

# СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

## ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
114	Таблица 8, графа 2 справа	2,4-динитрофенил-1 гидразона	2,4-динитрофенил-1 гидразона
142	В формулах	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{OH} \\    \\ \text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{OH} \\    \\ \text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}-\text{OH} \end{array}$
143	3 сверху	галактоз	галактоза
201	21 сверху	поглощения	погашения
203	1 сверху	$\alpha$ -дикетонбензил	$\alpha$ -дикетон-бензил
214	17 сверху	аниона помещен в скобки.	аниона (показан в скобках)
227	В формуле	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N}-\text{NR} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{RN}-\text{NR} \\   \\ \text{H} \end{array}$
241	21 сверху	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ SO}_3\text{Na} \\   \\ \text{Cr}_2\text{O}_3 \\ 4 \text{ мм} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ SO}_3\text{Na} \\   \\ \text{Cr}_2\text{O}_3 \\ 0,4 \text{ мм} \end{array}$
305	На рис. 94	17-моноциангидрина	17-моноциангидрина
349	7 сверху	3,17-дикетостероида	3,17-дикетостероида
385	23 сверху	$\begin{array}{c} \text{R}_2\text{C} \text{ C(OAc)CH}_3 \\   \\ \text{S}_2\text{O}_8 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}_2\text{C}=(\text{OAc}) \text{CH}_3 \\   \\ \text{S}_2\text{O}_8 \end{array}$
402	в формуле	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \\   \\ \text{S}_2\text{O}_8 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \\   \\ \text{S}_2\text{O}_8 \end{array}$
407	3 снизу	15 см	15 мм
480	22 снизу	пробирку	пробирку
485	1 сверху	пробирку	пробирку

Современные методы эксперимента в органической химии. Зак. 1730.

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

Р. Н. СТЕРЛИНА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

акад. И. Л. КНУНЯНЦА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА • 1960

В сборник включены переводы книг Л. Физера и Р. Линстеда и др. Обе книги посвящены описанию современных методов синтеза, разделения и анализа органических веществ. Рассмотрены физико-химические методы исследований и анализа: хроматография, полярография, потенциометрия, спектроскопия и др. Особое внимание уделяется работе с малыми количествами веществ.

К книге Физера дается приложение, представляющее собой перечень реактивов и препаратов, применяемых в органическом синтезе, для которых приводятся методы получения и области применения.

Издание предназначено для широкого круга химиков-лаборантов, студентов и начинающих исследователей, работающих в области органической и биологической химии.

## СОДЕРЖАНИЕ

От издательства . . . . .	5
Л. Физер. Эксперимент в органической химии . . . . .	7
Р. Линстед и др. Современные методы и техника эксперимента в органической химии . . . . .	423

## ОТ ИЗДАТЕЛЬСТВА

Предлагаемые вниманию читателей книги Л. Физер «Эксперимент в органической химии» и Р. Линстед, Дж. Элвидж и М. Волли «Современные методы и техника эксперимента в органической химии» являются вполне современными учебными пособиями по органическому синтезу и основным методам исследования органических соединений.

Новая книга Л. Физера коренным образом переработана и значительно отличается от книг издания 1935 и 1941 годов. Подбор задач, рассчитанный на ознакомление учащихся с основными методами препаративной органической химии, приучает к работе с малыми количествами исходных и вспомогательных материалов и преследует цель привить самостоятельные навыки в работе.

Ограниченное число приведенных в книге синтетических работ находит свое объяснение в том, что при выполнении каждой из них учащемуся предлагается выделить все побочные продукты реакции, охарактеризовать их и проанализировать.

Время выполнения каждой задачи точно регламентируется, что дает возможность исполнителю правильно организовать рабочий день.

В книге Л. Физера значительное внимание уделено овладению различными методами выделения и идентификации органических веществ, а также новым методам органической химии, таким, как разделение смеси веществ на хроматографической колонке, бумажная хроматография, энзиматический синтез, определение строения органических веществ с помощью инфракрасных и ультрафиолетовых спектров поглощения и др.

Специальный раздел посвящен указаниям по пользованию литературой и справочниками. Очень полезной является также глава, посвященная работе со стеклом.

Большой раздел книги посвящен подробному описанию наиболее важных реактивов, их физическим и химическим свойствам и областям применения; так, при описании дегидратирующих, дегидрогалогенизирующих и других агентов приводятся сведения об их специфичности и границах использования. Этот раздел имеет ценность как самостоятельный справочный

материал. Реактивы расположены в алфавитном порядке, причем в большинстве случаев имеются ссылки на оригинальную литературу.

Методически книга построена хорошо (особенно интересны указания преподавателю), написана достаточно ясно и содержит очень большое количество весьма ценных для химика «мелких» указаний.

Весьма удачным дополнением к книге Л. Физера является книга Р. Линстеда и др., посвященная наиболее важным современным методам исследования органических веществ. В 30 главах книги (адсорбционная, разделительная и бумажная хроматография, фракционная экстракция, каталитическое гидрирование, препаративный электролиз, элементарный анализ, потенциометрическое титрование, полярографический и колориметрический анализ, спектрометрия и т. д.) освещены именно те методы исследования, идентификации и анализа веществ, без знания которых в настоящее время химик работать не может. Ценным является также включение описаний сравнительно простых операций, таких, как окончательная очистка и осушка веществ для анализа, реакции в трубке Карюса, фракционная перегонка и др., овладение которыми является совершенно необходимым. Очень полезным справочным пособием может служить иллюстративный материал.

В каждой главе описан общий метод, а на конкретных примерах с детальным описанием эксперимента показаны возможности метода. Как справедливо указывают авторы, выбранные ими примеры действительно являются вполне надежными и исчерпывающе характеризуют тот или иной метод. В конце каждой главы приведена основная литература. Как и в книге Л. Физера, особое внимание уделено работе с малыми количествами веществ.

Настоящий сборник является, несомненно, ценным учебным и научно-методическим пособием для студентов вузов, аспирантов, лаборантов и начинающих научных работников.

Л. ФИЗЕР

## ЭКСПЕРИМЕНТ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



L. F. FIESER

EXPERIMENTS  
IN ORGANIC CHEMISTRY

BOSTON, 1955

От автора . . . . . 17

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

Глава 1. Введение . . . . .	16
Глава 2. Перегонка . . . . .	23
Практические работы . . . . .	25
1. Калибровка термометров . . . . .	25
2. Прибор для перегонки . . . . .	26
3. Перегонка бензола и смеси бензола с водой . . . . .	26
4. Перегонка смеси четыреххлористый углерод—толуол . . . . .	28
5. Перегонка азеотропных смесей . . . . .	28
Вопросы . . . . .	29
Глава 3. Фракционная перегонка . . . . .	30
Практические работы . . . . .	33
1. Прибор для фракционной перегонки . . . . .	33
2. Метиловый спирт—вода . . . . .	34
3. Четыреххлористый углерод—толуол . . . . .	35
4. Разгонка неизвестной смеси . . . . .	35
Вопросы . . . . .	36
Глава 4. Температура плавления . . . . .	37
Практические работы . . . . .	39
1. Прибор для определения температуры плавления . . . . .	39
2. Определение температуры плавления . . . . .	40
3. Определение температуры плавления известного вещества . . . . .	41
4. Определение температуры плавления смеси . . . . .	41
5. Определение температуры плавления неизвестного вещества . . . . .	42
6. Определение молекулярного веса по Расту . . . . .	42
Глава 5. Взвешивание и измерение объемов . . . . .	47
Практические работы . . . . .	48
1. Определение веса . . . . .	48
2. Измерение объемов . . . . .	50
3. Титрование . . . . .	51
4. Применение калиброванных пробирок и пипеток . . . . .	51
5. Хранение калиброванных пробирок и пипеток . . . . .	52
Глава 6. Кристаллизация . . . . .	53
Практические работы . . . . .	57
1. Оборудование . . . . .	57
2. Испытание на растворимость . . . . .	63
3. Обесцвечивание растворов норитом . . . . .	65
4. Разделение смесей . . . . .	68
5. Очистка неизвестного вещества . . . . .	70

Глава 7. Экстракция . . . . .	72
Практические работы . . . . .	75
1. Посуда и реактивы . . . . .	75
2. Разделение веществ кислотного и нейтрального характера . . . . .	75
3. Выделение красителя желтого Марциуса . . . . .	78
4. Разделение смеси веществ . . . . .	80
Глава 8. Перегонка с паром . . . . .	81
Практические работы . . . . .	83
1. Регенерация растворенного вещества . . . . .	83
2. Выделение природного продукта . . . . .	84
Вопросы . . . . .	85
Глава 9. Циклогексен . . . . .	86
Практическая работа . . . . .	87
Получение циклогексена . . . . .	87
Глава 10. Алканы и алкены . . . . .	89
Практические работы . . . . .	89
1. Бромная вода . . . . .	89
2. Бром в неводном растворителе . . . . .	89
3. Проба с подкисленным раствором перманганата калия . . . . .	90
4. Серная кислота . . . . .	90
5. Бромирование пербромидом пиридинийбромидом . . . . .	90
6. Образование бромгидрина . . . . .	91
7. Проба на ненасыщенность (кратная связь) . . . . .	91
Глава 11. Холестерин . . . . .	92
Практические работы . . . . .	93
1. Холестерин из желчных камней . . . . .	93
2. Цветная проба Либермана-Бурхарда . . . . .	94
3. Проба с двуокисью селена . . . . .	96
4. Проба с тетранитрометаном . . . . .	96
Глава 12. Бромистый <i>n</i> -бутил . . . . .	98
Практическая работа . . . . .	100
Получение бромистого <i>n</i> -бутила . . . . .	100
Вопросы . . . . .	101
Глава 13. Трифенилкарбинол . . . . .	102
Практические работы . . . . .	103
1. Метилбензоат . . . . .	103
2. Магнийбромфенил . . . . .	104
3. Трифенилкарбинол . . . . .	105
4. Реакции трифенилкарбинола . . . . .	106
5. Идентификация трифенилкарбинола . . . . .	107
Глава 14. Альдегиды и кетоны . . . . .	108
Практические работы . . . . .	109
1. Фенилгидразоны . . . . .	109
2. 2,4-Динитрофенилгидразоны . . . . .	110
3. Семикарбазоны . . . . .	111
4. Образование бисульфитных соединений . . . . .	112
5. Иодоформная реакция . . . . .	112
6. Исследование неизвестного вещества . . . . .	113
7. Цитраль . . . . .	113
8. Разделение смеси флуорен—флуоренон по Жирану . . . . .	113

