуре. Обычно кристаллизация наступает через 5—10 мин. Осадок отфильтровывают на микроворонке, промывают 2 мл 20%-ного этилового спирта и водой и, если необходимо, перекристаллизовывают из спирта.

Опыт 2. Получение семикарбазона ацетона.

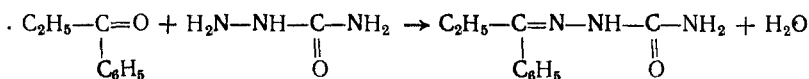
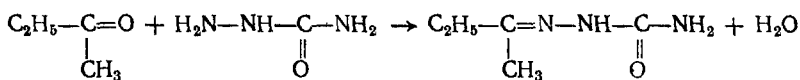


1 мл ацетона растворяют в 10 мл дистиллированной воды и добавляют 1 г солянокислого семикарбазида и 1,5 г уксуснокислого натрия. Смесь хорошо встряхивают, опускают пробирку в баню с горячей водой, чтобы все растворилось и быстро фильтруют горячий раствор с помощью «микроотсоса». Профильтрованный раствор охлаждают льдом или проточной водой и, протирая стеклянной палочкой стенки пробирки, вызывают кристаллизацию. Кристаллы семикарбазона отделяют фильтрованием и сушат. Определяют температуру плавления. Если необходимо, перекристаллизовывают семикарбазон из воды.

Семикарбазон ацетона имеет т. пл. 187°C .

Опыт 3. Получение семикарбазонов метилэтилкетона и этилфенилкетона.

* Этот опыт рекомендуется проводить для формальдегида, ацетона, метилэтилкетона или изомасляного альдегида.



Для нерастворимых в воде карбонильных соединений применяют следующую методику приготовления семикарбазонов.

К 1 мл карбонильного соединения прибавляют 4 мл свежеприготовленного раствора уксуснокислого семикарбазида. Обычно семикарбазон выделяется сразу. Если же осадок не выпадает, смесь нагревают 5 мин на кипящей водяной бане, после чего реакционный сосуд охлаждают водой и вызывают кристаллизацию потиранием стеклянной палочкой. Семикарбазон отфильтровывают, промывают на фильтре небольшим количеством воды, перекристаллизовывают (семикарбазон метилэтилкетона из воды, семикарбазон этилфенилкетона — из 20 %-ного этилового спирта), сушат и определяют температуру плавления.

Семикарбазон метилэтилкетона имеет т. пл. 146° С, семикарбазон этилфенилкетона — 174° С.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

1. Реакция с солянокислым гидроксиламином (см. стр. 234). Выделяющуюся соляную кислоту титруют раствором едкого натра. Иногда выделяющуюся кислоту связывают основанием, а затем титруют избыток основания кислотой. Если реакция протекает медленно, ее можно ускорить нагреванием или прибавлением щелочи*.

Методика определения. К навеске альдегида 0,2—0,3 г приливают 5 мл метилового спирта и 20—25 мл 0,5 н. раствора солянокислого гидроксиламина; раствор перемешивают и титруют выделившуюся соляную кислоту 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии метилового оранжевого до появления желтого окрашивания. Обычно титрование альдегидов длится 10—15 мин. Проводят два параллельных определения.

Из полученных данных рассчитывают эквивалентный вес альдегида:

$$\mathcal{E} = \frac{a \cdot 100}{vN},$$

где a — навеска вещества, г; v — количество раствора едкого натра, пошедшего на титрование, мл; N — нормальность раствора едкого натра.

2. Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином (см. стр. 234). В очень разбавленных растворах образование 2,4-динитрофенилгидразона может протекать количественно.

* В этом случае необходим параллельный контрольный опыт с теми же количествами реагентов без альдегида, так как гидроксиламин при нагревании в щелочном растворе разлагается.

Методика определения. В колбу с притертой пробкой наливают 50 мл насыщенного при 0° С раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 2 н. HCl и вносят (в ампуле) навеску карбонильного соединения порядка 0,05 г. Ампулу разбивают. Смесь оставляют в ледяной бане на 1 ч. Если карбонильное соединение легко летуче, нужно время от времени колбу сильно встряхивать. Образовавшийся осадок отфильтровывают во взвешенный стеклянный тигель для фильтрования или в тарированную стеклянную воронку. Осадок промывают 2 н. HCl, затем водой и высушивают в вакуум-экссикаторе или в термостате при 100° С. Проводят два параллельных определения.

Эквивалентный вес карбонильного соединения рассчитывают по формуле*

$$\mathcal{E} = \frac{180,1 a}{b - a},$$

где a — навеска вещества, г; b — количество образовавшегося 2,4-динитрофенилгидразона, г.

3. Реакция с бисульфитом натрия (см. стр. 235). Определение основано на том, что бисульфит натрия окисляется иодом, в то время как образующиеся из карбонильных соединений соли α -окисульфокислот иодом не окисляются



Избыточный бисульфит определяют, титруя реакционную смесь раствором иода. Параллельно определяют расход иода в холостом опыте.

5. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

В качественном и количественном анализе карбоновых кислот используют их кислотные свойства. Для получения производных важны реакции замещения водорода или гидроксила в группе —COOH.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

1. Реакция на лакмус. Карбоновые кислоты дают отчетливую реакцию на лакмус. Влажная синяя лакмусовая бумажка окрашивается в красный цвет. Эта реакция достаточно чувствительна, так что даже для плохо растворимых в воде кислот получают хорошие результаты. Применение универсальной индикаторной бумажки позволяет более точно определить изменение pH среды. Следует иметь в виду, что кислую реакцию на лакмус могут показывать и другие органические соединения, не содержащие карбоксильной группы, — сульфокислоты, тиофенолы, нитрофенолы, пиримидины и др.

2. Реакция с бикарбонатом натрия. Выделение двуокиси углерода при добавлении исследуемого вещества к водному раствору бикар-

* При образовании 2,4-динитрофенилгидразона по одной карбонильной группе молекулярный вес увеличивается на 180,1, т. е. из $\mathcal{E}$ г альдегида или кетона получается $\mathcal{E} + 180,1$ г 2,4-динитрофенилгидразона.

боната натрия может являться доказательством наличия карбоксильной группы. В этом случае, кроме карбоновых кислот, только сульфокислоты, ди- и тринитрофенолы, барбитуровая кислота и некоторые другие оксипиримидины дают положительную реакцию.

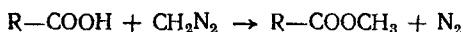
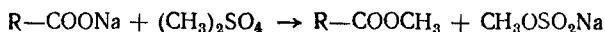
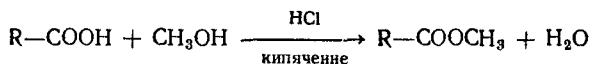
Опыт. В три пробирки наливают по 2—3 мл 5%-ного раствора соды и добавляют по 2 капли уксусной кислоты — в первую, муравьиной — во вторую, а в третью — 2—3 кристаллика щавелевой кислоты. Наблюдают выделение пузырьков двуокиси углерода.

3. Образование солей. Для обнаружения карбоновых кислот можно воспользоваться образованием серебряных, свинцовых, а иногда и бариевых солей, плохо растворимых в воде. Эти соли выпадают в осадок при добавлении к водным или спиртовым растворам натриевых солей карбоновых кислот растворов нитратов серебра или свинца, или хлорида бария. Если реакция проводится в спирте, то пробу можно разбавить водой для растворения выпадающих наряду с солями органических кислот минеральных солей

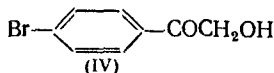
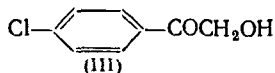
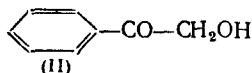
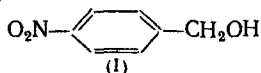
ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Для идентификации кислоты часто превращают в сложные эфиры. Однако сложные эфиры низших алифатических спиртов в большинстве случаев жидкотекучи и не представляют интереса для идентификации. Исключение составляют метиловые эфиры, которые во многих случаях являются твердыми веществами.

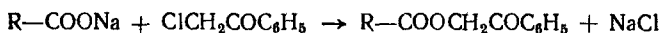
Метиловые эфиры можно получить по одной из следующих реакций:



Рекомендуется для идентификации кислот получать эфиры *n*-нитробензильного (I), фенацильного (II), *n*-хлор- и *n*-бромфенацильных спиртов (III, IV):



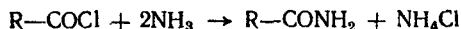
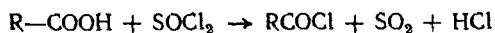
В этих случаях можно использовать и водные растворы кислот. Практически реакцию проводят, действуя на соли карбоновых кислот соответствующими галогенопроизводными, например



Удобными производными для идентификации кислот являются также амиды кислот. Амиды синтезируют не непосредственно из кислот, а через галогеноангидриды.

1. Получение амидов кислот*. (Работу ведут под тягой.)

* Рекомендуется получать амиды бензойной, фенилуксусной, ацетилсалициловой и фурфурлакриловой кислот

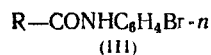
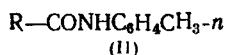
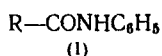


Методика определения. В пробирке, соединенной с обратным холодильником, смешивают 0,5 г кислоты с 1 мл хлористого тионила. Смесь кипятят до растворения всей кислоты на водяной бане при 90° С, а затем еще 20 мин на кипящей бане.

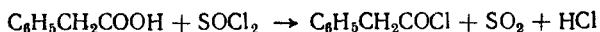
Полученный хлорангидрид охлаждают и прибавляют по каплям при непрерывном помешивании к 15 мл хорошо охлажденного водного раствора аммиака. При этом выделяется белый осадок амида. Осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, перекристаллизовывают из воды, сушат и определяют температуру плавления.

Температура плавления амида бензойной кислоты 128° С; фенилуксусной кислоты 154° С; ацетилсалициловой кислоты 138° С; фурфурилакриловой кислоты 168° С.

Некоторые кислоты ($C_1 - C_4$ и некоторые другие) образуют растворимые в воде амиды, поэтому для их характеристики лучше получать замещенные амиды: анилиды (I), *n*-толуидиды (II), *n*-броманилиды (III).



2. Получение анилида фенилуксусной кислоты. (Работу ведут под тягой.)



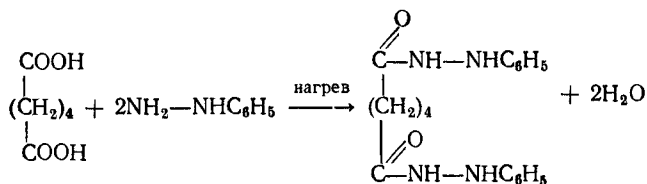
Методика определения. В пробирке, соединенной с обратным холодильником, нагревают 0,5 г фенилуксусной кислоты и 1 мл хлористого тионила 5 мин на водяной бане при температуре около 90° С, затем смесь нагревают на кипящей водяной бане еще 15 мин.

К 1 мл анилина, растворенного в 3 мл эфира, осторожно (под тягой) по каплям прибавляют полученный охлажденный хлорангидрид фенилуксусной кислоты. К образовавшейся смеси приливают 5 мл 1 н. HCl для удаления избытка анилина. Осадок, оставшийся после такой обработки, — часть анилида фенилуксусной кислоты, плохо растворимого в эфире. Осадок отделяют с помощью «микроотсоса», соединяют с эфирным раствором, отделенным от водного слоя, и промывают 2 мл воды. Избыток эфира удаляют, помещая пробирку на короткое время в горячую водяную баню (следить, чтобы поблизости не было огня!). По охлаждении оставшейся жидкости выпадает анилид фенилуксусной кислоты, который отделяют от раствора, перекристаллизовывают из водного этилового спирта, сушат и определяют температуру плавления.

Анилид фенилуксусной кислоты имеет т. пл. 117° С.

В ряде случаев удобно использовать в качестве производных фенилгидразиды кислот.

3. Получение бис-β-фенилгидразида адипиновой кислоты. При температуре кипения фенилгидразина (243° С) многие одно- и двухосновные кислоты жирного ряда образуют фенилгидразиды:

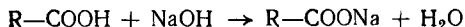


Методика определения. 0,5 г адипиновой кислоты помещают в пробирку и наливают 1 мл фенилгидразина. Смесь осторожно нагревают до слабого кипения и продолжают нагревание 5 мин. Образовавшийся раствор охлаждают, прибавляют 3 мл бензола и нагревают еще 15 мин, присоединив шариковый холодильник. Кристаллы, выделившиеся после охлаждения реакционной смеси, отделяют, промывают на фильтре эфиром или бензолом, отжимают и перекристаллизовывают из 50 %-ного этилового спирта или 50 %-ной уксусной кислоты. Сушат и определяют температуру плавления.

бис-β-Фенилгидразид адипиновой кислоты имеет т. пл. 206—207° С.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Эквивалентным весом карбоновой кислоты называют ту часть молекулярного веса, которая приходится на одну кислотную группу. Эту величину определяют обычно титрованием раствором едкого натра в присутствии индикатора или потенциометрически:



Прежде чем приступить к определению эквивалентного веса кислоты, необходимо установить растворимость кислоты в воде. Если кислота в воде растворима, проводят прямое титрование раствором едкого натра. Для определения эквивалентного веса кислоты, не растворимой в воде, навеску растворяют в избытке щелочи и оттитровывают избыток щелочи кислотой или же кислоту растворяют в этиловом спирте и титруют едким натром в присутствии фенолфталеина.

1. Методика определения растворимых в воде кислот. Навеску вещества 0,12—0,15 г растворяют в 15—20 мл воды, добавляют 2—3 капли фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором едкого натра. Определение повторяют дважды.

Эквивалентный вес кислоты определяют по формуле $\mathcal{E} = \frac{a \cdot 1000}{vN}$,

где a — навеска вещества, г; v — количество едкого натра, пошедшего на титрование, мл; N — нормальность раствора едкого натра.

Методика определения не растворимых в воде кислот. К навеске кислоты 0,12—0,15 г добавляют 20—25 мл 0,1 н. раствора едкого натра. Когда кислота полностью растворится, прибавляют 2—3 капли фенолфталеина и титруют 0,1 н. соляной кис-

лотой до исчезновения окраски индикатора. Определение повторяют дважды. Эквивалентный вес кислоты $\mathcal{E}$ определяют по формуле

$$\mathcal{E} = \frac{a \cdot 1000}{vN - v_1N_1},$$

где a — навеска вещества, г; v — количество раствора едкого натра, мл; N — нормальность раствора едкого натра; v_1 — количество соляной кислоты, мл; N_1 — нормальность соляной кислоты.

6. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

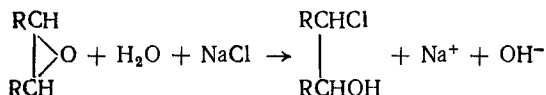
Характерная для простых эфиров связь C—O—C разрушается при нагревании простых эфиров с концентрированной HI . Эту реакцию применяют в анализе, улавливая продукты реакции и определяя их качественно и количественно. Используется также способность простых эфиров к образованию оксониевых соединений. В ароматических и жирноароматических эфирах используется реакционная способность ароматического кольца.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Простых качественных проб на связь C—O—C не имеется, и часто заключение о принадлежности вещества к классу простых эфиров делается на основании отрицательных проб на другие кислородсодержащие функциональные группы. Известны, однако, качественные реакции, которые позволяют отличить одни группы простых эфиров от других.

Так, простые алифатические эфиры R—O—R можно отличать от простых эфиров фенолов Ar—O—R по растворимости в холодной концентрированной серной или концентрированной соляной кислотах. Это связано со способностью простых алифатических эфиров образовывать с кислотами оксониевые соединения.

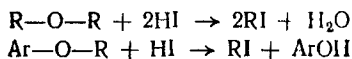
Циклические простые эфиры, особенно α -окиси, настолько легко реагируют с HCl , что при прибавлении их к водному раствору NaCl появляется щелочная реакция, которую можно обнаружить по фенолфталеину:



Если добавить к раствору α -окиси MgCl_2 или FeCl_3 , выпадает осадок гидроокиси металла.

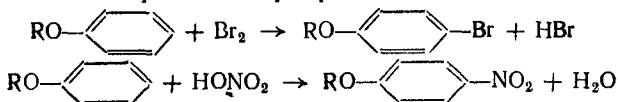
ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Простые эфиры разрушаются при нагревании с концентрированной HI ($d=1,70$):



Пары иодистого алкила поглощают эфирным раствором диметил-анилина; фенол в ряде случаев также может быть выделен и охарактеризован (см. стр. 226).

Для характеристики простых ароматических и жирноароматических эфиров применяются бром- и нитропроизводные:



Простые эфиры фенолов образуют с пикриновой кислотой молекулярные соединения с четкими температурами плавления.

Опыт. Получение пикрата метил-β-нафтилового эфира. Горячий раствор 0,5 г метил-β-нафтилового эфира в 2 мл хлороформа прибавляют к кипящему раствору 0,5 г пикриновой кислоты в 2 мл хлороформа. Смесь хорошо перемешивают и дают охладиться. При стоянии из раствора выпадает кристаллический пикрат. Осадок отделяют, осторожно сушат и по возможности быстро определяют температуру плавления, так как пикрат при хранении разлагается.

Температура плавления пикрата метил-β-нафтилового эфира 108° С.

Ацетали при обработке 2,4-динитрофенилгидразином или *n*-нитрофенилгидразином дают гидразоны соответствующих альдегидов.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Группы OCH_3 и OC_2H_5 определяются достаточно легко. Простой эфир разлагают концентрированной HI и образующийся CH_3I или $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ отгоняют из смеси и улавливают. Определяют количественно весовым или объемным методами.

Для высших эфиров образующиеся галогеноалкилы определяют другими методами, описанными в разделе галогенопроизводных.

Объемноаналитическое определение метоксильных групп (по Фибоку) (рис. 76). При действии кипящей иодистоводородной кислоты простые метиловые эфиры разлагаются, превращаясь в иодопроизводные:



Образовавшийся иодистый метил может быть удален из реакционной смеси и определен количественно двумя путями: весовым и объемным. Один из объ-

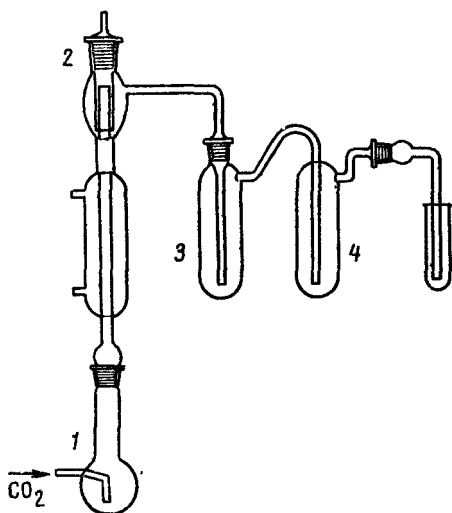
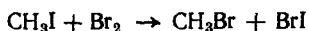


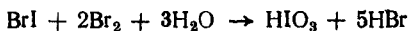
Рис. 76. Прибор для объемноаналитического определения метоксильных групп:

1 — реакционная колба; 2 — промывная склянка; 3, 4 — поглотительные сосуды

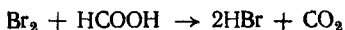
емных методов количественного определения основан на разложении иодистого метила бромом:



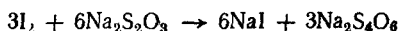
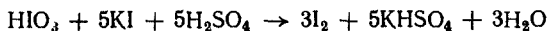
Избытком брома бромид окисляется в иодноватую кислоту:



Оставшийся бром восстанавливают муравьиной кислотой:



а выделяющийся после прибавления иодистого калия иод титруют гипосульфитом:



Это определение отличается большой точностью даже при очень малых количествах вещества, так как одна метоксильная группа в этих условиях выделяет шесть эквивалентов иода.

Аналогичным образом могут быть определены этоксильные группы.

Методика определения. Прежде чем приступать к работе, следует подготовить прибор. В промывной склянке 2 должно находиться небольшое количество взвеси красного фосфора в воде, служащей для очистки проходящего иодистого метила. В поглотительный сосуд 3 вливают из бюретки 10 мл 10%-ного раствора уксуснокислого натрия в уксусной кислоте, прибавляют 10—12 капель брома и хорошо перемешивают. Наклоняя сосуды, переливают около $\frac{1}{3}$ жидкости во второй поглотительный сосуд 4. Поглотительные сосуды присоединяют к прибору, предварительно смазав шлиф.

В стаканчик для взвешивания берут навеску испытуемого вещества (10—12 мг) и вместе со стаканчиком загружают в колбу 1 (стаканчик берут пинцетом). Затем в колбу наливают 3 мл иодистоводородной кислоты ($d=1,70$) и тотчас же присоединяют ее к прибору.

Так как определение идет в токе CO_2 , то необходимо отрегулировать ток двуокиси углерода, поступающей из аппарата Киппа, таким образом, чтобы через промывную склянку, помещенную между аппаратом Киппа и прибором и содержащую разбавленный раствор уксуснокислого свинца, проскакивали отдельные пузырьки через 1—2 сек. Когда ток CO_2 отрегулирован, газоотводную трубку колбы 1 соединяют с аппаратом Киппа, поглотительные сосуды загораживают куском листового асбеста (для защиты от нагревания) и включают плитку, соединенную с реостатом.

Первые пятнадцать минут нагревание ведут с выведенным реостатом, затем накал плитки уменьшают так, чтобы жидкость в колбочке все время кипела равномерно, но не перегревалась. Ток CO_2 регулируют винтовым зажимом таким образом, чтобы через каждый поглотительный сосуд одновременно проходило не более одного пузырька газа.

Нагревание ведут в течение часа. За это время проходит разложение эфира и весь иодистый метил перегоняется в поглотительные склянки 3 и 4.

После того как нагревание закончено, прибор разбирают следующим образом: снимают поглотительные сосуды, выключают нагрев и приоткрывают пробку промывной склянки. Ток CO_2 не отключают.

Содержимое поглотительных сосудов переносят в колбочку с притертой пробкой на 250 мл, многократно смывая их водой из промывалки. В эту колбу предварительно вносят 1,5 г чистого уксуснокислого натрия и растворяют его в небольшом количестве воды. Общий объем жидкости в колбе должен быть около 100—150 мл. Затем в колбу прибавляют 5—10 капель чистой муравьиной кислоты и смесь встряхивают. При правильном проведении работы желтая окраска брома исчезает уже через несколько секунд.

Если окраска брома не исчезает, нужно добавить еще немного уксуснокислого натрия. К обесцвеченному раствору прибавляют 5—7 мл 20 %-ной серной кислоты и 10 мл 10 %-ного раствора иодистого калия. Раствор оставляют в закрытой колбе 5 мин, после чего титруют раствором гипосульфита из микробюретки (сначала до слабо-желтого окрашивания, а затем, прибавив раствор крахмала, до обесцвечивания).

1 мл 0,1 н. раствора гипосульфита, затраченного на титрование, соответствует 0,517 мг OCH_3 (или, соответственно, 0,751 мг OC_2H_5).

Определив количество OCH_3 , рассчитывают процентное содержание метоксильных групп в веществе.

Определение повторяют дважды. Когда колба 1 охладится, в нее загружают вторую навеску и повторяют определение, используя иодистоводородную кислоту от первого опыта*.

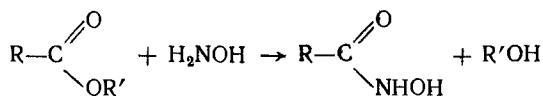
7. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

В анализе сложных эфиров $\text{R}-\text{COOR}'$ используется их способность к гидролизу и замещению алкоксильной группы другими остатками.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

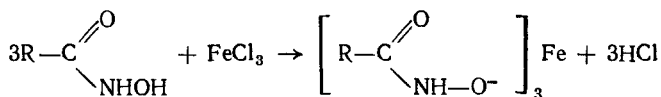
Большинство сложных эфиров обладает характерным запахом и не растворимо в воде. Однако эти признаки не могут служить критерием для отнесения веществ к классу сложных эфиров, так как известны вещества со сходным запахом, а неполные эфиры многоатомных спиртов обычно растворимы в воде.

При взаимодействии сложного эфира с гидроксиламином протекает образование гидроксамовой кислоты:



* При анализе этоксильных групп в холодильник должна подаваться теплая вода ($\sim 50^\circ \text{C}$) и продолжительность нагревания рекомендуется увеличить до полутора часов.

Гидроксамовые кислоты образуют с FeCl_3 интенсивно окрашенные соединения:



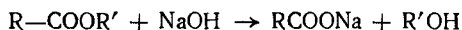
Применение этой качественной реакции ограничено, так как ее дают также галогенангидриды и ангидриды кислот и некоторые другие соединения.

Опыт. В пробирке нагревают 2—3 капли сложного эфира с 2 каплями насыщенного раствора солянокислого гидроксилamina в метиловом спирте и оставляют стоять на 1 мин. Затем добавляют 1 каплю насыщенного спиртового раствора едкого кали и осторожно нагревают до начала кипения. После охлаждения смесь подкисляют 3—5 каплями 1 н. соляной кислоты и добавляют 1 каплю 3%-ного раствора FeCl_3 . В зависимости от природы сложного эфира и его количества возникает розовая, красная или фиолетовая окраска.

Реакцию проводят с бутилацетатом, изобутилацетатом, изоамилацетатом.

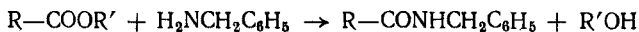
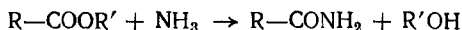
ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Для идентификации сложные эфиры подвергают гидролизу:

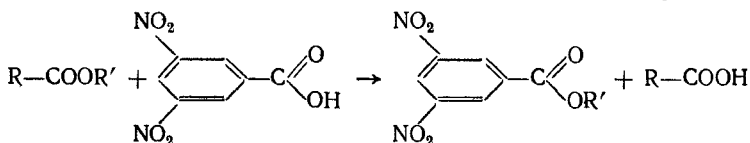


Особенно удобно вести реакцию в присутствии щелочи, так как в этом случае легко разделить продукты реакции — спирт отогнать, а кислоту выделить подкислением. Для спирта и кислоты получают соответствующие производные, как указано выше (см. стр. 226 и 240).

Производные кислот и спиртов, образующих сложный эфир, можно получить непосредственно из сложного эфира, не подвергая его предварительно гидролизу. Так, обрабатывая сложный эфир аммиаком или анилином, можно получить амиды или анилиды кислот. Лучшие результаты получаются при использовании бензиламина:

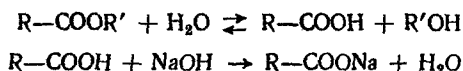


Аналогично можно получить производное спирта, например;



КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Обычным методом определения сложных эфиров является гидролиз (омыление). При проведении реакции в присутствии щелочи образуются соль соответствующей кислоты и спирт:



Учитывая, что при гидролизе на одну сложноэфирную группировку расходуется одна молекула щелочи, гидролиз сложного эфира можно использовать для определения эквивалентного веса сложного эфира.

Эквивалентным весом сложного эфира называется вес, приходящийся на одну сложноэфирную группировку.

Методика определения. 0,7—1,2 г вещества вносят в колбу, растворяют в 5 мл этилового спирта и приливают 12—15 мл 1 н. раствора едкого натра. Положив в колбу 2—3 капилляра, присоединяют обратный холодильник и помещают колбу в водяную баню, которую нагревают до кипения.

Кипячение продолжают 2 ч, после чего колбу охлаждают, отсоединяют от холодильника и оттитровывают щелочь, не вступившую в реакцию, 1 н. соляной кислотой. Титруют в присутствии фенолфталеина. Для уточнения расхода кислоты осторожно, по каплям, добавляют 1 н. раствор едкого натра до появления розовой окраски.

Эквивалентный вес сложного эфира $\mathcal{E}$ находят по формуле

$$\mathcal{E} = \frac{a \cdot 1000}{vN - v_1N_1}$$

где a — навеска вещества, г; v — количество израсходованного едкого натра нормальности N , мл; v_1 — количество израсходованного раствора соляной кислоты нормальности N_1 , мл.

Опыт повторяют, нагревая реакционную смесь 2,5 ч. Если результат определения совпадает с первым опытом, можно считать определение законченным. Если же во втором опыте эквивалентный вес будет ниже, чем в первом, опыт следует повторить, увеличивая продолжительность кипячения с обратным холодильником до трех часов.

Результат можно считать надежным, если в двух опытах с разным временем омыления найден одинаковый эквивалентный вес (с точностью до 4—5 единиц).

8. АМИНЫ

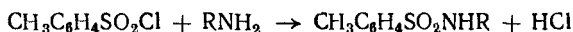
Качественное и количественное определение аминов базируется главным образом на их основности, а также на подвижности атомов водорода, связанных с азотом. Для аминов ароматического ряда используется также реакционная способность атомов водорода ароматического ядра, находящихся в пара-положении.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

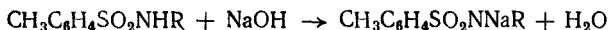
Если азотсодержащее вещество значительно лучше растворимо в соляной кислоте, чем в воде, или содержит ион Hal^- или другой анион, то это может быть амин или соль амина. Дальнейшие уточнения ведутся с помощью следующих реакций.

Эфирный слой приобретает изумрудно-зеленую окраску *p*-нитрозодиметиланилина.

2. Реакция с *p*-толуолсульфохлоридом. Первичные, вторичные и третичные амины можно различить также по реакции с *p*-толуолсульфохлоридом. Первичные амины, как жирные, так и ароматические, реагируют, образуя замещенные *p*-толуолсульфамиды:



Такие амиды растворимы в избытке едкого натра:



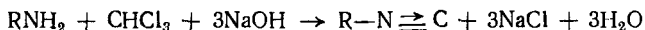
Вторичные амины реагируют по той же схеме, но образующиеся в этом случае амиды $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NR}_2$ не растворяются в растворах NaOH.

Третичные амины и соли четвертичных аммониевых оснований не реагируют с *p*-толуолсульфохлоридом.

3. Реакция с хингидроном. Амины дают многочисленные цветные реакции, которые не являются вполне надежными методами классификации амидов, но могут с успехом применяться как ориентировочные. Одной из таких реакций является реакция с хингидроном. Окраска полученной реакционной смеси зависит от характера амина. Первичные амины дают пурпурную окраску, вторичные — красную, третичные — оранжево-желтую.

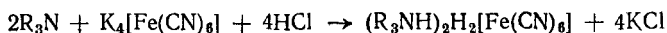
Опыт. К 0,5 мл 5%-ного раствора амина или его соли в 50%-ном спирте добавляют 1 мл 2,5%-ного раствора хингидрона в метиловом спирте. Через 1—2 мин разбавляют смесь 2 мл 50%-ного спирта. Наблюдают происходящие изменения. В случае применения солей аминов окраска появляется после подщелачивания 1—2 каплями 0,1 н. раствора щелочи. Опыт проводят с солянокислым метиламином, солянокислым диметиламином, пиридином.

4. Изонитрильная проба. Изонитрильную пробу дают только первичные амины:



Появление характерного неприятного запаха свидетельствует об образовании изонитрила. Изонитрилы разрушаются концентрированной HCl.

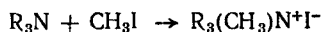
5. Реакция с кислым ферроцианидом калия. Для третичных аминов всех типов характерна реакция с комплексными ионами, в частности с кислым ферроцианидом калия:



Кислый ферроцианид алкил- или ариламмония выпадает в осадок.