Глава 15. Распределительная хроматография . . . . .	117
Практические работы . . . . .	118
1. Приготовление колонки для хроматографирования . . . . .	118
2. Ацелирование холестерина . . . . .	119
3. Разделение флуорена и флуоренона . . . . .	120
4. Исследование маточного раствора после отделения трифенилкарбинола . . . . .	120
Глава 16. Адипиновая кислота . . . . .	122
Практические работы . . . . .	122
1. Циклогексанон . . . . .	122
2. Адипиновая кислота . . . . .	124
Глава 17. Миндальная кислота . . . . .	126
Практическая работа . . . . .	126
1. Миндальная кислота . . . . .	126
Глава 18. Пинакон и пинаколин . . . . .	129
Практические работы . . . . .	130
1. Гидрат пинакона . . . . .	130
2. Пинаколин . . . . .	131
3. Оксим пинаколины . . . . .	132
Глава 19. Ангидрид янтарной кислоты . . . . .	133
Практические работы . . . . .	134
1. Ангидрид янтарной кислоты . . . . .	134
2. Сукцинаниловая кислота . . . . .	134
3. Сукцинанилид . . . . .	135
Вопросы . . . . .	135
Глава 20. Амины . . . . .	136
Практические работы . . . . .	136
1. Основность . . . . .	136
2. Проба Хинсберга . . . . .	137
3. Твердые производные аминов . . . . .	138
4. Неизвестные вещества . . . . .	139
Вопросы . . . . .	139
Глава 21. Сахара . . . . .	140
Практические работы . . . . .	142
1. Проба с жидкостью Фелинга . . . . .	142
2. Проба с реактивом Толленса . . . . .	144
3. Проба с тетрацоловым красным . . . . .	144
4. Фенилозаоны . . . . .	145
5. Гидролиз дисахарида . . . . .	145
6. Трифенилметилацетаты . . . . .	146
7. Неизвестные вещества . . . . .	147
Глава 22. Энзиматическое расщепление <i>d,l</i> -аланина . . . . .	148
Практическая работа . . . . .	149
Получение <i>N</i> -ацетил- <i>d,l</i> -аланина . . . . .	149
Энзиматическое расщепление ацетил- <i>d,l</i> -аланина . . . . .	150
Глава 23. Нингидрин . . . . .	152
Практические работы . . . . .	154
1. Натрий-2-карбометоксининдандион-1,3 . . . . .	154
2. Индандион-1,3 . . . . .	156
3. 2-Нитроиндандион-1,3 . . . . .	157

4. 2-Бром-2-нитроиндандион-1,3 . . . . .	158
5. Индантрион-1,2,3 . . . . .	158
6. Нингидрин . . . . .	159
Глава 24. Хроматография аминокислот на бумаге . . . . .	160
Практические работы . . . . .	165
1. Техника хроматографии . . . . .	165
2. Хроматограммы, оставляемые на ночь . . . . .	168
3. Выделение свободных кислот . . . . .	169
4. Хроматографирование смеси известных веществ . . . . .	169
5. Обнаружение свободных аминокислот . . . . .	169
6. Капельная проба с нингидрином . . . . .	169
7. Капельная проба с перманганатом калия . . . . .	170
8. Отличие тирозина от серосодержащих аминокислот . . . . .	170
9. Белковый гидролизат . . . . .	171
10. Неизвестные вещества . . . . .	171
11. Выделение пролина, лейцина и глицина . . . . .	172
12. Выделение пролина из белкового гидролизата . . . . .	174
Глава 25. Натриевая соль <i>n</i> -толуолсульфокислоты . . . . .	175
Практические работы . . . . .	176
1. Получение натриевой соли <i>n</i> -толуолсульфокислоты . . . . .	176
2. Идентификация продукта . . . . .	177
Вопросы . . . . .	177
Глава 26. Получение сульфаниламида ( <i>n</i> -аминобензолсульфамида, стрептоцида) из бензола . . . . .	178
Практические работы . . . . .	179
1. Нитробензол . . . . .	179
2. Анилин . . . . .	181
3. Ацетанилид . . . . .	182
4. Сульфаниламид . . . . .	183
Глава 27. Дифенилметан . . . . .	185
Практическая работа . . . . .	185
Получение дифенилметана . . . . .	185
Глава 28. Синтез и восстановление антрахинона . . . . .	187
Практические работы . . . . .	188
1. <i>o</i> -Бензоилбензойная кислота . . . . .	188
2. Антрахинон . . . . .	190
3. Антрон . . . . .	190
4. Восстановление антрона до антрацена по Мартину . . . . .	191
Глава 29. Бензсфенон и бензпинакон . . . . .	193
Практические работы . . . . .	194
1. Бензсфенон . . . . .	194
2. Бензпинакон . . . . .	195
3. Щелочное разложение . . . . .	196
4. Пинаколиновая перегруппировка . . . . .	196
Глава 30. Производные 1,2-дифенилэтана . . . . .	198
Практические работы . . . . .	199
1. Бензоин . . . . .	199
Абсорбционная спектроскопия . . . . .	200
Получение бензона . . . . .	201
2. Бензил и 2,3-дифенилхиноксалин . . . . .	202
Получение бензила . . . . .	203
Получение 2,3-бензилхиноксалина . . . . .	204

3. мезо-Гидробензоин . . . . .	204
Получение мезо-гидробензоина . . . . .	205
4. Восстановительное ацетилирование бензила . . . . .	205
Получение <i>цис</i> - и <i>транс</i> -стильбен- $\alpha, \beta$ -диолинацетатов . . . . .	206
5. <i>транс</i> -Стильбен . . . . .	208
Получение <i>транс</i> -стильбена . . . . .	210
6. мезо-Стильбендибромид . . . . .	211
7. Дифенилацетилден (толан) . . . . .	211
Получение дифенилацетилдена . . . . .	212
8. <i>цис</i> - и <i>транс</i> - $\alpha$ -Фенилкоричные кислоты . . . . .	213
Получение изомерных $\alpha$ -фенилкоричных кислот . . . . .	215
9. <i>цис</i> -Стильбен и <i>d,l</i> -стильбендибромид . . . . .	216
Получение <i>цис</i> -стильбена и его дибромид . . . . .	217
Глава 31. <i>d,l</i> -Гидробензоин . . . . .	219
Практическая работа . . . . .	220
Получение <i>d,l</i> -гидробензоина . . . . .	220
Глава 32. Азокрасители . . . . .	223
Практические работы . . . . .	224
1. Диазотирование . . . . .	224
2. Оранжевый II (натриевая соль 1- <i>n</i> -сульфобензолазонафта- ла-2) . . . . .	224
3. Метилоранжевый (натриевая соль <i>n</i> -сульфобензолазо- 4-диметиланилина) . . . . .	225
Испытание красителей . . . . .	226
Растворимость и окраска . . . . .	226
Восстановление . . . . .	226
Присоединение бисульфата . . . . .	227
Глава 33. <i>n</i> -Хлортолуол . . . . .	228
Практические работы . . . . .	228
1. Получение хлорида меди (I) . . . . .	228
2. Диазотирование . . . . .	229
3. Реакция Зандмейера . . . . .	229
Глава 34. Люминол . . . . .	231
Практическая работа . . . . .	232
Получение люминола . . . . .	232
Глава 35. Бензойная кислота и фенилглиоксиловая кислота . . . . .	234
Практические работы . . . . .	234
1. Бензойная кислота (окисление в кислой среде) . . . . .	234
2. Бензамид . . . . .	235
3. Фенилглиоксиловая кислота (окисление в щелочной среде) . . . . .	236
Глава 36. Ацетилсалициловая кислота (аспирин) . . . . .	237
Практическая работа . . . . .	237
Получение ацетилсалициловой кислоты . . . . .	237
Глава 37. Хиноны . . . . .	239
Практические работы . . . . .	240
1. 1,2-Нафтохинон . . . . .	240
2. Метил-1,4-нафтохинон . . . . .	241
3. 2-Метил-1,4-нафтогидрохинон . . . . .	242
4. Витамин K <sub>1</sub> (2-метил-3-фитил-1,4-нафтохинон) . . . . .	242
5. Фтиокол (2-метил-3-окси-1,4-нафтохинон) . . . . .	244

Глава 38. Перегонка в вакууме . . . . .	245
1. Перегонные аппараты . . . . .	245
2. Вакуумные насосы . . . . .	250
3. Зависимость температуры кипения от давления . . . . .	250
4. Перегонка твердых веществ . . . . .	252
Глава 39. Красители и крашение . . . . .	255
Практические работы . . . . .	255
Крашение . . . . .	255
1. Пикриновая кислота (прямой краситель для шелка и шерсти) . . . . .	256
2. Конго красный (бензидиновый краситель) . . . . .	256
3. Оранжевый II . . . . .	256
4. Эозин (прямой краситель для шелка и шерсти) . . . . .	256
5. Трифенилметановые красители . . . . .	257
6. Примулин (проявляющийся краситель) . . . . .	257
7. Паранитроанилиновый красный (ледяной краситель) . . . . .	257
8. Кубовые красители (индиго, индантеновый бриллиантовый фиолетовый, индантеновый желтый) . . . . .	257
Синтезы красителей . . . . .	258
1. Фенолфталеин . . . . .	258
2. Флуоресцеин . . . . .	258
3. Кристаллический фиолетовый (краситель трифенилметанового ряда) . . . . .	258
Глава 40. Желтый Марциуса . . . . .	259
Практические работы . . . . .	260
1. 2,4-Динитро-1-нафтол (I) . . . . .	260
2. 2,4-Диамино-1-нафтол . . . . .	261
3. Хлоргидрат 2-амино-1,4-нафтохинонимина (II) . . . . .	262
4. Диацетат 2-амино-1,4-нафтохинонимина (III) . . . . .	262
5. 2,4-Диацетиламино-1-нафтол (IV) . . . . .	263
6. 2-Ацетиламино-1,4-нафтохинон (V) . . . . .	263
7. 2-Амино-1,4-нафтохинон (VI) . . . . .	263
8. 4-Амино-1,2-нафтохинон (VII) . . . . .	264
Глава 41. Качественный органический анализ . . . . .	265
Методы исследований . . . . .	266
1. Физическое состояние . . . . .	266
2. Элементарный анализ . . . . .	266
3. Исследование растворимости . . . . .	269
4. Специфические пробы для установления класса соединения . . . . .	274
5. Окончательная идентификация вещества . . . . .	274
Глава 42. Справочная литература . . . . .	275