Опыт. К 2 каплям пиридина (хинолина, диметиланилина) приливают 2 мл воды и взбалтывают. Эту смесь добавляют к 1—2 мл концентрированного раствора железистосинеродистого калия. При подкислении соляной кислотой выпадает осадок кислого ферроцианида ариламмония.

6. Реакция с иодистым метилом. Третичные амины дают с иодистым метилом легко кристаллизующиеся соли четвертичных аммониевых оснований:

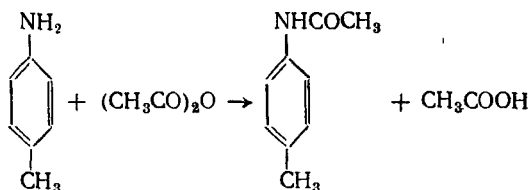


ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Для характеристики аминов всех типов пригодны их соли с минеральными и органическими кислотами. Для некоторых аминов можно получить хлориды (их получают, пропуская ток сухого HCl в эфирный раствор амина). Большее значение в анализе аминов имеют пикраты, а также 2,4- и 3,5-динитробензоаты. Для характеристики третичных аминов имеют значение также иодметилаты — соли четвертичных аммониевых оснований (см. выше).

Удобными производными первичных и вторичных аминов являются амиды (ацильные производные). Чаще других применяют ацетильные и бензоильные производные, причем ацетильные производные обычно используются для характеристики ароматических аминов. Их получают, действуя на амины уксусным ангидридом;

1. Получение *n*-ацетотолуида.



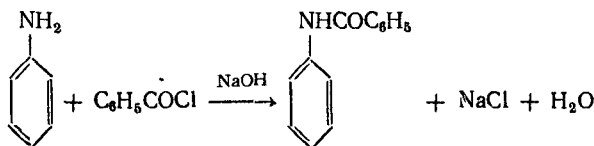
В пробирке, соединенной с обратным холодильником, растворяют 1 г *n*-толуидина в 3 мл безводного бензола и через холодильник с помощью пипетки прибавляют по каплям 1 мл уксусного ангидрида. Реакционная смесь при этом разогревается. После прибавления всего уксусного ангидрида реакционной смеси дают охладиться, выделившиеся кристаллы отфильтровывают на «микроотсосе», промывают бензолом (два раза по 2 мл) и сушат. *n*-Ацетотолуидид перекристаллизовывают из спирта и определяют температуру плавления.

n-Ацетотолуидид имеет т. пл. $147^\circ C$.

Ацетилированию способствует прибавление 1—2 капель концентрированной соляной кислоты.

Бензоильные производные образуются при обработке аминов хлористым бензоилом.

2. Получение бензанилида. (Работу ведут под тягой.)

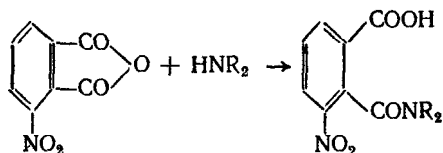


В пробирку наливают 2—3 мл воды, добавляют 1 мл анилина и встряхивают, затем приливают 1 мл хлористого бензоила и 3—4 мл 2 н.

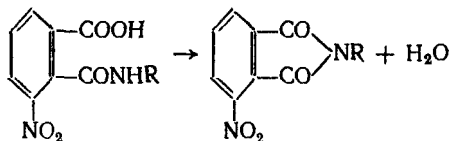
раствора едкого натра. Пробирку встряхивают до исчезновения запаха хлористого бензоила. Бензанилид отфильтровывают на «микроотсосе», промывают водой (дважды по 2 мл), отжимают, затем перекристаллизовывают из спирта, сушат и определяют температуру плавления.

Бензанилид имеет т. пл. 163° С.

В качестве реагента на амины представляет интерес ангидрид 3-нитрофталевой кислоты. Этот реактив удобен тем, что дает с первичными и вторичными аминами легко кристаллизирующиеся производные и позволяет различить первичные, вторичные и третичные амины. Третичные амины с 3-нитрофталевым ангидридом не реагируют, вторичные образуют нитрофталаминовые кислоты, растворимые в бикарбонате натрия:

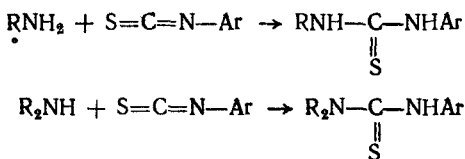


Имиды, возникающие в реакции с первичными аминами, в бикарбонате не растворимы:

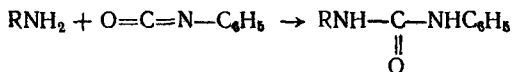


3. Получение из аминов производных N-фенилтиомочевины.

Большое значение для анализа и идентификации первичных и вторичных аминов имеют также производные мочевины и тиомочевины:



Производные мочевины получаются при действии арилизоцианатов, например,



В этом случае, как и при получении уретанов (стр. 230), важно, чтобы вещество было сухим, иначе образуется примесь фенил- и дифенилмочевины.

Лучше применять фенил-и нафтилизотиоцианаты. Реакция с изотиоцианатами удобна тем, что ее можно проводить с разбавленными водными растворами аминов.

0,5 г фенилизотиоцианата и 0,5 г амина (анилина, *n*-толуидина, *o*-толуидина, α -нафтиламина, β -нафтиламина) смешивают в пробирке и встряхивают 2 мин. Если реакция не наступает, смесь нагревают

2—3 мин. Выделившийся после охлаждения продукт реакции — замещенную тиомочевину — растворяют в 2—4 мл горячего 50%-ного этилового спирта. Осадок, выпавший при охлаждении, отфильтровывают, промывают охлажденным 50%-ным спиртом (два раза по 2 мл) и, если нужно, перекристаллизовывают из 50%-ного этилового спирта. Определяют температуру плавления.

Температура плавления N,N'-дифенилтиомочевины — 154° С, N-фенил-N'-п-толилтиомочевины — 141° С, N-фенил-N'-о-толилтиомочевины — 136° С, N-фенил-N'-α-нафтилтиомочевины — 165° С, N-фенил-N'-β-нафтилтиомочевины — 129° С.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Амины, у которых $pK_{осн}$ не выше 9—11, можно титровать в водном растворе соляной кислотой в присутствии индикаторов, либо потенциометрически.

Навеску амина 0,1—0,2 г растворяют в 15—20 мл воды и титруют по метиловому оранжевому 0,1 н. соляной кислотой.

Эквивалентный вес амина определяют по формуле

$$\mathcal{E} = \frac{a \cdot 1000}{vN},$$

где a — навеска амина, г; v — количество израсходованной HCl, мл; N — нормальность HCl.

Для нерастворимых в воде соединений определение проводят в водном спирте или в водном ацетоне.

Соли большинства аминов в водных растворах можно титровать, как кислоты, едким натром по фенолфталеину. Если в водном растворе не удастся установить конец титрования, определение проводят в 50—70%-ном спирте.

В первичных алифатических аминах, а также аминокислотах, полипептидах и белках, имеющих первичные аминогруппы, определение последних проводят по методу Ван-Слайка (используется реакция с азотистой кислотой).

Первичные ароматические амины определяют диазотированием. Амин, растворенный в соляной кислоте, диазотируют 0,1 н. раствором нитрита натрия, определяя конец титрования по иодкрахмальной бумажке.

Навеску амина 0,2—0,3 г растворяют в 2 мл концентрированной соляной кислоты. Разбавляют льдом и водой до 60—80 мл и титруют при 0° С 0,1 н. раствором нитрита натрия. Конец диазотирования определяют по иодкрахмальной бумажке (наносят капли стеклянной палочкой на иодкрахмальную бумажку, предварительно смоченную водой). В момент окончания титрования на иодкрахмальной бумажке появляется темное пятно.

Эквивалентный вес первичного амина определяют по формуле

$$\mathcal{E} = \frac{a \cdot 1000}{vN},$$

где a — навеска амина, г; v — количество 0,1 н. раствора нитрита натрия, мл; N — нормальность раствора нитрита натрия.

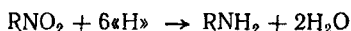
Диазотирование аминов ускоряется прибавлением КВг. При анализе таких аминов, как анилин, толуидин, анизидин и т. п., рекомендуется прибавить 0,3—0,4 г бромистого калия.

9. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

В качественном и количественном анализе нитросоединений одной из важнейших реакций является восстановление в амины. Эту реакцию дают все нитросоединения. Первичные и вторичные нитросоединения жирного ряда обладают также свойствами C—H-кислот. Третичные нитросоединения жирного ряда и ароматические нитросоединения этих реакций не дают.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

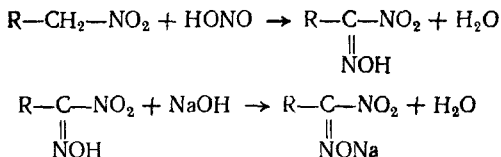
1. Восстановление нитросоединений. Все нитросоединения восстанавливаются в первичные амины. Если образующийся амин летуч, его можно обнаружить по изменению окраски индикаторной бумаги:



Опыт (под тягой!). Несколько капель нитрометана растворяют в 1—2 мл 30%-ного раствора едкого натра, вносят небольшой кусочек цинка и смесь нагревают. Отмечают появление характерного запаха метиламина и посинение поднесенной к отверстию пробирки влажной красной лакмусовой бумаги.

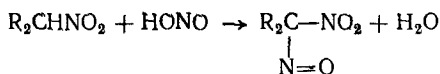
2. Реакция с азотистой кислотой. Характерной качественной реакцией на первичные и вторичные нитросоединения является реакция с азотистой кислотой.

Первичные нитросоединения образуют с азотистой кислотой нитроловые кислоты, щелочные соли которых окрашены в оранжево-желтый цвет:



Опыт. Несколько капель нитрометана смешивают с 1,5 мл 1 н раствора едкого натра. Полученную прозрачную жидкость охлаждают в воде и прибавляют 0,5—1 мл 10%-ного раствора нитрита натрия и затем 5%-ную серную кислоту, по каплям, до появления оранжево-красного окрашивания и последующего его исчезновения. Добавление щелочи снова вызывает окрашивание.

Вторичные нитросоединения с азотистой кислотой дают так называемые псевдонитролы, которые в расплавах и в растворах органических растворителей имеют бирюзовую окраску.

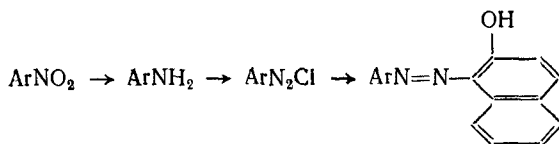


Опыт. К 0,5 мл 2-нитропропана добавляют 3 мл 2,5%-ного спирто-водного раствора едкого кали и 0,5 г нитрита натрия, после чего осторожно приливают 20%-ную серную кислоту до появления бирюзового окрашивания.

Для третичных алифатических нитросоединений специфических реакций обнаружения не имеется.

3. Обнаружение ароматических нитросоединений. Ароматические нитросоединения обычно окрашены в бледно-желтый цвет. При наличии других заместителей интенсивность и глубина окраски часто усиливается.

Для обнаружения ароматических нитросоединений их восстанавливают в первичные амины, последние диазотируют и сочетают с β-нафтолом:



Эта реакция, однако, не является специфической, так как амины образуются при восстановлении не только нитросоединений, но и нитрозо-, азоокси- и гидразосоединений. Для того чтобы сделать окончательный вывод о наличии в соединении нитрогруппы, нужно провести количественное определение.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Нитросоединения восстанавливают в амины, которые затем переводят в соответствующие производные (см. стр. 251).

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Одним из методов количественного анализа нитросоединений является определение содержания азота в веществе методом Кьельдаля.

Нитросоединения можно также определять количественно, восстанавливая их треххлористым титаном или двуххлористым оловом.

В последнее время в количественном анализе нитросоединений (особенно в ароматическом ряду) все большее значение приобретает метод полярографического восстановления.

10. НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯ

Нитрозогруппа NO может быть связана с углеродом или азотом, и поэтому различают С-нитроzosоединения и N-нитроzosоединения.

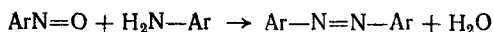
N-Нитроzosоединения легко гидролизуются. С-Нитроzosоединения устойчивы к гидролизу. С-Нитроzosоединения легче восстанавливаются, чем N-нитроzosоединения.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

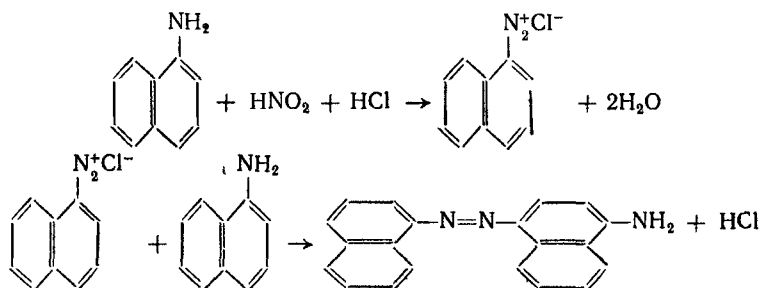
1. Реакция с HI. С-Нитрозосоединения можно отличить от N-нитрозосоединений по их отношению к подкисленному раствору иодистого калия: С-нитрозосоединения окисляют иодистоводородную кислоту, N-нитрозосоединения с иодистоводородной кислотой не реагируют.

Опыт. В две пробирки наливают по 1 мл 10%-ного раствора иодистого калия и добавляют 5—7 капель концентрированной соляной кислоты. В одну пробирку вносят несколько кристаллов С-нитрозосоединения (*n*-нитрозофенола), а в другую — несколько кристаллов N-нитрозосоединения (нитрозодифениламина). В пробирке с С-нитрозосоединением реакционная смесь становится желтой, а затем красно-бурой вследствие выделения иода. Реакционная смесь с N-нитрозосоединением не окрашивается.

2. Реакция с первичными ароматическими аминами. С-Нитрозосоединения конденсируются с первичными ароматическими аминами, образуя окрашенные азосоединения:



3. Гидролиз N-нитрозосоединений. Чистоароматические и жирноароматические N-нитрозосоединения (нитрозамины) легко гидролизуются спиртовыми растворами HCl, образуя вторичный амин и азотистую кислоту. Если гидролиз вести в присутствии α -нафтиламина, то последний диазотируется образующейся азотистой кислотой, а диазосоединение вступает в реакцию азосочетания с избыточным α -нафтиламином. Образуется азокраситель:



Опыт. В чистую пробирку помещают 2—3 крупинки N-нитрозодифениламина и растворяют его в 1 мл 96%-ного спирта. К полученному раствору добавляют 2 мл подкисленного раствора α -нафтиламина в спирте. Реакционная смесь окрашивается в розовый цвет; постепенно окраска становится пурпурной.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ

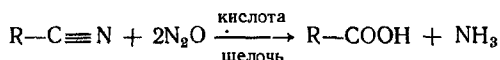
С-Нитрозо- и N-нитрозосоединения не образуют подходящих для анализа и идентификации производных. Поэтому их восстанавливают и исследуют продукты восстановления. С-Нитрозосоединения при восстановлении переходят в амины, N-нитрозосоединения дают гидразины.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

В количественном функциональном анализе нитрозосоединений наиболее часто применяется титрование треххлористым титаном. На 1 моль вещества расходуется 4 эквивалента TiCl_3 .

11. НИТРИЛЫ

В анализе нитрилов RCN , AgCN используется их способность гидролизаться и восстанавливаться. Для обнаружения CN -группы проводят гидролиз:

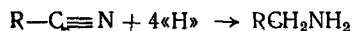


Иногда удобно гидролиз нитрила прервать на стадии амида, если амид плохо растворим в воде и в спирте. В этом случае реакцию ведут с 2 н. NaOH в присутствии перекиси водорода:



Нитрилы удобнее всего характеризовать по кислотам, которые получают при их гидролизе. Кислоту выделяют из гидролизата перегонкой с паром или экстракцией и превращают в одно из производных — сложный эфир или амид (см. стр. 240).

Для идентификации можно также провести восстановление нитрила и затем охарактеризовать образовавшийся амин (см. стр. 251):



При количественном анализе нитрилов определяется содержание азота методом Кьельдаля.

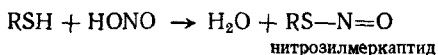
12. ТИОЛЫ (ТИОСПИРТЫ, ТИОФЕНОЛЫ)

Наиболее важными свойствами тиолов, используемыми в анализе, являются способность к замещению атома водорода в группе SH и способность к окислению.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Вещества, содержащие группу SH , обладают сильным неприятным запахом, ослабевающим с увеличением числа атомов углерода в молекуле.

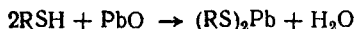
1. Реакция с HNO_2 . Вещества, содержащие группу SH , при действии азотистой кислоты дают цветную реакцию:



Кроме тиолов, эту реакцию дают также тиокислоты RCOSH . Если R — первичный или вторичный алкил, возникает красная окраска,

если R — третичный алкил или арил — окраска вначале зеленая, а затем красная.

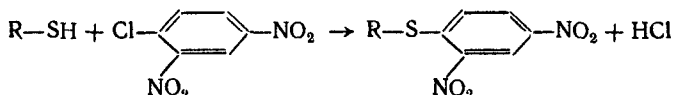
2. Образование меркаптидов. Характерной качественной реакцией тиолов является также образование осадков меркаптидов тяжелых металлов (Pb, Cu, Hg). Например,



Меркаптиды свинца и меди окрашены.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ

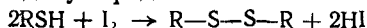
Для идентификации тиоспирты и тиофенолы переводят в тиоэфиры, действуя 2,4-динитрохлорбензолом:



Динитротииоэфиры — твердые вещества с четкими температурами плавления. При окислении тиоэфиры переходят в сульфоны, которые также можно использовать для анализа.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Вещества, содержащие свободную SH-группу, окисляются иодом в соответствующие дисульфиды:

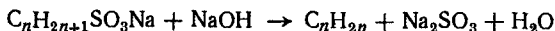


13. СУЛЬФОКИСЛОТЫ

Сульфокислоты ($\text{R-SO}_3\text{H}$, $\text{Ar-SO}_3\text{H}$) являются сильными кислотами. В большинстве случаев хорошо растворимы в воде.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

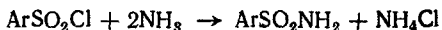
Сплавление с NaOH. Продукты реакции неодинаковы для сульфокислот ароматического и жирного ряда:



Охлажденный сплав подкисляют. Выделение сернистого газа указывает на присутствие в анализируемом соединении сульфогруппы. В случае сульфокислот ароматического ряда подкисленный плав должен дать качественную реакцию на фенол.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Сульфокислоты гигроскопичны и не имеют четких температур плавления. Для идентификации их часто переводят в сульфамиды



Сульфамиды получают так же, как амиды карбоновых кислот (см. стр. 240). Для получения сульфохлорида берут избыток пятихлористого фосфора, так как сульфокислоты часто кристаллизуются с водой.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Сульфокислоты — сильные кислоты и могут быть оттитрованы щелочью по фенолфталеину (см. стр. 242). Следует учитывать, что в сульфокислотах обычно содержится кристаллизационная вода.

14. АНАЛИЗ НЕИЗВЕСТНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

Во многих случаях выбранный ход синтеза, характер реагентов, условия реакции позволяют сделать предположение о строении образовавшихся веществ, и это существенно облегчает и упрощает доказательство строения и идентификацию. Однако из природных смесей и из продуктов синтеза могут быть выделены вещества, отличающиеся от ожидаемых, и их строение может быть определено только с помощью систематического хода анализа.

Каждый химик-органик должен знать полный систематический ход анализа, хотя в практической деятельности не всегда используют всю схему целиком.

Анализ неизвестного органического соединения должен выполняться в определенной последовательности, причем в процессе работы следует вести подробный дневник.

Прежде чем приступить к анализу, необходимо убедиться, является ли исследуемый образец чистым веществом. С этой целью для твердых веществ определяют температуру плавления, а для жидкостей — температуру кипения. Если вещества окажутся загрязненными (плавятся в интервале более 2° или кипят в интервале более 5°), их нужно очистить — перегнать или перекристаллизовать, подобрав подходящий растворитель.

I. Выполнение анализа начинается с предварительного исследования, которое включает характеристику внешнего вида вещества, агрегатного состояния, цвета (и изменения окраски, которое может произойти при определении температуры плавления), запаха и пробу на прокаливание.

Проведение пробы на прокаливание (проводить под тягой!). Около 0,1 г вещества помещают на крышку от фарфорового тигля и подносят к краю пламени для определения воспламеняемости. Крышку тигля осторожно нагревают сначала на небольшом пламени, а затем сильно прокаливают. При этом необходимо отмечать: 1) воспламеняемость и характер пламени (не является ли вещество взрывчатым); 2) если вещество твердое, то плавится ли оно и каков характер плавления; 3) запах образующихся газов или паров (соблюдать осторожность);

4) есть ли остаток после прокаливания. Если при прокаливании получается остаток, крышку тигля охладить, прибавить каплю дистиллированной воды и раствор испытать на лакмус.

II. Определение физических констант. Для твердых веществ определяют температуру плавления, для жидкостей — температуру кипения и показатель преломления.

III. Элементный качественный анализ. Проводится элементный анализ на присутствие N, S, Cl, Br, I, если при прокаливании получится остаток, следует определить, какой металл содержится в нем.

Рекомендуется сначала провести пробу Бейльштейна, с тем, чтобы в случае обнаружения галогена использовать сплавление с металлическим натрием не только для открытия азота и серы, но и галогенов Cl, Br, I*.

IV. Определение растворимости исследуемого соединения. В работе предлагается использовать систему классификации, основанную на растворимости соединений в различных жидкостях: в воде, в эфире, 5%-ном NaOH, 5%-ной NaHCO_3 , 5%-ной HCl, концентрированной H_2SO_4 .

Пробу на растворимость проводят с малыми количествами веществ (примерно 0,05—0,1 г твердого вещества или 0,2 мл жидкости) и небольшими объемами растворителя, который прибавляют порциями и каждый раз хорошо взбалтывают.

При исследовании растворимости в воде можно смесь слабо подогреть, после чего обязательно охладить до комнатной температуры при встряхивании. Водный раствор или суспензию нужно пробовать на лакмус и фенолфталеин.

При определении растворимости в кислоте или щелочи нельзя применять нагревание, так как это может вызвать гидролиз вещества. Время на растворение не должно превышать 2—3 мин.

При определении растворимости в концентрированной H_2SO_4 удобно вначале налить в пробирку 2—3 мл растворителя, а затем вводить вещество и наблюдать за такими явлениями, как выделение тепла, изменение окраски, образование осадка или газа.

Все наблюдения записывают в таблицу:

Вода	Эфир	5%-ный NaOH	5%-ная NaHCO_3	5%-ная HCl	H_2SO_4 конц.

V. На основании данных, полученных в пп. I-IV, результатов количественного элементного анализа и определения молекулярного

* Методику выполнения качественного элементного анализа см. Губен—Вейль. Методы органической химии. Методы анализа. Госхимиздат, 1963.

веса рассчитываются эмпирическая и молекулярная формулы соединения.

VI. Данные, полученные в пп. I-V, позволяют сделать предположение о том, какие функциональные группы содержит исследуемое вещество, и перечислить те химические классы, к которым оно может принадлежать.

Принадлежность вещества к тому или иному классу соединений определяется с помощью классификационных реакций, а также с помощью физико-химических методов исследования. Проводятся качественные пробы на неопределенность, активный водород и другие качественные реакции, подтверждающие наличие одних функциональных групп и исключаяющие другие.

VII. После того как установлен химический класс, к которому принадлежит исследуемое соединение, по справочной литературе (Руководство Бейльштейна. Словарь органических соединений под редакцией Хейлброна. ИЛ, 1953) или по таблицам производных, имеющих в различных руководствах (см. стр. 212), составляют список соединений данного класса, имеющих близкие константы, одновременно отмечая, какие для этих соединений известны производные.

VIII. Для окончательных выводов о строении исследуемого соединения получают 1—2 производных и проводят, если необходимо, дополнительные определения (эквивалентный вес, константы ионизации, активный водород и др.). Полученные данные сравнивают с литературными.

IX. Составляют отчет по прилагаемой форме.

Отчет

Анализ неизвестного органического соединения

1. Исследование физического состояния:
 - а) агрегатное состояние,
 - б) цвет,
 - в) запах,
 - г) проба на прокаливание.
2. Физические константы: т. пл., т. кип., показатель преломления.
3. Элементный анализ и молекулярный вес:
 - качественный,
 - количественный,
 - молекулярный вес.
4. Эмпирическая и молекулярная формула соединения.
5. Определение растворимости.

Растворители					
Вода	Эфир	NaOH, 5%-ный раствор	Na HCO ₃ 5%-ный раствор	HCl, 5%-ный раствор	H ₂ SO ₄ конц.

Реакция на лакмус.
» на фенолфталеин.

6 Реакция для классификации*.

Реактив	Реакция	Заключение

Результаты исследований с помощью физико-химических методов.
Вывод.

7. Литературные данные:

Возможные соединения	$T_{пл}$ или $T_{кип}$	Производные и их $T_{пл}$		
		1	2	3

8 Получение производных:

Название производного	Т. пл.	Т. пл. по литературным данным

Результат исследования:

* Рекомендуются следующие классификационные реакции:

1. На непредельность — реакция с раствором брома в хлороформе и реакция с раствором перманганата калия.
2. На активный водород — реакция с хлористым ацетилом и реакция с реактивом Гриньяра.
3. На спирты — реакция с хромовой смесью и с реактивом $ZnCl_2 + HCl$.
4. На фенолы — реакция с бромной водой, с хлорным железом.
5. На альдегиды и кетоны — реакция с солянокислым гидроксиламином, реакция с водным раствором 2,4-динитрофенилгидразина, с реактивом Фелинга, реакция с щелочным раствором нитропруссиды натрия.
6. На кислоты — реакция с раствором соды, бикарбоната натрия, реакция на лакмус.
7. На сложные эфиры — гидроксисмазовая проба.
8. На амины — реакция с азотистой кислотой, реакция с хингидроном, реакция с насыщенным раствором ферроцианида калия.
9. На ароматические углеводороды и их галогенопроизводные — реакции с хлористым алюминием и хлороформом.

15. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ И РЕАКТИВОВ ДЛЯ АНАЛИЗА

Аммиачный раствор закиси меди. 5 г сернистой меди растворяют в 250 мл воды и к полученному раствору прибавляют 20 мл концентрированного водного раствора аммиака. Отдельно растворяют 15 г солянокислого гидроксилamina в 250 мл воды. Оба раствора смешивают и взбалтывают. Синяя окраска сернистой меди исчезает, и раствор становится бесцветным. Этот раствор может сохраняться в темноте в хорошо закупоренной склянке несколько дней.

Бекмана раствор. 300 г двуххромовокислого калия (или натрия) растворяют в 1500 мл воды. К полученному раствору добавляют 135 мл концентрированной H_2SO_4 .

Бромид-броматный раствор. 11,9 г бромистого калия и 2,8 г бромноватистокислого калия растворяют в воде и раствор доводят водой до 1 л.

2,4-Динитрофенилгидразин. а) Для качественных проб 2 г 2,4-динитрофенилгидразина растворяют при нагревании на водяной бане в 500 мл 4 н. соляной кислоты, доводят объем раствора до 1 л, охлаждают и фильтруют.

б) Для количественных определений. К 0,4 г 2,4-динитрофенилгидразина приливают 2 мл концентрированной H_2SO_4 и по каплям 3 мл воды, встряхивая колбочку, пока не произойдет полное растворение. К теплomu раствору прибавляют 8 мл этилового спирта. Если раствор получится непрозрачным, его следует профильтровать.

Железо хлорное. Приготавливают 3%-ный раствор $FeCl_3$ в воде и добавляют на 1 л 20 мл концентрированной соляной кислоты.

Иод в растворе иодистого калия. Растирают в ступке 2 г иода, 10 г иодистого калия и 30 мл воды до полного растворения твердых веществ.

Раствор α -нафтиламина в этиловом спирте. 5 г α -нафтиламина растворяют в 50 мл 96 %-ного этилового спирта, добавляют 4 мл концентрированной соляной кислоты и доводят этиловым спиртом до 500 мл.

Реактив Несслера. 50 г иодистого калия растворяют в 1 л воды и прибавляют 22,5 г иодной ртути. К полученному раствору прибавляют равный объем 2 н. $NaOH$.

Реактив Фелинга. *Раствор 1:* растворяют 20 г сернистой меди в 500 мл воды. *Раствор 2:* растворяют 100 г сегнетовой соли и 75 г едкого натра в 500 мл воды. Перед применением смешивают равные объемы обоих растворов.

Фуксинсернистая кислота (реактив Шиффа). 20 мл насыщенного раствора $NaHSO_3$ приливают к 500 мл 0,1 %-ного раствора фуксина. Через 1 ч добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты.

Раствор уксуснокислого семикарбазида. 0,5 г солянокислого семикарбазида растворяют в 2 мл воды и прибавляют раствор 0,5 г ацетата калия в 2 мл этилового спирта. При смешении растворов может выпасть осадок хлористого калия, который необходимо отфильтровать.

Эфирный раствор метилмагнийиодида. В круглодонную

колбу на 250 мл, снабженную шариковым холодильником, вносят 4 г магниевых стружек и 50 мл абсолютного эфира. Через холодильник прибавляют по каплям из капельной воронки смесь свежеперегнанного иодистого метила и 50 мл абсолютного эфира. Если после добавления 1—2 мл смеси реакция не начинается, в колбу вносят кристаллик иода и осторожно подогревают до начала реакции. Дальнейшее прибавление иодистого метила ведут с такой скоростью, чтобы не происходило слишком бурного кипения. После того как весь иодистый метил прибавлен, продолжают нагревание в течение часа при слабом кипении эфира до окончания реакции. Реакционную смесь переносят в мерный цилиндр с пробкой, разбавляют абсолютным эфиром до 200 мл и оставляют отстояться. Таким образом получают примерно 0,5 н. раствор метилмагнийиодида.

Раствор разливают в тщательно высушенные толстостенные склянки на 50 мл с хорошо пригнанными корковыми пробками. В таком виде реактив может сохраняться довольно долго.

16. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ*

Приведенная ниже методика работы может быть использована при изучении смесей различных веществ, в том числе и веществ, синтез которых описан в настоящем руководстве.

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НА ПЛАСТИНКАХ С НЕЗАКРЕПЛЕННЫМ СЛОЕМ ОКСИ АЛЮМИНИЯ**

1. **Приготовление хроматографической пластинки с незакрепленным слоем окиси алюминия.** Стекланную пластинку размером 60 × 180 мм помещают на специальную подставку (рис. 77). На пластинку из склянки, горло которой затянуто сеткой, равномерно насыпают тонкий слой алюминия. Затем валиком из нержавеющей стали или латуни, имеющим утолщения на концах величиной 0,3—0,5 мм, формируют слой. Для этого валик плавным движением проводят вдоль пластинки, слегка прижимая его к стеклу. Вместо валика можно использовать стекланную палочку, одев на ее концы резиновые или поливинилхлоридные кольца. После нанесения слоя с пластинкой следует обращаться осторожно: резкие толчки и наклон более чем на 30° приводят к полному или частичному смещению сорбента. Пластинки со смещенным слоем не пригодны для работы.