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

Глава 43. Температура . . . . .	279
1. Температура и продолжительность реакции . . . . .	279
2. Температура воздуха лабораторного помещения . . . . .	280
3. Ориентировочное определение температуры . . . . .	280
4. Обогревающие бани . . . . .	281
5. Охлаждающие бани . . . . .	282
6. Проведение реакций при повышенном давлении . . . . .	283
7. Приборы для определения температуры плавления . . . . .	285
8. Блоки для определения температуры плавления . . . . .	287
9. Определение температуры плавления микрометодом . . . . .	288

Глава 44. Перегонка, фильтрование, выпаривание . . . . .	290
1. Перегонка в вакууме . . . . .	290
2. Перегонка с паром . . . . .	292
3. Фильтрование . . . . .	294
4. Микрофильтрование . . . . .	295
5. Выпаривание растворителей . . . . .	299
Глава 45. Посуда и различные приспособления для синтетических работ . . . . .	301
1. Мешалки . . . . .	301
2. Затворы для мешалок . . . . .	302
3. Приспособления для добавления реагентов . . . . .	303
4. Ловушки для газов . . . . .	304
5. Приборы для проведения реакций Гриньяра . . . . .	306
6. Приборы для получения органических соединений литья . . . . .	310
Глава 46. Стеклодувные работы . . . . .	313
Различные типы стекла . . . . .	313
Резка стеклянных трубок . . . . .	314
Развертывание концов трубок . . . . .	315
Сгибание трубок . . . . .	315
Запайвание трубок . . . . .	316
Спаивание трубок . . . . .	317
Выдувание колб . . . . .	318
Внутренние спаи . . . . .	318
Изгибание кольца . . . . .	320
Шлифовка стекла . . . . .	320
Глава 47. Некоторые растворители, осушители и газообразные реагенты . . . . .	323
Растворители . . . . .	323
Ацетон . . . . .	323
Ацетонитрил . . . . .	323
Бензол, свободный от тиофена . . . . .	323
Диметилформамид . . . . .	324
1,4-Диоксан . . . . .	324
o-Дихлорбензол . . . . .	326
Дихлорэтан . . . . .	326
Диэтиленгликоля эфиры . . . . .	326
Лигроин и петролейный эфир . . . . .	326
Метилен хлористый . . . . .	327
Метиловый спирт . . . . .	327
Метилциклогексан . . . . .	328
Метилэтилкетон . . . . .	328
Нитроалканы . . . . .	328
Нитробензол . . . . .	328
Пиридин . . . . .	329
Сероуглерод . . . . .	329
Тетрагидрофуран . . . . .	329
сим-Тетрахлорэтан . . . . .	330
Толуол, свободный от серосодержащих соединений . . . . .	330
1,2,4-Трихлорбензол . . . . .	330
Триэтиленгликоль (триглицоль) . . . . .	331
Уксусная кислота . . . . .	331
Хинолин . . . . .	331
Хлорбензол . . . . .	331
α-Хлорнафталин . . . . .	332

Хлороформ . . . . .	332
Четыреххлористый углерод . . . . .	332
Этилацетат . . . . .	332
Этиленгликоля эфиры (целлозольвы) . . . . .	333
Этиловый спирт абсолютный . . . . .	333
Эфир безводный . . . . .	335
Осушители . . . . .	336
Кали, едкое . . . . .	336
Калий углекислый . . . . .	336
Кальций хлористый . . . . .	336
Натрий в виде проволоки . . . . .	336
Пятиокись фосфора . . . . .	337
Соли: $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{MgSO}_4$ , $\text{CaSO}_4$ . . . . .	337
Хлопковая вата . . . . .	338
Газообразные реагенты . . . . .	338
Азот . . . . .	338
Аммиак . . . . .	339
Бромистый водород . . . . .	340
Сернистый газ . . . . .	340
Углерода двуокись . . . . .	340
Углерода окись . . . . .	341
Хлор . . . . .	341
Хлористый водород . . . . .	342
Приложение . . . . .	344
Реагенты . . . . .	344
Предметный указатель . . . . .	609

## ОТ АВТОРА

В основу этой книги положены материалы, имеющиеся в предыдущих изданиях, опубликованных в 1935 и 1941 гг., однако большинство сохраненных в ней экспериментов в значительной степени пересмотрено. Так, например, улучшены способы получения циклогексена, миндальной кислоты, нитробензола, анилина, антрахинона, *n*-хлортолуола и ацетилсалициловой кислоты. Включены новые работы по жидкостной и бумажной хроматографии, энзиматическому разделению веществ, выделению растительных и животных продуктов, синтезу нингидрина, *цис*- и *транс*-стильбенов, толана и родственных ему продуктов (для которых приведены данные инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии).

Чтобы способствовать развитию мышления студентов и привить им интерес к работе, в книгу включено большее количество экспериментальных задач и исследований неизвестных соединений. Для идентификации компонентов бинарных смесей и определения их соотношения описана фракционная перегонка с применением доступной, но эффективной набивки для колонки. Идентификация неизвестных веществ включена в опыты, посвященные изучению карбонильных соединений, аминов, аминокислот и сахаров, и в главу о качественном анализе. Техника измерения твердых и жидких веществ в количестве нескольких миллиграммов, с помощью обычных весов и линейки, позволяет производить определение молекулярного веса по Рау, определение соотношения между количеством угля, применяемого для обесцвечивания, и адсорбированного им вещества, а также получать производные различных веществ в количестве нескольких миллимолей. Последовательность расположения синтетических работ, различные пути и приемы их проведения рассчитаны на проявление инициативы студентов.

Типовые синтезы обычно осуществляются с макроколичествами веществ, но для усвоения более совершенной техники эксперимента, возможности проведения в отведенное время большего числа опытов и экономии реактивов и посуды приводится описание полумикро- и полумикрометодов. Некоторые новые типы приборов, предлагаемые для лучшего и более удобного экспериментирования, сейчас уже имеются в продаже.

Вторая часть книги пересмотрена с учетом мнения читателей по поводу ценности различных разделов. Те разделы, которые представляли ограниченный интерес, опущены. Другие переделаны и сокращены. Ранее очень короткий раздел о реактивах расширен Мэри Физер; в него включено 320 наименований реактивов общего и специального назначения и 870 литературных ссылок. Замечания о свойствах и областях применения реактивов даны сокращенно, применительно к уровню химиков-исследователей, но они могут быть полезны и студентам.

## ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

### Глава 1

#### ВВЕДЕНИЕ

Главы 2—8 этой книги посвящены методам очистки органических соединений путем перегонки, кристаллизации или экстракции и установлению чистоты соединений по температурам их кипения и плавления, цвету и др. Эти методы являются основными при любом экспериментировании в лаборатории органической химии, они широко применяются в описанных ниже опытах и синтезах, а также при идентификации неизвестных соединений. Поэтому важно, чтобы принципы, положенные в основу эксперимента, были до конца поняты, а описываемые приемы хорошо усвоены. Вот почему начальные главы посвящены вопросам техники синтеза и исследования известных соединений.

*Полумacro- и полумикрометоды эксперимента.* Большинство работ, приведенных в книге, выполняются полумacroметодом, т. е. с 1—2 г твердого вещества или с 10—20 мл жидкости, а ряд работ — полумикрометодом, т. е. со 100—200 мг твердого вещества или жидкости. По сравнению со старым методом, требующим 10—20 г твердого вещества или 100—200 мл жидкости, полумacro-полумикрометод является заметным шагом вперед и создает возможность экономии времени и материалов. Кроме того, следует иметь в виду, что в своей научной и практической работе химики обычно пользуются этим методом (за исключением случаев приготовления больших количеств исходных материалов); при работе с малодоступными соединениями приходится пользоваться более точным методом — микрометодом (10—20 мг). Некоторые аналитические опыты, приведенные в учебнике, посвящены открытию или определению нескольких микрограммов вещества.

Для правильной работы полумacro-полумикрометодом (чему, мы надеемся, научатся пользующиеся этой книгой) желательно, если не обязательно, иметь дополнительное оборудование. Некоторые из требуемых принадлежностей, часть которых

является новыми, описываются в главах 1—8. Совершенно необходимо наличие простых по конструкции предметов, таких, как мешалки, промывалки или капиллярные пипетки. Они должны быть изготовлены студентом, когда он достигнет разделов, в которых говорится об их устройстве и использовании. Ряд

необходимых принадлежностей может быть приобретен в магазинах.

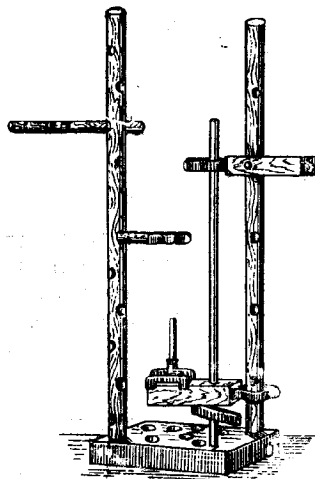


Рис. 1. Деревянный штатив.

Основание штатива представляет собой деревянную пластину размером  $2,5 \times 15 \times 15$  см, в которой просверлены отверстия для помещения вертикальных направляющих. В двух больших стержнях (длина 45 см, диаметр 1,8 см) просверлены отверстия (1,2 см) для закрепления зажимов. Короткий гладкий стержень (длина 30 см, диаметр 1,1 см) служит вспомогательной опорой для скользящих держателей.

(см. рис. 3, стр. 22). Они находят самое разнообразное применение в лабораторной практике. Штативы собраны из обычных доступных деталей. Пружинные зажимы (типа прищепок для сушки белья) устроены так, что они плотно входят в отверстия, просверленные по высоте направляющих стержней штативов. Если на направляющий стержень надевают скользящий держатель, то его закрепляют с помощью штифта. Пружинные зажимы имеют закругленные выемки размером 11 и 19 мм, которые плотно удерживают стеклянную посуду диаметром от 10 до 30 мм. Такие штативы можно быстро и легко собрать и установить на требуемой высоте нужные кольца и зажимы. Кроме дерева, хорошим материалом для изготовления основания штативов служат бруски корда (рис. 2). Эти бруски снабжены отверстиями, которые сделаны для уменьшения веса прибора и

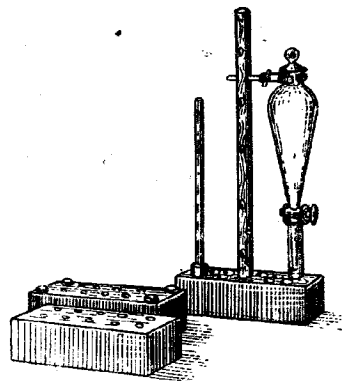


Рис. 2. Штатив с основанием, выполненным из бруса корда.

Очень удобными приспособлениями, находящими широкое применение, являются деревянные штативы (рис. 1 и 2) и блок для сушки посуды

для большей устойчивости направляющих. Отверстия с обеих сторон обрабатывают круглым напильником с таким расчетом, чтобы в них входили вертикальные направляющие диаметром 18 мм. Для их уплотнения в отверстиях имеются прокладки из полос медной фольги толщиной 0,25 мм. Резиновые подставки для основания (см. рис. 2, средний брусок) могут быть сделаны из кусочков вакуумной резиновой трубки, которые приклеивают жидким клеем (порошок алюминия на нитроцеллюлозной основе). Все основание с помощью пульверизатора покрывают алюминиевой краской. Направляющие стержни поддерживаются еще снизу пробками со специально просверленными отверстиями. Углубления, предназначенные для пробирок, должны иметь прокладки из кусочков корковой пробки. Как показано на рис. 2, в пробирку может быть вставлена делительная воронка.

Сушильный блок имеет желоб, который используют для пропускания толстостенной вакуумной резиновой трубки, соединяющей с вакуумом маленькие колбы для фильтрования, что придает им определенную устойчивость (ср. рис. 23, стр. 59). Блок имеет также колышки для сушки и хранения приборов, отверстия для мешалок и для пробирок из стекла пирекс следующих размеров (в мм):

$25 \times 150$	$13 \times 100$
$20 \times 150$	$10 \times 75$

Размеры желобов в сушильном блоке и скользящем держателе штатива таковы (4 см), что они могут быть использованы как подставка для микроргорелки (высота 6 см), ножки цоколя которой захватывают края желоба.

Если в числе имеющегося оборудования сушильный блок и штатив с направляющими отсутствуют, то их можно сделать самому. Приведенные на рис. 1 и 3 устройства могут быть изменены или упрощены. Простой сушильный блок показан на рис. 3. Как уже говорилось, он может служить подставкой для фильтровальных колбочек и для микроргорелки. Так же может быть использован один из скользящих держателей штатива (см. рис. 1).

В случае, если придется изготавливать такой штатив, для сверления большего отверстия нужно пользоваться сверлом 18 мм, оба конца стержня подгоняют зачисткой наждачной бумагой. Штатив может быть, несомненно, улучшен.

Новые методы, приемы и приборы, впервые опубликованные в этом издании книги, являются результатом длительной работы автора. Приведенные выходы и время выполнения эксперимента установлены и улучшены в результате многократ-

ного, иногда до десятков раз, повторения опытов, предпринимавшихся с целью отработки деталей. И если в первых опытах студенту не удастся добиться этих результатов, не следует расстраиваться и падать духом. В первых опытах не нужно спешить. Рекомендуется тщательно выполнять все указания прописи, стараться освоить оборудование и приобрести нуж-

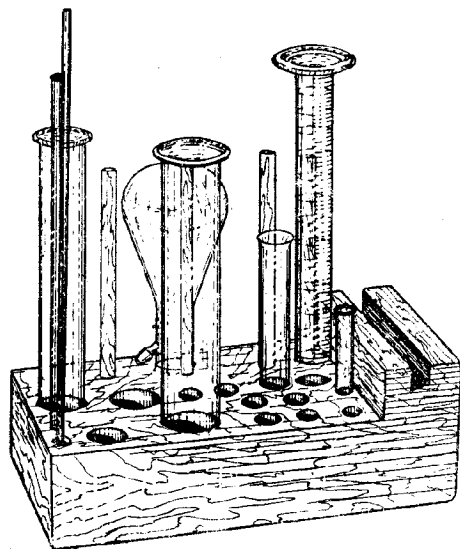


Рис. 3. Сушильный блок.

ные навыки, чтобы достигнуть указанных выходов. Когда основные приемы будут усвоены, нужно стараться ускорить темп работы, чтобы избежать бесполезной траты времени. Если операция А включает нагревание или охлаждение, не требующее в продолжение определенного периода времени наблюдения, можно приступить к операции Б. Можно частично сэкономить время, если отдельные части оборудования мыть немедленно после его использования, пока еще известно, чем они загрязнены и как их легче отмыть. Когда остатки на стенках сосудов высохнут и затвердеют, сделать это будет значительно труднее.

## Глава 2

### ПЕРЕГОНКА

Аппарат для перегонки (рис. 4) состоит из перегонной колбы емкостью 50 мл, снабженной термометром (шарик которого находится в пространстве, заполненном парами), холодильни-

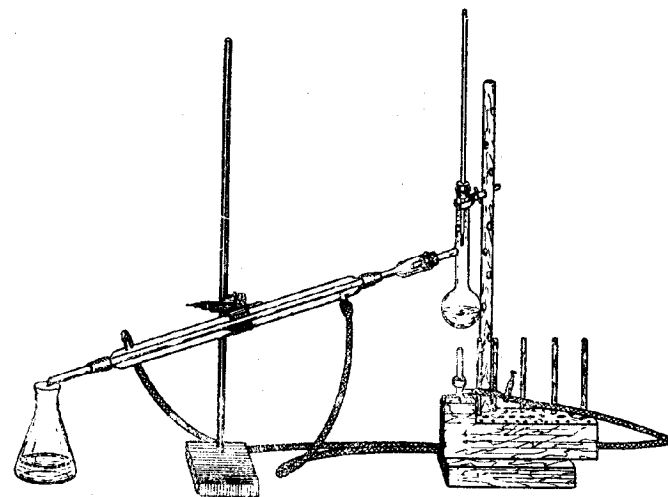


Рис. 4. Аппарат для перегонки.

ка, приемника (колбы Эрленмейера) и микрогорелки, укрепленной на блоке, подача газа в которую регулируется винтовым зажимом.

**Температура кипения чистой жидкости.** Если в перегонной колбе нагревать на маленьком пламени чистую воду, то давление пара жидкости, молекулы которой будут стремиться оторваться от поверхности, увеличивается до тех пор, пока не станет равным атмосферному. Дальнейшее нагревание обеспечивает теплоту испарения, нужную для превращения жидкости в пар, который поднимается к шейке колбы, где сначала кон-



депсируется и стекает вниз. Когда шейка достаточно нагреется, пар начинает проходить через отводящую трубку в холодильник. Перегонку ведут медленно, но непрерывно, так, чтобы на шарике термометра всегда висела капля конденсата и чтобы он все время омывался струей пара; при соблюдении этих правил пар и жидкость будут находиться в равновесии и показываемая термометром температура будет истинной температурой кипения. Если применять слишком сильное нагревание, то пары перегреваются, капля жидкости исчезнет, равновесие жидкость—пар нарушится и температура поднимется выше точки кипения.

При тщательном соблюдении соответствующих условий перегонки можно избежать перегрева пара, но некоторое перегревание жидкости почти неизбежно, так как все получаемое тепло не может немедленно затратиться на испарение. Следовательно, если шарик термометра погружен в кипящую жидкость, он может показывать температуру несколько более высокую, чем температура кипения.

Термометр, находящийся в пространстве, заполненном парами, будет показывать истинную температуру кипения даже в том случае, если в жидкости растворено нелетучее соединение. Например, если перегонять раствор сахара в воде, то термометр, находящийся в парах, во время всей перегонки показывает  $100^\circ$  (при 760 мм), хотя уже вначале температура кипящей жидкости немного больше  $100^\circ$  и по мере увеличения концентрации сахара в растворе продолжает возрастать. Давление пара раствора зависит от количества молекул воды, присутствующих в данном объеме, и, следовательно, с увеличением концентрации молекул нелетучего сахара и уменьшения концентрации воды давление пара при данной температуре уменьшается и для кипения требуется более сильное нагревание. Однако молекулы сахара остаются в растворе и капля, находящаяся на шарике термометра, подобно дистилляту, является чистой водой, находящейся в равновесии с водяным паром.

Когда перегонка ведется в сообщаемой с воздухом системе и температурой кипения является температура, при которой давление паров кипящей жидкости равно атмосферному, следует установить по барометру, каково барометрическое давление, и с помощью табл. 1 внести соответствующие поправки на отклонения от нормального давления (760 мм). Перегонка может вестись также в вакууме, создаваемом водоструйным или масляным насосом, что значительно снижает температуру кипения.

**Перегонка смесей.** Растворы смешивающихся жидкостей, таких, например, как четыреххлористый углерод (т. кип.  $76,7^\circ$ ) и толуол (т. кип.  $110,6^\circ$ ), перегоняются при температурах, про-

межуточных между температурами кипения индивидуальных соединений, причем состав дистиллята в продолжение всего процесса меняется. Так как в случае двух взаиморастворимых веществ каждое вещество разбавлено другим, то следствием этого является уменьшение давления пара, которое может при данной температуре соответствовать данному веществу. Однако общее давление определяется обеими жидкостями и кипение начинается тогда, когда сумма обоих парциальных давлений равна атмосферному.

Смесь жидкостей определенного состава, которая перегоняется при постоянной температуре без изменения состава, называется *azeотропной*. Температура кипения такой смеси обычно ниже наиболее низкокипящего компонента, но иногда бывает выше наиболее высококипящего компонента; она никогда не бывает промежуточной. Обычный этиловый спирт является азеотропом (т. кип.  $78,1^\circ$ ) и состоит из 95,5% вес. этилового спирта (т. кип.  $78,4^\circ$ ) и 4,5% вес. воды. Азеотропная смесь из 32,4% этилового спирта и 67,6% бензола (т. кип.  $80,1^\circ$ ) кипит при  $68,2^\circ$ . Тройной азеотроп (т. кип.  $64,9^\circ$ ) содержит 74,1% бензола, 18,5% этилового спирта и 7,4% воды. Абсолютный спирт получают добавлением бензола к 95%-ному спирту; при перегонке вода удаляется в виде летучей азеотропной смеси.