2. **Определение значения R_f красителей.** На пластинке с незакрепленным слоем сорбента натянутой тонкой нитью намечают линию старта, параллельную нижнему краю пластинки, на расстоянии

* Раздел написан Д. П. Севбо

** Методика пригодна также и при работе с силикагелем.

20—25 мм от него. Затем тонкой капиллярной трубкой осторожно наносят на линию старта в двух точках смесь 0,5%-ных растворов в четыреххлористом углероде следующих красителей: азобензола, *п*-метоксиазобензола, бензолазо- β -нафтола (судан желтый), азобензолазо- β -нафтола (судан красный) и *п*-аминоазобензола. Диаметр образующегося пятна не должен превышать 2 мм. Расстояние от бокового края сорбента должно быть не менее 15 мм, а расстояние между точками 10—15 мм.

Если раствор нанести к боковому краю сорбента ближе, чем на

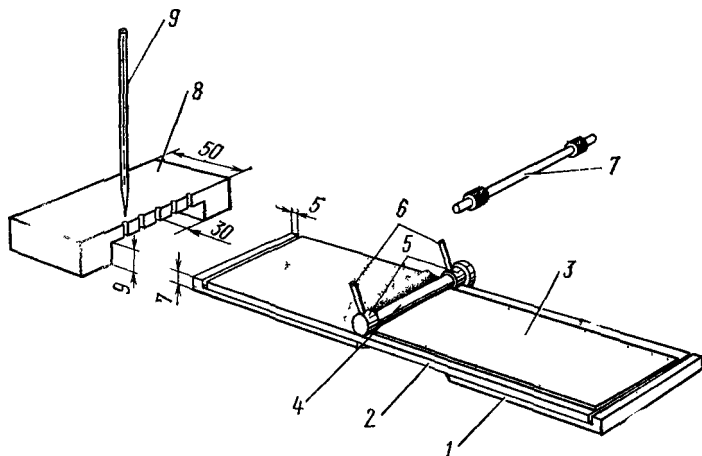


Рис 77. Приготовление пластинки с незакрепленным слоем:

1 — подставка из органического стекла, 2 — стеклянная пластинка, 3 — слой сорбента после формирования, 4 — валик металлический, 5 — утолщения, 6 — стержни для захвата, 7 — валик стеклянный с резиновыми кольцами, 8 — шаблон из органического стекла с прорезями для капиллярной трубки, 9 — капиллярная трубка

10—15 мм, то значение R_f может оказаться несколько большим. Такое искажение R_f принято называть краевым эффектом. Для нанесения точек лучше всего использовать градуированные или калиброванные капилляры. В первую точку наносят около 0,01 мл раствора (содержание красителей 0,05 мг). Для нанесения второй точки берут значительно большее количество раствора — около 0,1—0,15 мл (0,5—0,7 мг) красителей. Такое количество раствора наносят путем повторных прикосновений капилляра к слою сорбента. После каждого прикосновения следует подождать, пока не улетучится растворитель. При нанесении точек весьма удобно пользоваться простым шаблоном (см. рис. 77). Закончив нанесение вещества на пластинку, в камеру (рис. 78) наливают 15—20 мл элюента (в данном случае четыреххлористый углерод), а затем на установленную в камере подставку помещают хроматографическую пластинку, конец которой погружен в элюент. Находящаяся в камере подставка должна обеспечить наклон пластинки под углом в 7—10° (см. рис. 78). Затем камеру герметично закрывают. Как только

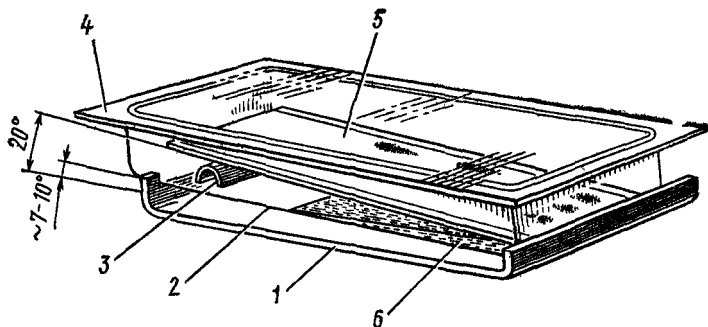


Рис. 78. Хроматографирование на незакрепленном тонком слое сорбента:

1 — подставка для обеспечения наклона камеры; 2 — камера; 3 — подставка для обеспечения наклона пластинки; 4 — стеклянная крышка камеры; 5 — стеклянная пластинка с незакрепленным слоем сорбента; 6 — элюент

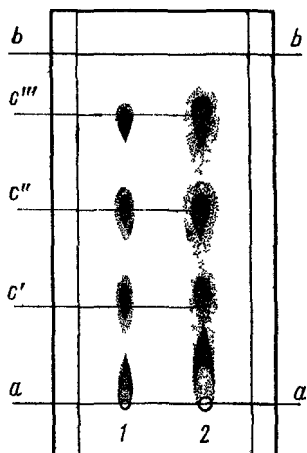


Рис. 79. Хроматограмма красителей:

1 — разделение веществ при правильном нанесении, 2 — разделение при «перегрузке» хроматограммы, aa — линия старта, bb — линия фронта элюента, c', c'', c''' — центры максимальной плотности пятен

фронт растворителя переместится от линии старта aa на 150 мм (линия bb) (рис. 79) камеру открывают, пластинку вынимают и сушат в вытяжном шкафу и после того как растворитель испарится отмечают положение середины пятен. Если пятно не равномерно по интенсивности, отмечают центр участка с максимальной плотностью. На основании полученных данных вычисляют величину R_f красителей:

$$R_f' = \frac{ac'}{ab}; \quad R_f'' = \frac{ac''}{ab}; \quad R_f''' = \frac{ac'''}{ab},$$

где ac' , ac'' и ac''' — расстояние от линии старта до середины пятна; ab — расстояние от линии старта до линии финиша, пройденное растворителем.

Во втором случае, когда хроматограмма «перегружена», разделение красителей резко ухудшается.

3. Обнаружение краевых эффектов в тонкослойной хроматографии.

На незакрепленный слой сорбента в семи точках наносят на линию старта (на расстоянии 20 мм от нижнего края сорбента) приблизительно по 0,01 мл смеси 0,5%-ных растворов красителей, перечисленных в предыдущей работе, в четыреххлористом углероде. Расстояние от боковой границы сорбента должно быть 2, 8, 15, 25, 35, 42, 48 мм (при ширине слоя 50 мм). После хроматографирования отмечают центры максимальной плотности пятен одних и тех же красителей. Определяют расстояние от края сорбента, на котором краевые эффекты не сказываются.

4. Изучение влияния насыщения камеры парами растворителя.

При насыщении объема камеры парами растворителя (герметичная камера) газовая и жидкая фазы элюента находятся в равновесии. При этом скорость продвижения элюента в каждый момент времени одна и та же для любого участка неподвижной фазы — сорбента. В открытой камере элюент испаряется и скорость продвижения в каждый момент времени различна для разных участков сорбента. В результате этого значение R_f увеличивается, причем это увеличение для различных веществ неодинаково.

На хроматографическую пластинку с незакрепленным слоем окиси алюминия наносят в семи местах по 0,01 мл смеси 0,5%-ных растворов красителей так, как указано в п. 3. Пластишку помещают в открытую камеру с четыреххлористым углеродом. По окончании хроматографирования определяют R_f и размеры пятен и сравнивают с аналогичными характеристиками предыдущей хроматограммы.

5. Определение активности окиси алюминия. Сорбенты и, в частности, окись алюминия весьма гигроскопичны и при хранении на воздухе их активность уменьшается. Для определения активности сорбента в тонкослойной хроматографии чаще всего применяют стандартные красители: азобензол, *n*-метоксиазобензол, бензолазо- β -нафтол (судан желтый), азобензолазо- β -нафтол (судан красный), *n*-аминоазобензол, значения R_f которых для разной активности известны. Для определения активности сорбента на пластинку с сорбентом наносят три-четыре точки. Одна из них — смесь 0,5%-ных растворов стандартных красителей в четыреххлористом углероде, остальные — растворы индивидуальных красителей, например азобензола, *n*-метоксиазобензола, бензолазо- β -нафтола. Элюент — четыреххлористый углерод. После окончания хроматографирования определяют R_f стандартных красителей, по графику (рис. 80) находят активность сорбента по каждому красителю отдельно и вычисляют среднюю величину активности. При вычислении активности, как правило, используют значения R_f в пределах от 0,15 до 0,8, поскольку в этом случае погрешности наименьшие.

6. Изучение влияния растворителей на величину R_f . Для определения влияния различных растворителей на величину R_f стандартных красителей используют сорбент той же активности, что и

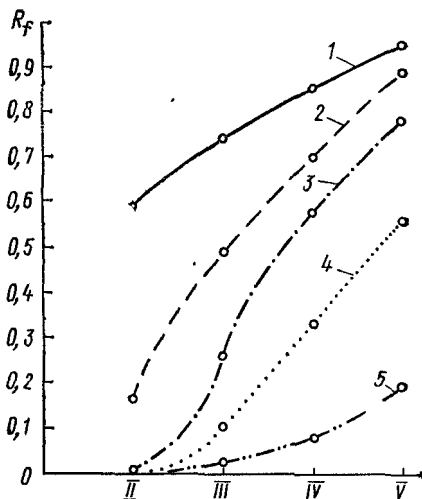


Рис. 80. Зависимость значения R_f стандартных красителей от активности окиси алюминия по Германеку, Шварцу и Чекару (Элюент — четыреххлористый углерод):

1 — азобензол, 2 — *n*-метоксиазобензол, 3 — бензолазо- β -нафтол, 4 — азобензолазо- β -нафтол; 5 — *n*-аминоазобензол

в предыдущей работе, а в качестве элюентов берут следующие растворители: петролейный эфир, бензол, смеси петролейного эфира с хлороформом в соотношении 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3. После окончания хроматографирования определяют R_f стандартных красителей и сравнивают их значения с аналогичными значениями R_f , полученными в предыдущем опыте.

7. Определение состава смеси изомерных нитроанилинов. Для проведения работы используют 1%-ные бензольные растворы *n*-нитроанилина, *m*-нитроанилина, *o*-нитроанилина, а также раствор, содержащий смесь двух или трех изомерных нитроанилинов. На хроматографическую пластинку с незакрепленным слоем окиси алюминия наносят по 0,01 мл всех этих растворов. После хроматографирования сравнивают значения R_f соединений, обнаруженных в смеси, и значения R_f свидетелей (*o*-, *m*- и *n*-нитроанилина). В качестве элюентов для разделения нитроанилинов на окиси алюминия можно использовать бензол, смеси хлороформа и петролейного эфира; на силикагеле — бензол, и смесь бензола и этилацетата (4 : 1).

8. Определение состава смеси гидразонов. Для проведения работы можно взять 1%-ные растворы 2,4-динитрофенилгидразонов следующих альдегидов и кетонов: ацетона, метилэтилкетона, ацетофенона, ацетальдегида, бензальдегида, *n*-нитробензальдегида, *p*-диметиламинобензальдегида. На хроматографическую пластинку с незакрепленным слоем окиси алюминия наносят 0,01 мл смеси двух или трех выбранных гидразонов. Затем наносят растворы, содержащие лишь один из выбранных гидразонов. Методика идентификации гидразонов аналогична описанной выше для нитроанилинов. В качестве элюентов для разделения на окиси алюминия могут быть взяты бензол, смеси хлороформа и петролейного эфира. При работе на силикагеле — бензол, бензол и этилацетат 3 : 1. На основании полученных данных идентифицируют состав смеси.

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НА ЗАКРЕПЛЕННОМ СЛОЕ

Основное преимущество закрепленного слоя заключается в том, что он не разрушается при опрыскивании. Это дает возможность использовать опрыскивание хроматограмм растворами веществ, образующих окрашенные соединения с хроматографируемыми бесцветными веществами, для обнаружения последних. При получении закрепленного слоя можно использовать любые сорбенты, в том числе окись алюминия и силикагель. Силикагель обладает большей сорбционной емкостью по сравнению с окисью алюминия и пригоден для разделения самых разнообразных веществ, в том числе и обладающих кислотными свойствами.

1. Приготовление закрепленного слоя силикагеля. В фарфоровой ступке растирают 20—30 мг гипса с 0,3 мл воды, затем добавляют 0,5 мл воды и быстро смешивают 400—500 мг силикагеля (размер зерен не более 20—30 мкм), после чего добавляют еще 0,4 мл воды. Образовавшуюся суспензию при быстром перемешивании наливают на обезжиренную пластинку размером 25 × 75 мм. Пластинку при этом

держат в горизонтальном положении большим и указательным пальцами левой руки. Нанесенный слой разравнивают вначале пестиком, затем осторожным покачиванием пластинки по 3 раза в поперечном и продольном направлениях, после чего пластинку помещают на плоскую подставку, установленную строго по уровню в горизонтальном положении.

На подставке пластинки выдерживают до тех пор, пока нанесенный слой не закрепится. Время закрепления значительно уменьшается при обдувке пластинок теплым воздухом. Затем пластинки оставляют на воздухе в защищенном от пыли месте на 20—25 ч.

Для получения более активного слоя сразу же после его закрепления пластинку нагревают в термостате при 80° С в течение часа либо при 100° С в течение 30 мин.

При работе с веществами, имеющими близкие значения R_f , используют пластинки больших размеров (45 × 120 мм), для которых может быть использован силикагель с размером зерен до 50—60 мкм. В этом случае для приготовления хроматографического слоя берут 1 г силикагеля, 50 мг гипса и 2,5—3 мл воды.

Следует строго следить за тем, чтобы весь процесс нанесения слоя, начиная от смешения гипса с водой и до помещения пластинки на плоскую горизонтальную подставку, длился бы не более 2 1/2 мин. При известном навыке удастся из удвоенной порции сорбционной массы приготовить две пластинки. Хроматографические пластинки с закрепленным слоем можно хранить в боксе, но лучше — в эксикаторе над хлористым кальцием.

2. Определение состава смеси аминокислот. Исследованию подвергают раствор двух аминокислот в 20%-ном спирте. Можно взять следующие смеси аминокислот: глицин + α-аминокапроновая кислота; глицин + D, L-лизин; D, L-лизин + α-аминокапроновая кислота*.

В цилиндрическую камеру (рис. 81) (диаметр 60 мм, высота 75 мм) с пришлифованной крышкой наливают 10 мл элюента (бутанол — уксусная кислота — вода в соотношении 4 : 1 : 1). Чтобы достичь равномерного насыщения камеры парами элюента, в цилиндр помещают полоску фильтровальной бумаги размером 55 × 90 мм, так, чтобы она прилегала к стенкам цилиндра, а нижним краем касалась элюента. Фильтровальная бумага должна быть все время пропитана элюентом.

Хроматографическую пластинку с нанесенными на нее смесью ами-

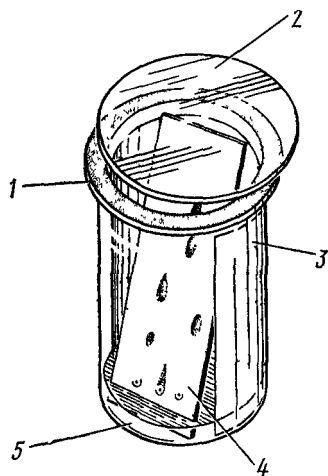


Рис. 81. Камера для хроматографии на закрепленном слое:

1 — стакан с плоским шлифом (диаметр 60 мм, высота 75 мм); 2 — крышка к стакану с плоским шлифом; 3 — полоска фильтровальной бумаги; 4 — хроматографическая пластинка; 5 — элюент

* Для разделения могут быть взяты и другие смеси аминокислот.