ТАБЛИЦА 1  
Изменение температуры кипения в зависимости от давления

Давление мм	Температура кипения, $^\circ\text{C}$	
	вода	бензол
780	100,7	81,2
770	100,4	80,8
760	100	80,1
750	99,6	79,9
740	99,3	79,5
584	92,8	71,2

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### 1. Калибровка термометров

Нулевую точку шкалы определяют, измеряя температуру хорошо перемешиваемой смеси толченого льда и дистиллированной воды. Точку, соответствующую  $100^\circ$ , определяют следующим образом: помещают в пробирку размером  $25 \times 150$  мм

10 мл воды, пробирку зажимают в вертикальном положении и для предотвращения толчков при кипении добавляют один кусочек карборунда\*. Нагревают воду до слабого кипения, держат термометр в парах и отмечают точку, соответствующую 100°. Затем погружают термометр в кипящую жидкость и наблюдают, имеется ли перегрев.

## 2. Прибор для перегонки

Прибор для перегонки (см. рис. 4) состоит из перегонной колбы емкостью 50 мл и короткого холодильника (общая длина 50 см). Употребляют корковые пробки, так как резиновые набухают в органических растворителях, особенно в бензоле, который в дальнейшем будет подвергнут перегонке. Бензол чрезвычайно горюч, поэтому корковые соединения должны быть очень плотными. Выбирают пробку, которая вначале только на 4—5 мм входит в отверстие, и размягчают ее, прокатывая под деревянным блоком; эта обработка уменьшает размер пробки и предотвращает разламывание ее при сверлении. Сверло выбирают так, чтобы оно давало отверстие немногим меньше требуемого. При работе со сверлом его держат в правой руке, а пробку в левой. После каждого поворота сверла меняют положение пробки в руке и следят за тем, чтобы сверло стояло прямо. Когда пробка наполовину просверлена, вынимают сверло, выталкивают застрявшую в нем пробку (если таковая имеется) и кончают сверлить отверстие с другой стороны. Пробуют, входит ли трубка в отверстие, и в случае надобности расширяют его круглым напильником с обеих сторон, часто проверяя его размер, до тех пор, пока трубка не будет плотно входить в него без усилия. Тот конец трубки или термометра, который должен быть вставлен, зажимают в руке и осторожно вдвигают в пробку, поворачивая последнюю. Если трубку держать далеко от того ее конца, который вставляют в пробку, то она легко может сломаться и нанести острый порез. Шарик термометра должен находиться чуть ниже отверстия отводящей трубки и в центре горла перегонной колбы.

## 3. Перегонка бензола и смеси бензола с водой

В сухую перегонную колбу помещают 20 мл бензола и кипящий камешек, проверяют плотность соединений и нагревают колбу непосредственно на маленьком пламени, пока не начнется кипение. Затем пламя регулируют так, чтобы перегонка шла

\* Указание преподавателю. Достаточно 400 г карборунда, чтобы обеспечить 90 студентов 300 кипящими камешками. Камешки следует хранить в закрытом корковой пробкой сосуде.

с постоянной скоростью (приблизительно 1 капля в секунду). Слабое помутнение первых порций конденсата указывает на наличие следов воды в бензоле или пленки влаги на стенках колбы. Когда конденсат станет прозрачным и условия, необходимые для равновесия пар—жидкость, будут удовлетворены,

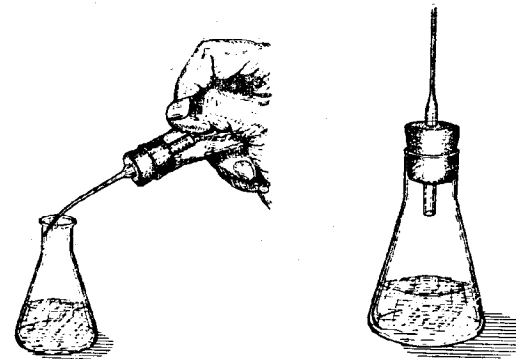


Рис. 5. Промывная склянка «Калькутта»

должна установиться постоянная температура кипения. В показания термометра вводят поправку на барометрическое давление и на погрешность термометра.

Когда перегонится половина бензола, горелку удаляют, дают колбе охладиться и добавляют около 0,5 мл воды. Отмечают, что бензол нерастворим в воде. Перегоняют смесь и отмечают температуру кипения и характер конденсата. Когда можно предположить, что вся вода отогналась и в колбе остался чистый бензол, перегонку прекращают, колбе дают остыть, содержимое выливают, а прибор моют и сушат. Чтобы промыть и высушить холодильник, его закрепляют в вертикальном положении, помещают под ним пустой приемник и ополаскивают трубку холодильника несколькими миллилитрами ацетона, который растворяет и воду, и бензол и легко испаряется (т. кип. 56°). Для промывки весьма удобно пользоваться промывалкой «Калькутта» (рис. 5) емкостью 50 мл, позволяющей очень экономно расходовать ацетон. Для этого опускают кончик промывалки книзу и в то же время нагревают дно колбы ладонью. Если просто оставить холодильник стоять вертикально, он высохнет через несколько минут. Сушку можно ускорить просасыванием воздуха через прибор водоструйным насосом. Можно пользоваться также сжатым воздухом, но в зависимости от источника он может содержать значительное количество влаги.

#### 4. Перегонка смеси четыреххлористый углерод — толуол

В сухой перегонной колбе на 50 мл смешивают 10 мл четыреххлористого углерода (т. кип.  $76,7^\circ$ ) и 10 мл толуола (т. кип.  $110,6^\circ$ ), кладут кипятильный камешек и в качестве приемника используют мерный цилиндр на 10 мл (рис. 6). Кончик холодильника должен касаться цилиндра так, чтобы жидкость сте-

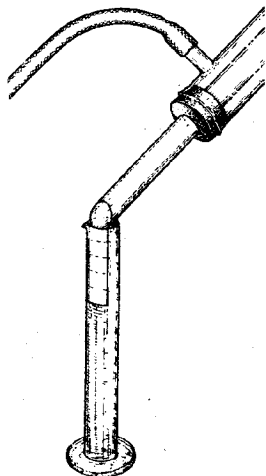


Рис. 6. Применение мерного цилиндра в качестве приемника (продолжение шкалы цилиндра сделано с помощью подклеенной ленты, на которую нанесены деления).

кала не каплями, а равномерной струей. Перегонку ведут с постоянной скоростью и результаты записывают следующим образом:

Фракция	Т. кип., $^\circ\text{C}$	Объем, мл
I	до 82	.....
II	82—93	.....
III	93—104	.....
IV	104—111	.....
Остаток	—	.....
Потери	—	.....

#### 5. Перегонка азеотропных смесей

Остывшую колбу и холодильник ополаскивают ацетоном и дают им просохнуть. Затем в колбу помещают 10 мл 95%-ного этилового спирта и 5 мл бензола (а также камешек для равно-

мерного кипения) и перегоняют так, как описано в разделе 4. Под конец перегонки небольшой жидкий остаток испытывают на присутствие бензола по запаху и выливанием его в воду. На основании сделанных наблюдений и теоретических данных идентифицируют различные фракции дистиллята.

#### ВОПРОСЫ

1. Как объяснить различие в наблюдаемой температуре кипения смеси бензола и воды и температуре кипения чистого бензола? Не следует забывать, что эти две жидкости не смешиваются и, следовательно, молекулы А не растворяют молекул В, и присутствие А не уменьшает парциального давления паров В. Общее давление равно сумме обоих парциальных давлений.
2. Если во время перегонки жидкость кипит при постоянной температуре, можно ли сделать вывод, что перегоняется чистое вещество?
3. Если две смешивающиеся жидкости кипят точно при одной и той же температуре, можно ли считать их идентичными?

## Глава 3

## ФРАКЦИОННАЯ ПЕРЕГОНКА

На примере разгонки смеси четыреххлористого углерода и толуола уже стало очевидным, что эти соединения, температура кипения которых отличается только на  $34^\circ$ , при однократной перегонке плохо разделяются.

В табл. 2 приведены результаты разгонки смеси, осуществленной в более крупном масштабе. Из температур кипения ряда фракций следует, что фракция II богаче низкокипящим четыреххлористым углеродом, чем другие фракции, а фракция IV — толуолом. Дальнейшая концентрация компонентов в двух концевых фракциях может быть достигнута разгонкой отдельных, достаточно больших по объему фракций и объединением более и менее летучих частей с соответствующими частями других фракций. Так, при второй перегонке 45 мл фракции II дают 8,5 мл дистиллята, соответствующего фракции I, а остаток после соединения с фракцией III дает 44,3 мл дистиллята (т. кип.  $82-93^\circ$ ) и менее летучую часть, которую присоединяют к фракции IV. Такой способ отнимает много времени и даже

ТАБЛИЦА 2

Результаты фракционирования без колонки смеси, состоящей из четыреххлористого углерода (60 мл, т. кип.  $76,7^\circ$ ) и толуола (60 мл, т. кип.  $110,6^\circ$ )

Фракция	Температурный интервал $^\circ\text{C}$	Объем фракции, мл			
		1-я перегонка	2-я перегонка	3-я перегонка	4-я перегонка
I	До 82	0	8,5	19,3	28,5
II	82—93	45,0	44,3	30,5	21,0
III	93—104	44,5	31,2	23,8	15,3
IV	104—111	26,7	29,0	34,5	39,3
Остаток	—	1,8	1,5	2,2	2,0
Потери	—	2,0	3,5	4,2	4,2

после четырех перегонки получают неудовлетворительные результаты.

При разгонке на фракционной колонке, показанной на рис. 7, получается такое же разделение, как в результате нескольких отдельных перегонки из колбы с холодильником. В колонке имеется набивка, на поверхности которой часть паров кипящей жидкости конденсируется и стекает вниз через набивку. Первым конденсируется менее летучий компонент. Свежие

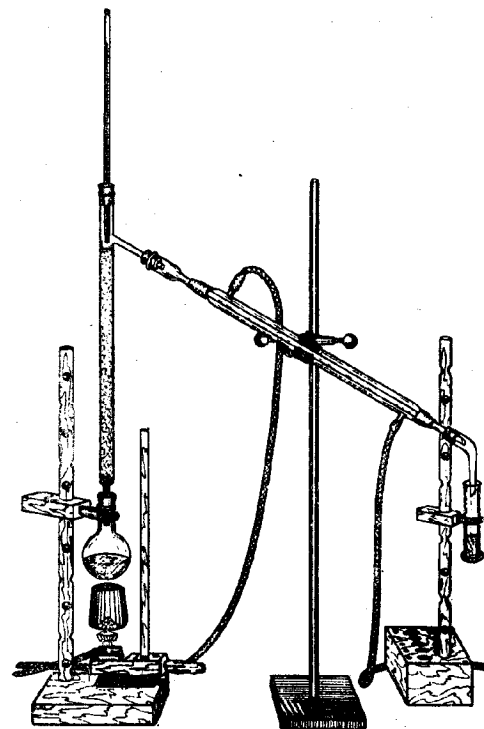


Рис. 7. Перегонный аппарат с фракционной колонкой.

пары из колбы проходят через стекающий конденсат, что сопровождается теплообменом, так как пары нагреты до более высокой температуры, чем жидкость. Более летучая часть жидкости испаряется, а менее летучая — конденсируется. Во всех частях колонки устанавливается равновесие, и пары, попадающие, наконец, в холодильник, значительно обогащены более летучим компонентом, в то время как конденсат, который

беспрерывно стекает в колбу, освобождается от более летучей жидкости и обогащается менее летучей.

Как показывает кривая перегонки, приведенная на рис. 8, при помощи колонки (см. рис. 7) можно достичь четкого разделения жидкостей, отличающихся по температурам кипения на  $35,3^\circ$ . Для того чтобы получить такой хороший результат, необходимо вести нагревание на маленьком пламени, защищенном от колебаний воздуха, и следить за тем, чтобы перегонка шла медленно и равномерно, чтобы в колонке между жидкостью и паром сохранялось полное тепловое равновесие. Эффективность колонки может быть значительно улучшена, если ее

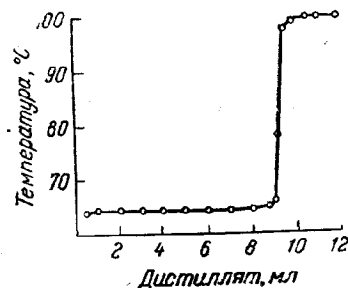


Рис. 8. Разгонка смеси метиловый спирт (т. кип.  $64,7^\circ$ ) — вода.

изолировать и присоединить к верхней части маленький холодильник для частичной конденсации уже хорошо ректифицированных паров. Это простое усовершенствование позволяет следить за работой колонки и демонстрирует огромное преимущество колонок по сравнению с обычной перегонкой из колбы.

Эффективность разделения смеси на фракционной колонке зависит от теплового равновесия многократных процессов испарения и конденсации, поэтому она увеличивается с увеличением теплоты испарения перегоняемых жидкостей. Из данных табл. 3 следует, что в этом отношении вода далеко превосходит все приведенные органические растворители. Для выделения из смесей вода является особенно удобной. Она также превосходит органические растворители по поверхностному натяжению, которое определяет поведение конденсата на стеклянной поверхности, в чем можно будет убедиться на основании одной из приведенных ниже практических работ. Высокая теплота испарения, большое поверхностное натяжение и высокая температура кипения для вещества с таким маленьким молекулярным весом (сравнить с аммиаком) являются следствием высокой степени ассоциации молекул жидкой воды.

ТАБЛИЦА 3

Свойства некоторых растворителей

Растворитель	Т. кип. $^\circ\text{C}$	Скрытая теплота испарения (при температуре кипения) кал/г	Поверхностное натяжение (при $20^\circ$ ) дин/см
Ацетон . . . . .	56,5	125,3	23,7
Метиловый спирт . . . . .	64,7	261,7	22,6
Гексан . . . . .	68,7	79,2	18,4
Четыреххлористый углерод . . . . .	76,7	46,4	26,8
Бензол . . . . .	80,1	93,5	29,0
Вода . . . . .	100	536,6	72,7
Толуол . . . . .	110,6	86,8	28,4

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### 1. Прибор для фракционной перегонки

Прибор состоит из фракционной колонки (см. рис. 7), представляющей собой цилиндр с отводной трубкой, заполненный проволокой из нержавеющей стали\*. Колонка соединена при помощи хорошо пригнанной корковой пробки с круглодонной колбой для перегонки емкостью 100 мл. Холодильник (общая длина 50 см) присоединен к отводной трубке колонки и кончик его касается стенки приемного мерного цилиндра на 10 мл таким образом, чтобы конденсат стекал непрерывной струей (см. рис. 6). Отводящая трубка колонки должна входить в узкую трубку холодильника и касаться ее, чтобы дистиллят равномерно стекол, начиная с места касания.

Успех перегонки зависит от тщательности регулирования скорости нагревания. На рис. 7 для нагревания использована

\* Указание преподавателю. Для изготовления насадки пользуются чистой губчатой нержавеющей сталью, вытянутой в полосу длиной примерно 90 см. Затем с помощью стержня диаметром 6 мм ею плотно набивают колонку. Эффективность колонки с такой насадкой не уступает колонкам со стеклянными спиралями или бусами и неизмеримо выше эффективности колонки с насадкой из кусочков стеклянной трубки. Для такой насадки не требуется делать вмятин у основания колонки или вставлять фарфоровую пластинку.

Можно рекомендовать колонки общей длиной 42 см с наружным диаметром 18 мм и перегонные колбы емкостью 100 мл из стекла пирекс.

В Германии имеются перегонные колбы с фланцами, благодаря чему можно надежно вставлять колонку с помощью неопренового фильтрационного наконечника вместо обычной корковой пробки.

микрогорелка, установленная на подставке, свободно перемещающейся по стержню штатива.

Точный контроль температуры достигается регулированием расстояния между пламенем и колбой. Пламя защищается колпаком, который закрепляется на горелке следующим образом (рис. 9): в куске медной сетки размером  $63,5 \times 63,5$  мм прокалывают сверлом отверстие, которое затем расширяют ножом для точки сверл. На горелку надевают пробку, просверленную сверлом 12,7 мм, и поверх пробки укладывают сетку, углы которой заворачивают вокруг колпака.

В приведенной ниже практической работе описано проведение разгонки на фракционной колонке. Необходимо точно со-

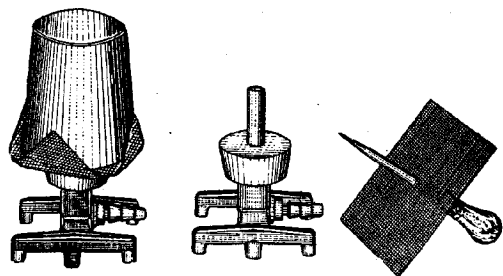


Рис. 9. Защитный колпак для горелки.

блюдать все указания и не торопиться. Если полученная кривая перегонки какой-либо известной смеси окажется неправильной и не даст правильных указаний о составе смеси, то прежде чем приступить к исследованию неизвестной смеси, рекомендуется разгонку повторить.

## 2. Метиловый спирт — вода

Фракционируют смесь из 10 мл метилового спирта и 10 мл воды. Колбу для перегонки помещают на расстоянии 7 см от верха микрогорелки и уменьшают до предела пламя. Перегревание недопустимо даже вначале. Нагревание должно быть таким осторожным, чтобы кипение началось только через 5—8 мин., в течение которых можно наблюдать действие кипящих камешков. В начале кипения кольцо конденсата очень медленно поднимается по колонке. Если кольца не видно, то его местонахождение определяют, дотрагиваясь до колонки пальцем. Поднятие конденсата должно быть настолько медлен-

ным, чтобы в колонке мог установиться устойчивый температурный градиент. Пламя не увеличивают до тех пор, пока не убедятся, что кольцо конденсата перестало подниматься. Тогда горелку поднимают немного выше. При правильной работе конденсат достигает верха колонки только через 7—10 мин. Начавшаяся перегонка должна идти непрерывно, без понижения температуры и со скоростью, не превышающей 1 мл в 1,5—2 мин. Наблюдают за скоростью стекания конденсата из отводной трубки и небольшим усилением нагревания (поднятие горелки) поддерживают ее постоянной. Температуру записывают после накопления каждого миллилитра дистиллята; если температура начинает резко повышаться, записи делают чаще (для каждые 0,5 мл). Перегонку прекращают (12 мл), когда установится другая постоянная температура.

Вычерчивают кривую перегонки и записывают свои наблюдения о ходе разгонки.

Колонке дают остыть, моют ее ацетоном и оставляют сохнуть. Затем колонку закрывают сверху и снизу; отводную трубку, защищенную хлоркальциевой трубкой, присоединяют к водоструйному насосу и эвакуируют колонку до тех пор, пока она не перестанет охлаждаться и достигнет комнатной температуры.

## 3. Четыреххлористый углерод — толуол

Разгоняют смесь, состоящую из 10 мл каждой из этих жидкостей, и вычерчивают кривую разгонки. Если на верхушке колонки появится немного влаги, то часть трубки, находящуюся выше отводной трубки, оборачивают хлопковой ватой, стеклянной ватой или изолирующей муфтой из стекловолокна.

Полученные результаты сравнивают с результатами для перегонки без колонки, приведенными в табл. 2.

## 4. Разгонка неизвестной смеси

Разгоняют неизвестную смесь, приготовленную преподавателем. Она составляется из любых двух взаиморастворимых жидкостей, приведенных в табл. 3, отличающихся по температуре кипения не менее чем на  $20^\circ$ . Соотношение можно варьировать в пределах 1—19 мл компонента А и 19—1 мл компонента Б. По температурам кипения идентифицируют компоненты смеси, а с помощью кривой перегонки устанавливают количество каждого вещества в смеси.

## ВОПРОСЫ

1. Объясните изменения, наблюдаемые в колонке при замене метилового спирта водой.
2. Опишите особенности процесса приготовления совершенно чистого метилового спирта, исходя из смеси 100 мл воды и 100 мл метилового спирта.
3. Чем отличается процесс выделения чистого четыреххлористого углерода из смеси 100 мл четыреххлористого углерода и 100 мл толуола от процесса, описанного в вопросе 2?
4. Компоненты смесей метиловый спирт—вода и четыреххлористый углерод—толуол отличаются по температурам кипения почти на одну и ту же величину. Объясните, почему разгонка оказалась более эффективной для одной из этих двух смесей.
5. Какая пара смешивающихся растворителей, из приведенных в табл. 3, будет лучше всего разделяться фракционной разгонкой и какую будет наиболее трудно разделить таким способом?