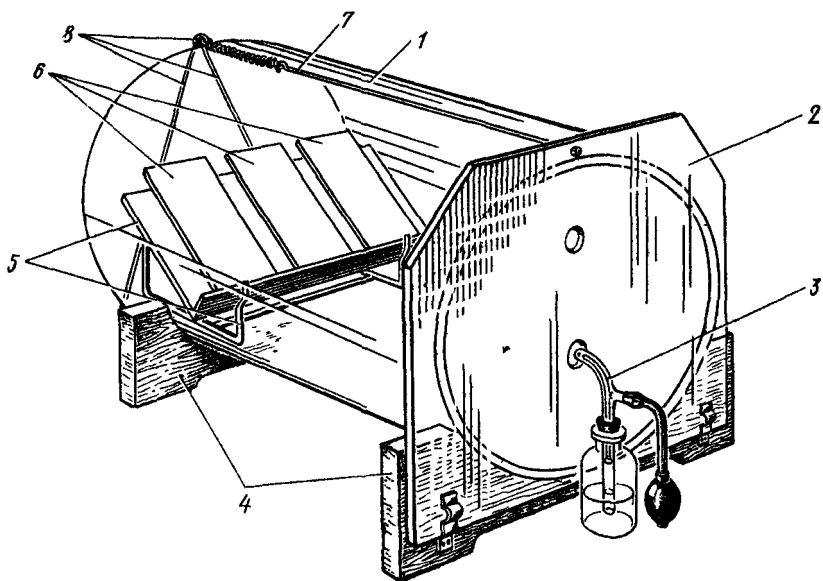


Рис. 82. Камера для обрызгивания хроматографических пластинок:

1 — камера; 2 — крышка с двумя отверстиями; 3 — пульверизатор; 4 — подставка, обеспечивающая наклон камеры (3—5°); 5 — подставка для пластинок; 6 — хроматографические пластинки; 7, 8 — проволоочные тяги

нокислот и растворами, содержащими лишь одну аминокислоту, помещают вертикально в камеру и закрывают ее крышкой. После окончания хроматографирования пластинку сушат в вытяжном шкафу или на электроплитке, покрытой асбестом. Высушенную пластинку помещают в специальную камеру (рис. 82) и опрыскивают с помощью пульверизатора 0,2%-ным раствором нингидрина в бутаноле, подкисленным уксусной кислотой. Затем пластинку нагревают 5—10 мин на электроплитке, покрытой асбестом (температура нагревающей поверхности 110—130° С). В тех местах, где находятся аминокислоты, появляются пятна, окрашенные в красные цвета различных оттенков. На основании полученных данных вычисляют для аминокислот значения R_f и сравнивают их между собой.

3. Определение состава смеси сахаров. Исследованию подвергают одну из следующих смесей 1%-ных растворов сахаров в 15%-ном спирте: глюкоза — лактоза; ксилоза — лактоза; смесь всех трех сахаров. Растворы сахаров наносят, как описано в предыдущей работе, на хроматографическую пластинку размером 25 × 75 мм или 45 × 120 мм с закрепленным слоем силикагеля. В качестве элюента используют смесь этилацетата и 65%-ного водного раствора 2-пропанола 1 : 1. После хроматографирования высушенную пластинку опрыскивают раствором, приготовленным из 0,93 г анилина, 1,66 г фталевой кислоты и 100 мл насыщенного водой 1-бутанола, затем пластинку нагревают так же, как в предыдущей работе. В тех местах, где находятся сахара, появляются коричневые пятна. Находят значения R_f , сравнивают их между собой и определяют состав исследуемой смеси.

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОСНОВНОЙ СПРАВОЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЕ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Работа студента в лаборатории органической химии завершается синтезом препарата, который получается по описанию, самостоятельно найденному студентом в химической литературе. В связи с этим надо уметь пользоваться фундаментальным справочником по органической химии Бейльштейна, химическими журналами, в том числе реферативными, краткими химическими справочниками.

Справочник Бейльштейна

Справочник Бейльштейна издается на немецком языке (Beilstein's Handbuch der organischen Chemie). В нем приведены краткие сведения об органических соединениях и даны ссылки на журнальные статьи, в которых эти соединения описаны. Первое издание справочника было выпущено в 1881—1883 гг. в двух томах*. С 1918 г. выходит четвертое издание, которым сейчас и пользуются. Это издание состоит из томов основного и дополнительных выпусков. В основном выпуске 27 томов. В томах основного выпуска описаны все соединения, данные о которых содержатся в химических журналах, вышедших до 1910 г. При составлении первого дополнительного выпуска (Erstes Ergänzungswerk), содержащего 31 том, использована периодическая литература с 1910 до 1919 гг. включительно, а при составлении второго дополнительного выпуска (29 томов) — с 1920 по 1929 гг.

В настоящее время выходят тома третьего дополнительного выпуска с охватом литературы с 1930 по 1949 гг. включительно. К началу 1972 г. вышло 9 томов третьего выпуска, каждый том которого имеет несколько частей. Таким образом, в соответствующих томах Бейльштейна можно получить справочные данные об органических соединениях, описанных по 1949 г. включительно.

На корешках переплетов томов основного и дополнительных выпусков имеются цветные наклейки: темно-зеленые — у основного выпуска, красные — у первого дополнительного, белые — у второго и синие — у третьего выпусков.

В справочнике Бейльштейна все органические соединения разбиты на четыре группы, названия которых указаны на корешках переплетов томов основного выпуска. Во всех выпусках каждая из групп расположена в томах под одним и тем же номером. Ниже приводится перечень этих групп и распределение по томам отдельных классов органических соединений.

A, Ациклические соединения — соединения с открытой цепью: I том — углеводороды, окси- и оксопроизводные; II — карбоновые кислоты; III — окси- и оксокарбоновые кислоты; IV — соединения, содержащие S, N, As и другие элементы.

* Первое издание справочника было опубликовано Бейльштейном в бытность его профессором Петербургского технологического института (1866—1896 гг.).

Б. Изоциклические соединения — циклические соединения, кольца которых состоят только из атомов углерода; V том — углеводороды, VI — оксисоединения; VII — оксосоединения; VIII — окси-оксосоединения; IX—XVI — другие классы органических соединений, названия которых указаны на корешках переплетов.

В. Гетероциклические соединения — соединения, кольчатые системы которых, кроме атомов углерода, содержат еще гетероатомы (O, N, S и другие): с XVII по XXVII том.

Г. Природные продукты: XXX том — каучук, гуттаперча, балата, каротиноиды; XXXI — углеводы.

Для удобства пользования справочником в конце каждого тома имеется предметный указатель. Кроме того, справочник снабжен сводными предметными и формульными указателями, которыми широко пользуются при нахождении органического соединения в справочнике Бейльштейна. Сводные указатели имеются в первом и втором дополнительных выпусках.

XXVIII том первого дополнительного выпуска — сводный предметный указатель для томов основного и первого дополнения (General-Sachregister für die Bände I—XXVII des Hauptwerks und ersten Ergänzungswerke), а XXVIII том второго дополнительного выпуска — для томов основного, первого и второго дополнения (General-Sachregister für das Hauptwerk und Ergänzungswerke I und II).

В сводных предметных указателях органические соединения расположены в алфавитном порядке. Против названия соединения находится цифра, указывающая номер тома, и далее проставлены номера страниц, на которых приведены сведения о данном соединении. В сводном предметном указателе первого дополнительного выпуска номер страницы в томе первого дополнения указан в скобках. Например, в сводном предметном указателе первого дополнительного выпуска против названия «адипиновая кислота» (Adipinsäure) стоят цифры 2, 649 (277). Эти цифры означают, что описание этой кислоты приводится во втором томе основного и первого дополнительного выпусков, соответственно на страницах 649 и 277.

В сводном предметном указателе второго дополнительного выпуска, рядом с номером страницы, относящимся к тому первого дополнения, стоит цифра I, а относящиеся к тому второго дополнения — цифра II. Например, в сводном предметном указателе второго дополнительного выпуска рядом с названием «ацетилдиметиламин» (Acetyldimethylamin) стоят цифры I, 500, I, 263, II, 572. Это означает, что сведения об ацетилдиметиламине находятся в первом томе каждого выпуска, соответственно, на страницах 500, 263 и 572.

XXIX том первого дополнительного выпуска является сводным формульным указателем для томов основного и первого дополнения (General-Formelregister für die Bände I—XXVII des Hauptwerks und ersten Ergänzungswerke), а XXIX том второго дополнительного выпуска — для томов основного, первого и второго дополнения (General-Formelregister für das Hauptwerk und die Ergänzungswerke I und II).

Сводные формульные указатели составлены с использованием молекулярных формул веществ. При этом построение обоих формульных указателей различно.

В сводном формульном указателе для томов основного и первого дополнительного выпусков сначала приводятся формулы соединений с одним углеродным атомом и одним другим элементом (I, I), с одним углеродным атомом и двумя другими элементами (I, II), с одним углеродным атомом и тремя другими элементами (I, III) и т. д. Затем идут соединения с двумя углеродными атомами и одним элементом (2, I), с двумя углеродными атомами и двумя другими элементами (2, II) и т. д. При этом в молекулярных формулах элементы располагаются в следующем порядке: C, H, O, N, Hal, S, P, As. В верхних углах страниц имеются арабские и римские цифры. Арабские цифры указывают общее число углеродных атомов, а римские — число других элементов, кроме углерода, входящих в состав соединений. Так, например, если в углу страницы стоят цифры 5 III, то это означает, что на данной странице следует искать формулы веществ, имеющих в своем составе пять атомов углерода и еще какие-либо три элемента. Для того чтобы воспользоваться формульным указателем, необходимо составить

молекулярную формулу искомого вещества. Например, молекулярная формула сульфаниловой кислоты $C_6H_7O_3NS$. Следовательно, она будет приведена на странице с обозначением 6 IV.

В формульном указателе рядом с молекулярной формулой приведены названия соединений, которым отвечает эта формула. Выбрав нужное название, выписывают стоящие рядом с ним цифры, которые указывают соответственно номер тома и страницы в основном и дополнительных выпусках. Номера страниц в томах дополнительного выпуска приводятся в скобках.

В сводном формульном указателе второго дополнительного выпуска принят следующий порядок размещения элементов в молекулярных формулах: после углерода и водорода все остальные элементы располагаются в алфавитном порядке.

Молекулярные формулы, в зависимости от числа содержащихся в них углеродных атомов, разбиты на группы (C_1 -группа, C_2 -группа, C_3 -группа и т. д.). В каждой группе молекулярные формулы размещаются по мере увеличения в них числа водородных атомов, независимо от наличия других элементов, которые, как было указано выше, располагаются после водорода в алфавитном порядке. Например, азоксисбензол имеет молекулярную формулу $C_{12}H_{10}N_2O$. В сводном формульном указателе второго дополнительного выпуска она расположена в C_{12} -группе. Рядом с этой формулой находится название «азоксисбензол» 16, 621, 1 376, 11 313. Они указывают, что сведения об азоксисбензоле имеются в 16 томе каждого выпуска, соответственно на страницах 621, 376 и 313.

Ту же молекулярную формулу, что и азоксисбензол, имеет аниlid никотиновой кислоты. В формульном указателе рядом с этим названием имеются только две цифры: 22, 40. Следовательно, данные об этом веществе имеются на 40 стр. 22 тома основного выпуска и отсутствуют в томах первого и второго дополнительного выпусков. Если нужное соединение не удалось найти в предметном указателе, следует для контроля воспользоваться формульным указателем, и наоборот.

В справочнике Бейльштейна сведения об органических соединениях приводятся в весьма сжатой форме и располагаются в такой последовательности:

1. Название соединения по различным номенклатурам, формула.
2. Особенности строения и конфигурации.
3. Наиболее важные исторические сведения.
4. Нахождение в природе, условия образования (В.), методы получения (Darst.), свойства.
5. Превращения.
6. Физиологическое действие. Промышленное применение.
7. Качественное и количественное определение.
8. Молекулярные соединения, соли.
9. Продукты превращения, строение которых не установлено.

В справочнике Бейльштейна широко используются условные сокращения названий химических журналов и ряда слов. Перечень этих сокращений приводится в начале каждого тома.

Все сведения о свойствах и методах получения органических соединений, приводимых в справочнике Бейльштейна, сопровождаются указанием, откуда они заимствованы, т. е. ссылкой на оригинальную литературу. Ссылка заключена в скобки и в ней сообщается: фамилия автора (авторов) работы, сокращенное название журнала, том и страница. Например, в первом томе основного выпуска справочника на стр. 253 сказано, что бутилацетилен получается при нагревании метилпропилацетилен с натрием в запаянной трубке при $150-160^{\circ}C$ и далее в скобках: Faworski, Ж, 19, 563; J. рг. (2), 37, 428. Ссылки эти указывают, что получение бутилацетилена было описано А. Е. Фаворским в статьях, опубликованных в журнале Русского физико-химического общества, часть химическая (Ж), том 19, стр. 563 и в Journal für praktische Chemie (J. рг.) серия 2, том 37, стр. 428. Если на странице справочника Бейльштейна имеется несколько ссылок на работы одного и того же автора, то полная фамилия автора приводится только один раз, а во всех остальных случаях — лишь ее начальная буква.

Из справочника Бейльштейна студент выписывает все необходимые ему сведения, в том числе и ссылки на оригинальную литературу.

Научная информация в наше время приобрела громадные масштабы. По данным ЮНЕСКО в 1800 г. во всем мире издавалось всего 100 научных журналов, в 1950 г. — 100 тыс., а в 1967 г. — 200 тыс.

В 1962 г. число журналов, в которых освещались вопросы химии и химической технологии, составило свыше 6000. В химических журналах ежегодно печатается 120—140 тыс. статей и приводятся сведения о 15—20 тыс. патентов. Следует иметь в виду, что за каждые семь лет число статей и патентов возрастает примерно в два раза. В настоящее время издается несколько реферативных химических журналов, в которых приводятся рефераты журнальных статей и сведения о выданных патентах. Обычно реферат статьи публикуется через полгода — год после выхода статьи из печати. Реферативные журналы снабжаются предметными, формульными, авторскими и патентными указателями.

Наиболее полно химическую литературу реферируют следующие три журнала: Реферативный журнал «Химия», «Chemisches Zentralblatt» и «Chemical Abstracts».

1. Реферативный журнал «Химия» (РЖХим) выходит с 1953 г. Он издается Всесоюзным институтом научной информации Академии наук СССР (ВИНИТИ). В институте реферируется свыше 5500 химических журналов и частично используется информация, содержащаяся примерно в 4500 смежных нехимических журналах.

РЖХим издается как в виде отдельных выпусков по тем или иным разделам химии, так и в виде сводного тома, охватывающего все разделы химии, кроме «Биохимии». РЖ «Биохимия» выходит отдельными выпусками.

Каждый раздел журнала имеет свой буквенный индекс, например: органическая химия — Ж, технология органических веществ — Н, химия и технология высокомолекулярных веществ — С и т. д.

В настоящее время рефераты нумеруются по разделам. Например, индекс 5Ж318 означает, что реферат помещен в 5 номере журнала в разделе органическая химия и имеет порядковый номер 318.

Сведения, приводимые в реферате, излагаются в такой последовательности: порядковый номер реферата, название статьи на русском языке, фамилии авторов, название статьи на языке, на котором она опубликована, сокращенное название журнала, год, том, номер и страницы, где напечатана статья. Затем следует текст реферата и в конце приводится фамилия составителя реферата*. РЖХим имеет все четыре указателя.

2. Chemisches Zentralblatt (Chem. Zbl.; Zbl; C) выходил на немецком языке до конца 1969 г. До 1939 г. являлся одним из наиболее распространенных реферативных журналов. За период с 1939 г. по 1945 г. объем информации в нем был резко сокращен. С 1945 до 1969 г. он вновь был довольно полным реферативным журналом**.

До 1960 г. порядок изложения реферата в этом журнале был таков: фамилия автора, название реферируемой статьи, краткое содержание статьи и затем приводилась ссылка на литературу (название журнала, том, страница) или указывался номер патента и сокращенное название государства, в котором этот патент был заявлен. В 1960 г. форма записи была несколько изменена: после фамилии автора и заглавия статьи указывался литературный источник, а затем излагалось содержание статьи. С 1961 г. после заглавия статьи и фамилии автора указывается литературный источник и приводится текст реферата. Фамилия референта помещается в конце. С 1964 г. все рефераты нумеруются.