## Глава 4

## ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ

Температура плавления органического твердого вещества может быть определена путем введения очень небольшого количества вещества в маленький капилляр, прикрепляемый к термометру (рис. 10). Термометр помещают в медленно нагревающуюся баню и наблюдают за температурой, при которой начнется и закончится плавление образца. Чистые вещества обычно плавятся в узком интервале температур, например  $149,5\text{—}150^\circ$  или  $189\text{—}190^\circ$ . Эти же соединения, содержащие примеси, плавятся при более низкой температуре и не так резко, например при  $145\text{—}148^\circ$  или  $187\text{—}189^\circ$ . Загрязнениями, понижающими температуру плавления и увеличивающими интервал температуры, могут быть смолистые вещества неопределенного характера и следы другого химического соединения с более высокой или более низкой температурой плавления. В условиях равновесия (без переохлаждения) температура, при которой плавится чистое вещество, совпадает с температурой, при которой расплавленное вещество затвердевает или замерзает. Подобно тому как соли понижают температуру замерзания воды, одно вещество (А) понижает температуру плавления другого, смешивающегося с ним вещества (Б). Если чистое вещество А плавится при  $150\text{—}151^\circ$ , а чистое вещество Б — при  $120\text{—}121^\circ$ , то вещество А с примесью небольшого количества Б будет плавиться растаянуто при температуре ниже  $150^\circ$ , а вещество Б, содержащее А, расплавится ниже  $120^\circ$ .

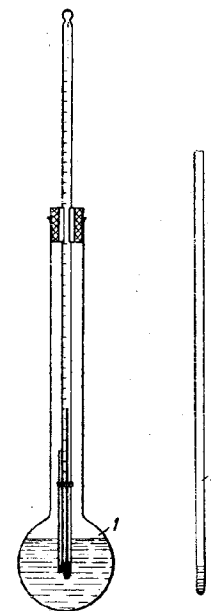


Рис. 10. Колба с термометром и капилляром для определения температуры плавления:

1—круглодонная колба из стекла пирекс, длина 22 см, диаметр горла 18 мм, диаметр шара 50 мм; 2—капилляр (в натуральную величину).

Величина температуры плавления и ее резкость являются хорошим критерием чистоты соединения.

**Температура плавления смесей.** Если третье вещество В имеет точно такую же температуру плавления, как вещество А, а именно 150—151°, то при определении температуры плавления смеси АВ одно вещество будет понижать температуру плавления другого (*депрессия*). Наличие или отсутствие депрессии является очень ценным признаком при идентификации неизвестных соединений. Если неизвестное вещество Г плавится при 150—151°, то можно ожидать, что оно будет идентично одному из известных веществ А или В. Если при определении температуры плавления смеси АГ наблюдается депрессия, то это исключает идентичность с веществом А. Если вещество В не понижает температуры плавления вещества Г, это будет доказательством их идентичности.

**Введение поправки на выступающий столбик ртути.** Если вещество плавится около 150° или выше, то ртуть в верхней части термометра холоднее, чем в шарике, и следовательно, показания термометра немного ниже истинной температуры бани. Величина погрешности, обусловленной выступающим столбиком ртути, зависит от типа термометра и от характера бани, применяемой для нагревания; она может достигать 2—5° при 200° и 3—10° при 250°. Поправка на выступающий столбик может быть приблизительно вычислена по следующей формуле.

Поправка на выступающий столбик равна:

$$(^{\circ}\text{C}) = 0,000154 (t - t')N$$

где коэффициент 0,000154 — разница в коэффициентах расширения стекла и ртути;

$t$  — наблюдаемая температура;

$t'$  — средняя температура выступающего столбика ртути (приблизительно определяемая по показаниям другого термометра, шарик которого помещается посредине между баней и точкой на первом термометре, соответствующей  $t$ );

$N$  — длина столбика ртути, измеряемая в градусах, между точкой  $t$  и верхним концом нагреваемой жидкости.

Исправленная температура плавления обозначается:  $t$ . пл. 283,5—284,5° (испр.). Ошибка может быть исключена, если применять нагревательную баню, приспособленную для укороченных термометров, в которую их можно погружать полностью.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### 1. Прибор для определения температуры плавления

Термометр вставляют в пробку, часть которой вырезана, чтобы не создавалось давления и чтобы была видна шкала (см. рис. 10). Вырез удобно делать лезвием опасной бритвы, а для его углубления и выравнивания пользоваться трехгранным напильником. Благодаря круглой форме колбы конвекционные токи равномерно поднимаются вдоль внешних стенок и затем опускаются и сходятся в центре. Следовательно, надо позаботиться, чтобы термометр находился в центре.

Длинное горло колбы предотвращает разбрызгивание и испарение жидкости и уменьшает погрешность на выступающий столбик ртути. *Сухую колбу* на три четверти наполняют минеральным маслом, которое является жидкостью, пригодной для определения температуры плавления до 250°; если оно со временем темнеет, его нужно сменить.

При определении молекулярного веса, описанном далее (стр. 42), требуется такая тонкая регулировка температуры и такое тщательное наблюдение за образцом, что выполнению этого опыта должно предшествовать приобретение необходимых навыков. Это может быть достигнуто при работе с соответствующим прибором, изображенным на рис. 11. Колбу укрепляют на штативе с помощью пружинного зажима, причем для предохранения места закрепления колбы окружают прокладкой из резиновой трубки (12,7 мм), укрепленной специальной лентой. На штативе имеется описанное ранее приспособление для регулирования уровня микрогорелки. Если для наблюдения за образцом и за подъемом температуры желательно пользоваться лупой (или даже двумя лупами), их можно прикреплять с помощью специальной трубки, которая в свою очередь крепится на кольце держателя для пробирок (см. рис. 11).

Капилляр для определения температуры плавления вытягивают из трубки диаметром 12 мм. Для этого трубку помещают

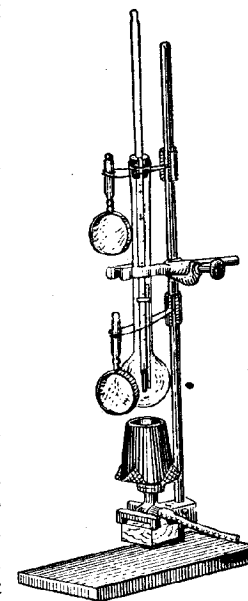


Рис. 11. Установка для определения температуры плавления.



в самую горячую часть пламени бунзеновской горелки и держат до тех пор, пока трубка не станет совсем мягкой и не провиснет (во время нагревания не следует вытягивать трубку!). Трубку вынимают из пламени, ждут 1—2 сек. и затем равномерно, но не очень быстро, вытягивают ее на длину разведения рук.

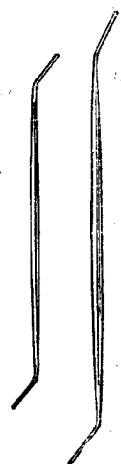


Рис. 12.  
Серебряные шпатели  
длиной 17,5 и 12,5 см;  
ширина плоскости  
большого шпателя  
6 мм.

При надлежащей практике в результате одного вытягивания получают 10—15 хороших капилляров. Длинный капилляр можно разрезать на части острым краем ломанной фарфоровой пластинки или напильником. Кончик острого напильника кладут на указательный палец и подводят напильник под капилляр; большим пальцем другой руки, держащей капилляр, отмечают место разреза и проводят напильником в этом месте слабую царапину. При слабом нажиме большого пальца капилляр в этом месте ровно ломается. Конец капилляра вносят в маленькое пламя и запаивают.

Правильный размер капилляра показан на рис. 10.

На рис. 12 показаны шпатели, которыми удобно пользоваться для наполнения капилляров, а также в других случаях. Их можно чистить стальной ватой. Шпатели нельзя применять для перемешивания; при нагревании в пламени они портятся.

## 2. Определение температуры плавления

На фильтровальную бумагу помещают кусочек вещества размером 3—4 мм и измельчают его маленьким шпателем. Порошок собирают в кучку, придерживая ее шпателем, погружают в него открытый конец капилляра и зачерпывают вещество. Чтобы вещество ссыпалось на дно капилляра, слегка постукивают пальцем по капилляру или несколько раз сбрасывают его на твердую поверхность через длинную вертикальную трубку. Высота слоя плотно утрамбованного вещества должна быть не больше 2—3 мм. Если образец представляет собой компактную массу, удобно наполнять капилляр, врезаясь его открытым концом в вещество с последующим стряхиванием его вниз. Если испытанию подлежит липкое или пушистое вещество, которое закупоривает капилляр, его не удастся стрях-

нуть вниз, поэтому нужно набирать его совсем маленькими порциями.

Капилляр для определения температуры плавления прикрепляют к термометру маленьким резиновым кольцом, которое получают, отрезая тонкую полосу от конца резиновой трубки. Кольца время от времени нужно менять. Закрепление нового капилляра кольцом облегчается тем, что использованный капилляр оставляют на месте. Капилляр должен быть тесно прижат к термометру так, чтобы вещество было на одном уровне с центром шарика термометра, который находится в центре колбы и полностью погружен в нее. Если температура плавления приблизительно известна, баню можно быстро нагревать до температуры примерно на 20° ниже ожидаемой. На протяжении последних 15—20° нагревание должно быть медленным и равномерным (2° в минуту). Наблюдают за веществом и записывают температуру начала размягчения и конечную температуру плавления. Для проведения следующего определения колбу из стекла пирекс можно снять и охладить струей воздуха, если температура бани выше 150°; если же температура бани ниже 150°, то колбу можно погрузить на 30 сек. в стакан с водой емкостью 600 мл.

Если два или три вещества различаются по температуре плавления примерно на 10°, то определение их температур плавления можно проводить одновременно. К термометру присоединяют сразу три капилляра и наблюдают за температурой плавления, не вынимая термометр из бани, пока не расплавятся все три пробы. Чтобы не спутать капилляры, используют какую-либо систему маркировки, например ставят карандашом одну, две и три точки.

## 3. Определение температуры плавления известного вещества

Определяют температуру плавления мочевины (т. пл. 133°) или коричной кислоты (т. пл. 133°). Повторяют определение и, если оно отличается от первого больше чем на 1°, делают третье определение.

## 4. Определение температуры плавления смеси

Готовят смеси мочевины и коричной кислоты, приблизительно в соотношениях 1:4, 1:1 и 4:1 (по объему). Отмечают интервал плавления, но для построения черногового графика используют температуру окончательного расплавления, а для чистой мочевины и коричной кислоты — температуру 133°.