Этот журнал также имеет четыре указателя: предметный (Sachregister), формульный (Formelregister), патентный (Patentregister) и авторский (Autorregister). Кроме ежегодных указателей, вплоть до 1969 г., имеются и сводные указатели, за 1922—1924 гг., 1925—1929 гг., 1930—1934 гг. и 1935—1939 гг. Правила пользования этими указателями примерно такие же, как и указателями справочника Бейльштейна: отпечатанные рядом с названием или молекулярной формулой органического соединения арабские цифры указывают

* До 1961 г. порядок изложения реферата был несколько иной.

** Выпускался ГДР и ФРГ совместно.

год издания журнала Chem. Zbl, римские цифры I, II или III — номер тома за данный год и последние арабские цифры — страницу.

3. Chemical Abstracts (C. A.). Издаётся на английском языке и в настоящее время является наиболее полным реферативным справочником по органической химии. Журнал имеет также четыре ежегодных указателя: предметный Subject Index), формульный (Formula Index), авторский (Author Index) и патентный (Numerical patent Index). За каждое десятилетие выпускаются сводные указатели. Имеются сводные предметные указатели за годы: 1927—1936, 1937—1946, 1947—1956, 1957—1966; формульные — за 1920—1946, 1947—1956, 1957—1966 гг.

С 1965 г. наряду с этими указателями появились новые: по гетероциклам (HAIС Index), по циклам (Ring Systems), по номерам рефератов (Registry Number Index) и указатель-путеводитель (Index Guide). В последнее время годовые указатели выпускаются по полугодиям (январь — июнь и июль — декабрь).

В журнале С.А. страницы условно делятся на 9 частей (рубрик). В указателях рядом с номером страницы ставятся латинские буквы. Например 484е означает, что нужные сведения приводятся на стр. 484 в рубрике е*. Буква Р перед номером страницы указывает, что реферируется содержание патента.

В журнале принята такая последовательность в изложении реферата: название реферируемой статьи, фамилия автора, название журнала, том, страница, год издания и краткое содержание статьи. При пользовании сводными указателями С.А. необходимо учесть, что номер тома не совпадает с годом издания этого журнала.

С 1963 г. в конце каждого номера С.А. помещается «Указатель ключевых слов», который позволяет читателю быстро найти реферат по интересующему его вопросу.

Информационные журналы

Информационные журналы дают возможность быстро ознакомиться с текущей химической литературой и обнаружить нужную статью еще до того, как сведения о ней появятся в реферативных журналах.

1. «Химическая информация» — систематический указатель статей в иностранных журналах.

2. «Сurrent Contents» — содержит перечень заглавий статей с указанием журналов, в которых они опубликованы. Выходит еженедельно.

3. «Chemical Titles». В этом журнале имеется «Указатель ключевых слов» и нужную статью находят с его помощью.

4. «Index Chemicus» — содержит описание новых органических соединений. По указателям этого журнала можно установить, было ли синтезировано за последнее время нужное органическое соединение.

Химические журналы (периодические)

Полные и сокращенные названия некоторых наиболее распространенных химических журналов**.

Полное название	Сокращенное название
1. Доклады Академии наук СССР	ДАН СССР
2. Журнал общей химии	ЖОХ
3. Журнал органической химии	ЖОрХ
4. Известия Академии наук СССР, серия хим. наук	Изв. АН СССР, ОХН
5. Berichte der Deutschen Chemischen	В. или Ber., Chem. Ber.

* Раньше для обозначения рубрик ставились не латинские буквы, а арабские цифры.

** Более полный список химических журналов и их сокращенных названий приводится в справочнике Бейльштейна, в «Кратком справочнике химика» и в пособиях по химической литературе.

- | | |
|--|--------------------------|
| Gesellschaft (с 1947 г. Chemische Berichte) | |
| 6. Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences | C. r.; Compt. rend. |
| 7. Journal of the American chemical Society | J. Am. Chem. Soc. |
| 8. Journal of the Chemical Society (London) | J. Chem. Soc. |
| 9. Liebigs Annalen der Chemie | A. или App., Lieb. Ann., |
| 10. Chemické Listy | Chem. listy |
| 11. Roczniki chemii | Roczn. chem. |
| 12. Journal für praktische Chemie | J. prakt. Chem. |

Сведения о химических константах и о растворимости данного препарата можно найти в «Справочнике химика» (полном или кратком) на русском языке.

Составление литературного обзора о методах синтеза и свойствах препарата

При составлении литературного обзора о методах синтеза и свойствах препарата сведения о нем вначале ищут в справочнике Бейльштейна. Как было указано выше, третий (последний) дополнительный выпуск Бейльштейна охватывает литературу по 1949 г. включительно. За последующие годы сведения о препарате получают из реферативных журналов. При этом удобно пользоваться сводными формульными указателями Chem. Abst. за 1947—1956 гг. и 1957—1966 гг. и далее ежегодными указателями. Если отсутствуют тома третьего дополнительного выпуска Бейльштейна, то формульные указатели реферативных журналов могут быть использованы начиная с 1930 г., а при наличии томов только основного и первого дополнительного выпусков — начиная с 1920 г.

Записи в рабочей тетради рекомендуется вести в такой последовательности:

1. Структурная и молекулярная формула синтезируемого соединения.
2. Названия: тривиальное, рациональное, по номенклатуре IUPAC.
3. Номер тома, страницы в основном и дополнительных выпусках Бейльштейна, где описано соединение. Данные из справочника Бейльштейна о методах получения и свойствах препарата, с ссылкой на статьи, откуда эти данные были взяты.

4. Название реферативного журнала, где описано соединение, номер тома, год издания, страница. Данные из реферативного журнала о методах получения и свойствах препарата с ссылкой на журнал, где напечатана реферативная статья.

После того как выбранный метод синтеза будет одобрен преподавателем, в рабочий журнал из журнальной статьи переписывается подробная пропись получения искомого соединения. Нельзя начинать синтез, имея данные только из справочника Бейльштейна или реферативного журнала. Если текст статьи на иностранном языке, то наряду с его переводом в рабочем журнале целесообразно привести и иностранный текст.

При приготовлении препарата в ряде случаев целесообразно провести синтез в небольших количествах, и лишь получив хорошие результаты, начинать работу в большем масштабе.

Отчет по экспериментальной части работы составляется студентом по форме, принятой в лаборатории.

В тех случаях, когда нужно получить данные о методике проведения тех или иных превращений, например галогенирования, нитрования, восстановления, окисления и т. д. следует обращаться к монографии Фьюзона Р. «Реакции органических соединений» или к многотомному изданию: Губен «Методы органической химии» (Houben, Die Methoden der organischen Chemie).

Более полные сведения о справочной химической литературе можно почерпнуть из руководства А. П. Терентьева и Л. А. Яновской «Химическая литература и пользование ею». Изд. 2. «Химия», 1967, а также из руководства Т. И. Темниковой и В. Черкасовой «Справочная химическая литература по органической химии и пользование ею». Изд. 2. Изд-во ЛГУ, 1961.

Практические руководства по методам синтеза и анализа органических соединений

В настоящее время имеется большое число практических руководств по органической химии. Ниже приведен список наиболее важных пособий.

1. Г о л о д н и к о в Г. В. Практические работы по органической химии. Изд-во ЛГУ, 1966.
2. А г р о н о м о в А. Е., Ш а б а р о в Ю. С. Лабораторные работы в органическом практикуме. Изд-во МГУ, 1971.
3. К а з и ц и н а Л. А., К у п л е т с к а я Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. «Высшая школа», 1971.
4. Общий практикум по органической химии. Под ред. А. Н. К о с т а. «Мир», 1965.
5. Препаративная органическая химия. Под ред. В. П о л а ч к о в а. Изд. 2-е. Госхимиздат, 1964.
6. Синтезы органических препаратов. № 1—12, 1964.
7. Лабораторная техника в органической химии. Под ред. Б. К е й л. «Мир», 1966.
8. Органические реакции. № 1—14. ИЛ, 1948—1967.
9. Б о б р а н с к и й Б. Количественный анализ органических соединений. Госхимиздат, 1961.
10. К р и т ч ф и л д Ф. Анализ основных функциональных групп в органических соединениях. «Мир», 1965.
11. Г у б е н И., В е й л ь Т. Методы органической химии, т. 2. Методы анализа. Госхимиздат, 1963.
12. Ф ь ю з о н Р. Реакции органических соединений. «Мир», 1966.
13. Ф и з е р Л., Ф и з е р М. Реагенты для органического синтеза, тт. I—V. «Мир», 1970—1971.
14. В е й г а н д - Х и л ь г е т а г. Методы эксперимента в органической химии. «Химия», 1969.
15. Б р а н д Дж., Э г л и н т о н Г. Применение спектроскопии в органической химии. ИЛ, 1967.
16. Н а к а н н с и К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. «Мир», 1965.
17. И о н и н Б. И., Е р ш о в Б. А. ЯМР-спектроскопия в органической химии. «Химия», 1967.
18. Ч е р о н и с Н. Микро- и полумикрометоды в органической химии. ИЛ, 1973.
19. Б е р л и н А. Е. Техника лабораторных работ в органической химии. Изд. 3-е. «Химия», 1973.

Справочники

Наиболее часто химику приходится пользоваться следующими справочниками:

1. Справочник химика, т. 2. Госхимиздат, 1963; Основные свойства неорганических и органических соединений, т. 7. Номенклатура органических соединений. «Химия», 1968.
2. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. П. М и ш е н к о А. А. Р а в д е л я. Изд. 4. «Химия», 1967.
3. «Вредные вещества в промышленности». Под ред. Н. В. Л а з а р е в а. Изд. 6. Госхимиздат, 1971.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Плотность и концентрация водных растворов соляной кислоты

Плотность при 20°C, г/см³	Конц. HCl, вес. %	Содержание HCl в 1 л раствора, г	Плотность при 20°C, г/см³	Конц. HCl, вес. %	Содержание HCl в 1 л раствора, г
1,000	0,36	3,6	1,105	21,4	236,0
005	1,36	13,67	110	22,3	247,9
010	2,36	23,84	115	23,3	259,7
015	3,37	34,21	120	24,3	271,6
020	4,39	44,78	125	25,2	283,7
025	5,41	55,45	130	26,2	296,1
030	6,43	66,23	135	27,2	308,5
035	7,46	77,21	140	28,2	321,3
040	8,49	88,30	145	29,2	334,0
045	9,51	99,38	150	30,1	346,6
050	10,5	110,5	155	31,1	359,7
055	11,5	121,5	160	32,1	372,8
060	12,5	132,6	165	33,2	386,3
065	13,5	143,8	170	34,2	399,9
070	14,5	155,0	175	35,2	413,6
075	15,5	166,4	180	36,2	427,5
080	16,5	177,9	185	37,3	441,7
085	17,5	189,3	190	38,3	456,0
090	18,4	200,9	195	39,4	470,5
095	19,4	212,5	198	40,0	479,2
100	20,4	224,3			

2. Плотность и концентрация водных растворов едкого натра

Плотность при 20°C, г/см³	Конц. NaOH, вес. %	Содержание NaOH в 1 л раствора, г	Плотность при 20°C, г/см³	Конц. NaOH, вес. %	Содержание NaOH в 1 л раствора, г
1,000	0,159	1,592	1,100	9,19	101,1
005	0,602	6,040	105	9,64	106,6
010	1,04	10,56	110	10,10	112,1
015	1,49	15,12	115	10,55	117,7
020	1,94	19,76	120	11,01	123,3
025	2,39	24,44	125	11,46	129,0
030	2,84	29,24	130	11,92	134,7
035	3,29	34,04	135	12,37	140,4
040	3,74	38,84	140	12,83	146,2
045	4,20	43,88	145	13,28	152,0
050	4,65	48,88	150	13,73	157,9
055	5,11	53,88	155	14,18	163,8
060	5,56	58,96	160	14,64	169,8
065	6,02	64,08	165	15,09	175,8
070	6,47	69,24	170	15,54	181,8
075	6,93	74,48	175	15,99	187,9
080	7,38	79,68	180	16,44	194,0
085	7,83	84,92	185	16,89	200,2
090	8,28	90,28	190	17,34	206,4
095	8,74	95,64	195	17,80	212,7

Плотность при 20°C, г/см³	Конц. NaOH, вес. %	Содержание NaOH в 1 л раствора, г	Плотность при 20°C, г/см³	Конц. NaOH, вес. %	Содержание NaOH в 1 л раствора, г
1,200	18,25	219,0	1,370	34,03	466,7
205	18,71	225,4	375	34,52	474,4
210	19,16	231,8	380	35,01	483,2
215	19,62	238,3	385	35,50	491,6
220	20,07	244,9	390	36,00	500,4
225	20,53	251,4	395	36,49	509,2
230	20,98	258,0	400	36,99	518,0
235	21,44	264,8	405	37,49	526,8
240	21,90	271,5	410	37,99	535,6
245	22,36	278,3	415	38,49	544,4
250	22,82	285,2	420	38,99	553,6
255	23,27	292,1	425	39,40	562,8
260	23,73	299,0	430	40,00	572,0
265	24,19	306,0	435	40,51	581,2
270	24,64	313,0	440	41,03	590,8
275	25,10	320,0	445	41,55	600,4
280	25,56	327,1	450	42,07	610,0
285	26,02	334,3	455	42,59	619,6
290	26,48	341,6	460	43,12	629,6
295	26,94	348,9	465	43,64	639,2
300	27,41	356,2	470	44,17	649,2
305	27,87	363,7	475	44,69	659,2
310	28,33	371,2	480	45,22	669,2
315	28,80	378,6	485	45,75	679,2
320	29,26	386,2	490	46,27	689,2
325	29,73	393,9	495	46,80	699,6
330	30,20	401,6	500	47,33	710,0
335	30,67	409,2	505	48,85	720,0
340	31,14	417,2	510	48,38	730,4
345	31,62	425,2	515	48,90	740,8
350	32,10	433,2	520	49,44	751,2
355	32,58	441,2	525	49,97	762,0
360	33,06	449,6	530	50,50	772,4
365	33,54	458,0			

3. Плотность и концентрация водных растворов серной кислоты

Плотность при 20°C, г/см³	Конц. H₂SO₄, вес. %	Содержание H₂SO₄ в 1 л раствора, г	Плотность при 20°C, г/см³	Конц. H₂SO₄, вес. %	Содержание H₂SO₄ в 1 л раствора, г
1,000	0,261	2,608	1,065	9,843	104,6
005	0,986	9,906	070	10,56	113,0
010	1,731	17,49	075	11,26	121,1
015	2,485	25,45	080	11,96	129,2
020	3,242	33,07	085	12,66	137,4
025	4,000	41,99	090	13,36	145,6
030	4,746	48,87	095	14,04	153,7
035	5,493	56,85	100	14,73	162,0
040	6,237	64,86	105	15,41	170,2
045	6,956	72,69	110	16,08	178,5
050	7,704	80,92	115	16,76	186,8
055	8,415	88,80	120	17,43	195,2
060	9,129	96,67	125	18,09	203,5

Плотность при 20°C, г/см³	Конц. H₂SO₄, вес. %	Содержание H₂SO₄ в 1 л раствора, г	Плотность при 20°C, г/см³	Конц. H₂SO₄, вес. %	Содержание H₂SO₄ в 1 л раствора, г
1,130	18,76	211,9	1,430	53,50	765,1
135	19,42	220,4	435	54,00	774,9
170	23,95	280,2	440	54,49	784,6
175	24,58	288,8	445	54,97	794,3
180	25,21	297,5	450	55,45	804,1
185	25,84	306,2	455	55,93	813,8
190	26,47	314,9	460	56,41	823,6
195	27,10	323,9	465	56,89	833,4
200	27,72	332,6	470	57,36	843,3
205	28,33	341,4	475	57,84	853,2
210	28,95	350,3	480	58,31	863,0
215	29,57	359,3	485	58,78	872,8
220	30,18	368,2	490	59,24	882,7
225	30,79	377,2	495	59,70	892,5
230	31,40	386,2	500	60,17	902,5
235	32,01	395,4	505	60,62	912,4
240	32,61	404,4	510	61,08	922,3
245	33,22	413,5	515	61,54	932,3
250	33,82	422,7	520	62,00	942,4
255	34,42	431,9	525	62,45	952,5
260	35,01	441,2	530	62,91	962,5
265	35,60	450,4	535	63,36	972,6
270	36,19	459,6	540	63,81	982,8
275	36,78	468,9	545	64,26	992,6
280	37,36	478,2	550	64,71	1003
285	37,95	487,6	555	65,15	1013
290	38,53	497,1	560	65,59	1023
295	39,10	506,4	565	66,03	1034
300	39,68	515,8	570	66,47	1044
305	40,25	525,3	575	66,91	1053
310	40,82	534,7	580	67,35	1064
315	41,39	544,2	585	67,79	1075
320	41,95	553,8	590	68,23	1085
325	42,51	563,3	595	68,66	1095
330	43,07	572,8	600	69,09	1105
335	43,62	582,4	605	69,53	1116
340	44,17	591,9	610	69,96	1126
345	44,72	601,4	615	70,39	1136
350	45,26	610,9	620	70,82	1148
355	45,80	620,6	625	71,25	1157
360	46,33	630,1	630	71,76	1168
365	46,86	639,7	635	72,09	1179
370	47,39	649,3	640	72,52	1190
375	47,92	658,9	645	72,95	1200
380	48,45	668,6	650	73,37	1210
385	48,97	678,2	655	73,80	1221
390	49,48	687,7	660	74,22	1232
395	49,99	697,3	665	74,64	1243
400	50,50	707,0	670	75,07	1253
405	51,01	716,7	675	75,49	1264
410	51,52	726,4	680	75,92	1275
415	52,02	736,1	685	76,34	1287
420	52,51	745,7	690	76,77	1298
425	53,01	755,4	695	77,20	1308

Плотность при 20°C, г/см³	Конц. H₂SO₄, вес. %	Содержание H₂SO₄ в 1 л раствора, г	Плотность при 20°C, г/см³	Конц. H₂SO₄, вес. %	Содержание H₂SO₄ в 1 л раствора, г
1,700	77,63	1320	1,800	87,69	1578
705	78,06	1331	805	88,43	1596
710	78,49	1343	810	89,23	1615
715	78,93	1354	815	90,12	1636
720	79,37	1365	820	91,11	1659
725	79,81	1377	821	91,33	1663
730	80,25	1389	822	91,56	1668
735	80,70	1401	823	91,78	1673
740	81,16	1412	824	92,00	1678
745	81,62	1424	825	92,25	1684
750	82,09	1437	826	92,51	1689
755	82,57	1450	827	92,77	1695
760	83,06	1461	828	93,03	1701
765	83,57	1469	829	93,33	1707
770	84,08	1488	830	93,64	1713
775	84,61	1502	831	93,94	1720
780	85,16	1516	832	94,32	1728
785	85,74	1531	833	94,72	1736
790	86,35	1546	834	95,12	1745
795	86,99	1561	835	95,72	1757

4. Плотность и концентрация водных растворов азотной кислоты

Плотность при 20°C, г/см³	Конц. HNO₃, вес. %	Содержание HNO₃ в 1 л раствора, г	Плотность при 20°C, г/см³	Конц. HNO₃, вес. %	Содержание HNO₃ в 1 л раствора, г
1,000	0,33	3,3	1,125	21,6	242,9
005	1,26	12,6	130	22,4	252,9
010	2,16	21,9	135	23,2	262,9
015	3,07	31,2	140	23,9	272,9
020	3,98	40,6	145	24,7	282,9
025	4,88	50,1	150	25,5	293,0
030	5,78	59,6	155	26,2	303,1
035	6,66	68,9	160	27,0	313,2
040	7,53	78,3	165	27,8	323,4
045	8,40	87,8	170	28,5	333,6
050	9,26	97,2	175	29,3	343,7
055	10,1	106,8	180	30,0	354,0
060	11,0	116,3	185	30,7	364,3
065	11,8	125,8	190	31,5	374,5
070	12,7	135,4	195	32,2	384,9
075	13,5	144,9	200	32,9	395,4
080	14,3	154,6	205	33,7	405,8
085	15,1	164,2	210	34,4	416,4
090	16,0	173,9	215	35,2	427,2
095	16,8	183,5	220	35,9	438,4
100	17,6	193,4	225	36,7	449,6
105	18,4	203,2	230	37,5	461,0
110	19,2	213,0	235	38,3	472,4
115	20,0	223,0	240	39,0	482,9
120	20,8	232,9	245	39,8	495,4

Плотность при 20°C, г/см ³	Конц. HNO ₃ , вес. %	Содержание HNO ₃ в 1 л раствора, г	Плотность при 20°C, г/см ³	Конц. HNO ₃ , вес. %	Содержание HNO ₃ в 1 л раствора, г
1,250	40,6	507,3	1,370	60,7	831,2
255	41,4	519,1	375	61,7	848,2
260	42,1	531,0	380	62,7	865,3
265	42,9	542,9	385	63,7	882,5
270	43,7	554,9	390	64,7	899,9
275	44,5	567,1	395	65,8	918,5
280	45,3	579,5	400	67,0	937,6
285	46,1	591,9	405	68,1	956,8
290	46,9	604,4	410	69,2	976,1
295	47,6	616,8	415	70,4	996,0
300	48,4	629,5	420	71,6	1017,2
305	49,2	642,2	425	72,9	1038,3
310	50,0	655,0	430	74,1	1059,5
315	50,9	668,7	435	75,4	1081,3
320	51,7	682,6	440	76,7	1104,6
325	52,6	696,4	445	78,1	1128,1
330	53,4	710,4	450	79,4	1151,7
335	54,3	724,5	455	80,9	1176,8
340	55,1	738,7	460	82,4	1202,9
345	56,0	753,7	465	83,9	1229,3
350	57,0	768,8	470	85,5	1256,9
355	57,9	784,1	475	87,3	1287,5
360	58,8	799,4	480	89,1	1318,2
365	59,7	814,8	485	91,1	1353,3

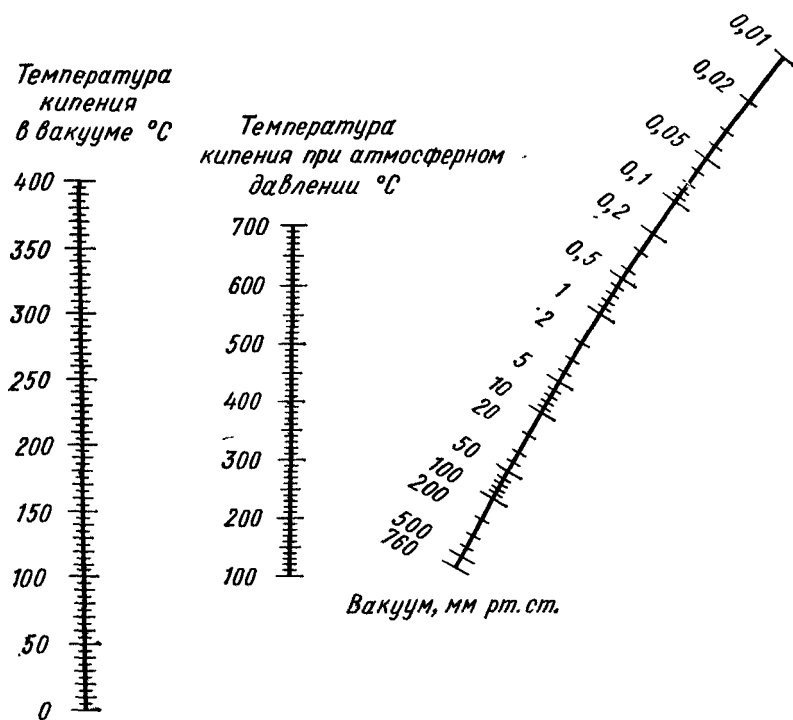
5. Давление водяного пара при различных температурах (мм. рт. ст.)

Температура, °C	Давление водяного пара	Температура, °C	Давление водяного пара
10	9,2	18	15,5
11	9,8	19	16,5
12	10,5	20	17,5
13	11,2	21	18,7
14	12,0	22	19,8
15	12,8	23	21,1
16	13,6	24	22,4
17	14,5	25	23,9

6. Цвет баллонов со сжатыми газами

Газ	Цвет баллона	Цвет надписей
Азот	Черный	Желтый
Аммиак	Темно-желтый	Черный
Ацетилен	Белый	Красный
Водород	Темно-зеленый	Красный
Кислород	Светло-голубой	Черный
Двуокись серы	Черный	Белый
Двуокись углерода	Черный	Желтый

7. Номограмма для определения температуры кипения в вакууме



СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
I. Введение	4
I. Некоторые лабораторные приборы для проведения химических реакций	8
2. Методы разделения и очистки органических веществ	18
Разделение суспензий (19). Разделение твердых смесей и очистка твердых веществ (21). Разделение жидких смесей и очистка жидкостей (24). Извлечение органических веществ (35). Сушка органических соединений (37). Хроматография (41). Техника хроматографического разделения (43)	
3. Определение некоторых констант органических соединений	48
4. Органические растворители и их очистка	51
5. Правила техники безопасности при работе в лаборатории и первая помощь при несчастных случаях	55
II. Методы синтеза органических соединений	60
1. Галогенирование	60
Бромистый этил (68). Иодистый этил (70). Бромистый бутил (71). Бромбензол (71). Хлоруксусная кислота (72). Хлороформ (72). 5-Бромфурфурол (73). 5-Иодфурфурол (74). α -Бромнафталин (75). <i>п</i> -Бромацетанилд (75). <i>симм</i> -Триброманилин (76). 1,2-Дибромэтан (77)	
2. Нитрование	77
Нитробензол (87). <i>м</i> -Динитробензол (88). <i>о</i> - и <i>п</i> -Нитротолуол (89). Нитрометан (90). <i>о</i> - и <i>п</i> -Нитрофенол (91). α -Нитронафталин (92). <i>п</i> -Нитроацетанилд (92). <i>м</i> -Нитробензойная кислота (93). 4-Нитрофталимид (94). 5-Нитрофурфурол (94).	
3. Нитрозирование	95
<i>п</i> -Нитрозодиметиланилин (96).	
4. Диазотирование. Азосочетание	97
Фенол (105). Иодбензол (106). Хлорбензол (107). <i>о</i> -Хлорбензойная кислота (108). <i>п</i> -Бромтолуол (109). <i>п</i> -Динитробензол (110). <i>симм</i> -Трибромбензол (110). <i>п</i> -Нитроанилиновый красный (<i>п</i> -нитробензолазо- β -нафтол) (III). Метилловый оранжевый (112). 4-Окси-3-карбоксиазобензол (113)	

5. Сульфирование ароматических соединений	114
Сульфаниловая кислота (115). β -Нафталинсульфокислота (116). Бензолсульфохлорид (117).	
6. Окисление	118
Ацетон (128). Изомалаяная кислота (128). Адипиновая кислота (129). <i>л</i> -Хинон (130). Бензофенон (131). Бензойная кислота (131). <i>п</i> -Нитробензойная кислота (132)	
7. Восстановление	133
Анилин (137). <i>м</i> -Нитроанилин (137). Фенилгидроксиметил (138). 5-Аминосалициловая кислота (139). Бензгидрол (140). Гидробензонн (140). Пинаконгидрат (141)	
8. Реакции гидридного обмена	141
Бензойная кислота и бензиловый спирт (143). Бензиловый спирт (144). Фурфуриловый спирт и пироглизиновая кислота (144)	
9. Гидратация и дегидратация органических соединений	145
Гидратация ацетиленовых углеводородов (158). Этилен (159). Циклогексен (160). Фурфурол (160). Дибутыловый эфир (161). Уксусноэтиловый эфир (162). Уксусноизоамиловый эфир (163). Бензойноэтиловый эфир (163). β -Пентаацетилглюкоза (164). Ацетат холестерина (165). Ацетанилид (165). Гидролиз бензойноэтилового эфира (166). <i>п</i> -Нитроанилин (166)	
10. Реакции конденсации	167
β -Оксимасляный альдегид (179). Ацетоуксусный эфир (179). Кориновая кислота (180). β -Фурфурилакриловая кислота (181). Дибензальацетон (181). Ацетофенон (182). Этилфенилкетон (183)	
11. Полимеризация и поликонденсация	184
Эмульсионная полимеризация метилметакрилата в присутствии инициатора персульфата аммония (191). Поликонденсация адипиновой кислоты с этиленгликолем (191). Поликонденсация фталевого ангидрида с глицеролом (192)	
12. Синтезы с помощью металлоорганических соединений	192
Аллилбензол (203). Бензгидрол (204). Диметилэтилкарбинол (204). Трифенилкарбинол (205). Пропионовая кислота (206). Бензойная кислота (206)	
13. Пиролиз	207
Дифенил (208). Циклопентанон (209). Кетен (209)	
III. Функциональный анализ органических соединений	211
1. Углеводороды	214
2. Галогенопроизводные	219
3. Оксипроизводные (спирты, фенолы, енолы)	221
4. Карбонильные соединения	234
5. Карбоновые кислоты	239

6. Простые эфиры	243
7. Сложные эфиры	246
8. Амины	248
9. Нитросоединения	254
10. Нитрозосоединения	255
11. Нитрилы	257
12. Тиолы (тиоспирты, тиофенолы)	257
13. Сульфокислоты	258
14. Анализ неизвестного органического соединения	259
15. Приготовление растворов и реактивов для анализа	263
16. Практические работы по тонкослойной хроматографии	264
Краткие сведения об основной справочной литературе по органической химии	271
Приложения	278

*Валентина Матвеевна Альбицкая, Хорен Ваганович Бальян,
Оскар Федорович Гинзбург, Зинаида Николаевна Коляскина,
Борис Сергеевич Купин, Лидия Алексеевна Павлова,
Наталия Александровна Разумова, Кира Борисовна Ралль,
Валентина Иосифовна Серкова, Мирослав Дмитриевич Стадничук*

**ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Редактор А. В. Бородина. Художник А. Н. Решетков
Художественный редактор Н. Е. Ильенко. Технический редактор Н. А. Битюкова
Корректор Т. А. Гринькова

Сдано в набор 3/IX 1973 г. Подп. к печати 20/V 1974 г. Формат 60×90¹/₁₆. Бум. тип. № 3. Объем 18 печ. л. (18, усл. печ. л.). Уч.-изд. л. 18,86. Изд. № Хим —483. Тираж 38 000 экз. Заказ № 684. Цена 76 коп.

План выпуска литературы издательства «Высшая школа» (вузы и техникумы) на 1974 г. Позиция № 77.

Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14.
Издательство «Высшая школа»

Ярославский полиграфкомбинат «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Ярославль, ул. Свободы, 97.

Л12 Лабораторные работы по органической химии. Под ред. О. Ф. Гинзбурга и А. А. Петрова. Учеб. пособие для химико-технологических специальностей вузов. Изд. 3-е. М., «Выш. школа», 1974.

286 с. с илл.

На обороте титула авт.: В. М. Альбицкая, Х. В. Бальян, О. Ф. Гинзбург [и др.].

В руководстве рассматриваются наиболее важные типы превращений органических соединений. В начале каждого раздела приведен краткий обзор по наиболее распространенным методам их осуществления, описан механизм реакций.

В руководстве описаны методы качественного и количественного функционального анализа, а также методы идентификации органических соединений. Заново переработана и расширена глава, посвященная хроматографии и ее применению для разделения и идентификации органических соединений.

20504—093
Л 001(01)—74 77—74

54