### 5. Определение температуры плавления неизвестного вещества

Определяют температуру плавления неизвестного вещества, для чего может служить одно из следующих соединений:

Ацетанилид	<i>m</i> -Динитробензол
Бензойная кислота	Салициловая кислота
Коричная кислота	Янтарная кислота

Температуры плавления этих веществ находят в каком-либо справочнике или указателе, и идентифицируют неизвестное вещество по смешанной пробе с известным образцом.

### 6. Определение молекулярного веса по Расту\*

Растворенное вещество понижает температуру замерзания (или плавления) растворителя. Величина понижения температуры зависит от соотношения между числом молекул растворенного вещества и числом молекул растворителя, а также от свойств данного растворителя, характеризуемого величиной его криоскопической постоянной.

Температура замерзания определенной навески бензола, при внесении в нее одной и той же молярной доли любого растворимого неионизированного вещества, понижается на определенную величину. Наблюдаемая величина понижения температуры  $\Delta t$  и значение криоскопической постоянной бензола  $C$  дают возможность вычислить молекулярный вес  $M$  по формуле:

$$M = \frac{\text{Навеска растворенного вещества, г} \cdot C}{\text{Количество растворителя, г} \cdot \Delta t}$$

Значение постоянной  $C$  справедливо для очень разбавленных растворов, в противном случае неизбежны ошибки, уменьшающие точность определения. При растворении 1 г вещества с молекулярным весом 100 в 100 г растворителя происходит следующее понижение температуры замерзания (°C):

Бензол . . . . .	0,510
Уксусная кислота . . . . .	0,390
Вода . . . . .	0,185

\* Указание преподавателю. Предполагается, что студенту, который научился хорошо делать капилляры для определения температуры плавления, предоставляется право пользоваться более удобными готовыми капиллярами, по крайней мере для количественных определений. Рекомендуются стеклянные, запаянные с одной стороны капилляры диаметром 1,5—2 мм и длиной 90 мм.

Если молекулярный вес растворенного вещества равен 200 или 300, понижение температуры будет в два или три раза меньше приведенных выше величин. Для этих, а также других обычных растворителей понижение температуры замерзания настолько мало, что определение молекулярного веса возможно только при применении такого точного прибора, как термометр Бекмана.

Очень подходящим растворителем является камфара, так как ее криоскопическая постоянная в 8 раз больше, чем для бензола, и в 12 раз больше, чем для воды. Камфара — твердое вещество, плавящееся при  $\sim 173^\circ$ . В расплавленном состоянии она является прекрасным растворителем для органических соединений и дает твердые растворы, температура плавления которых может быть определена в капиллярах с применением обычного термометра, так как при растворении 1 г вещества с молекулярным весом 100 в 100 г камфары понижение температуры составляет  $4^\circ$ . Метод Раста заключается в приготовлении такого твердого раствора и в определении понижения температуры плавления. Молекулярный вес вычисляют по формуле:

$$M = \frac{\text{Навеска растворенного вещества, г} \cdot 39,7 \cdot 1000}{\text{Навеска камфары, г} \cdot \Delta t}$$

Камфара — природный продукт, который изготавливается также в больших количествах синтетически. В производстве целлюлоза камфара служит пластификатором для нитроцеллюлозы. Камфара обладает той особенностью, что даже чистые образцы плавятся нерезко, в значительном температурном интервале. Твердая камфара при нагревании сначала размягчается, потом превращается в стекловидную полутвердую массу, потом в верхней части капилляра появляется прозрачная жидкость, а в нижней части остаются кристаллы, которые медленно расплавляются и, наконец, исчезают. Момент исчезновения последнего кристалла может быть точно определен; это и есть температура плавления камфары. Если дать бане медленно охлаждаться, то можно с такой же точностью определить температуру замерзания камфары, т. е. температуру появления первого маленького кристалла камфары. Наблюдаемая температура замерзания обычно на  $2^\circ$  ниже температуры плавления, что, вероятно, объясняется переохлаждением раствора, так как последний не перемешивают.

Таким же образом ведут себя разбавленные твердые растворы (1—6%-ные) твердых органических веществ в камфаре. Температуры перехода для них будут ниже, температурный интервал при плавлении шире, разница между температурой плавления и температурой замерзания немного больше. Более

точное определение понижения температуры плавления возможно в приборе, изображенном на рис. 11. К термометру прикрепляют капилляр, содержащий чистую камфару, и капилляр со смесью исследуемого вещества и камфары. Погрешность за счет неточности термометра и выступающего столбика ртути здесь исключается. Требуется очень медленное нагревание и охлаждение и очень внимательное наблюдение. Капилляр необходимо заплавить так, чтобы спай находился как можно ближе к уровню нагреваемой жидкости, иначе камфара будет сублимироваться и остаток обогатится растворенным веществом. Перед запаиванием капилляр эвакуируют, чтобы облегчить образование прочного спаия, не увеличивая хрупкости стекла. Такая техника работы широко распространена, так как многие соединения при нагревании в открытом капилляре окисляются кислородом воздуха; поэтому истинные температуры плавления могут быть определены только в эвакуированных капиллярах.

**Задача.** Один неизвестный образец содержит  $X$  г ацетанилида ( $C_8H_9ON$ ) в 100 г камфары; другой —  $X$  г бензофенона ( $C_{13}H_{10}O$ ) в 100 г камфары\*. Задача состоит в том, чтобы одновременно определить температуры плавления и замерзания этих образцов и камфары, установить, который из них содержит ацетанилид, а который бензофенон, и вычислить величину  $X$ , общую для обоих образцов. Надо позаботиться, чтобы капилляры были правильно наполнены, запаяны и помещены в прибор. Как только это сделано, определение повторяют до тех пор, пока не будет приобретен достаточный опыт, чтобы работающий был уверен в полученных результатах.

**Определение.** Открытый конец капилляра для определения температуры плавления погружают в измельченные испытуемые вещества А, Б или камфару, пробы которых находятся в коротких пробирках, и уплотняют вещества в капилляре, пока не получится столбик высотой около 5 мм. Каждый капилляр помечают, записывают, что он содержит, и затем соединяют с насосом при помощи стеклянной трубки, снабженной резиновым наконечником (рис. 13) с отверстием, проколотым шилом или иглой. Отверстие смазывают и, беря капилляр в руки за запаянный конец, вставляют его глубоко внутрь трубки (почти на всю длину). Последнюю присоединяют к насосу. На расстоянии 1,5 см от конца капилляра, т. е. в месте, где он дол-

\* Указание преподавателю. В пробирку отвешивают  $\frac{X}{10}$  г вещества и 10 г камфары, неплотно закрывают и нагревают, избегая сильного перегревания, выливают расплав в ступку, перемешивают, пока он не затвердеет, и еще теплую смесь слегка, но не долго, растирают. Достаточно 1–6%-ная концентрация.

жен быть запаян, делают отметку. Конец капилляра зажимают в одной руке, а приспособление для откачивания — в другой. Капилляр подносят к маленькому пламени микрогорелки тем местом, где он должен быть запаян. При этом руки должны опираться на стол, чтобы во время запаивания они не шевелились. Капилляр держат в пламени до образования спаия, после чего его тотчас же вынимают из пламени, высвобождают из приспособления для откачивания, и, если капилляр искривился, спаи размягчают и капилляр выпрямляют.

Все три капилляра (с веществами А, Б и с камфарой) прикрепляют к термометру, который вставляют в прибор, и убеждаются, что запаянные части капилляров находятся на нужной глубине. До 130° баню можно нагревать быстро, а затем температура должна повышаться как можно медленнее. Маленькое пламя, находящееся на расстоянии 7 см от колбы, дает медленное равномерное повышение температуры со скоростью 1° в 30–40 сек. Отмечают температуру исчезновения последнего кристалла в каждой пробе и затем нагревают прибор приблизительно на 2° выше температуры плавления камфары. После этого немного уменьшают пламя, пока температура не начнет падать, и затем регулируют пламя так, чтобы температура понижалась на 1° в 30–40 сек. Определяют температуру затвердевания всех образцов и рассчитывают понижение температуры плавления и замерзания, поддерживая в это время температуру бани около 140°. Если результаты определений очень расходятся или разница между температурами плавления и замерзания для А или Б намного больше, чем для камфары, все определения повторяют.

Для оценки полученных данных вычисляют величину  $X$  отдельно для каждого определения по уравнению

$$X = \frac{\Delta t \cdot M}{400}$$

Результаты сводят в таблицу, наиболее расходящиеся показания помещают в скобки, а из остальных выводят среднее. Когда истинная величина  $X$  определена, вычисляют молекулярные веса, используя лучшие значения  $\Delta t$ , и оценивают предел



Рис. 13. Откачивание и запаивание капилляров.

точности метода. Считая, что в капилляре столбик камфары высотой в 3 мм весит 1 мг, рассчитывают количество ацетанилида и бензофенона, использованных при определении.

Так как прибор для определения температуры плавления потребуется в следующих работах, его можно убрать в собранном виде. Если отдельные части его нужны для других работ, то дают колбе остыть, плотно закрывают ее пробкой и прячут.

## Глава 5

### ВЗВЕШИВАНИЕ И ИЗМЕРЕНИЕ ОБЪЕМОВ

Объемы, занимаемые равными весовыми количествами разных твердых веществ, очень различны, так как твердые вещества очень сильно отличаются по плотности, а кристаллические вещества занимают больший объем, чем эти же вещества в аморфном состоянии. При визуальной оценке веса вещества по объему можно ошибиться в 2—10 раз.

В современных опытах пользуются такими количествами веществ, которые нельзя точно взвесить на технических весах. Ниже дается метод определения веса вещества по занимаемому им объему в калиброванном капилляре, применяемом для определения температуры плавления.

На рис. 14 изображен ряд сосудов и показано максимальное количество жидкости, которое может быть помещено в сосуды для перегонки или для растворения твердого тела. Цифры, приведенные в табл. 4, показывают, что истинный объем

ТАБЛИЦА 4

Рабочие объемы сосудов при использовании их для перегонки или для растворения

Наименование	Пробирки				Колбы Эрленмейера				Круглодонные колбы			
Размер, мм (для колб, мл) . .	25×150	20×150	13×100	10×75	125	50	25	10	200	100	50	10
Емкость, мл .	54	35	10	4	140	60	30	13	215	105	50	13
Рабочий объем, мл . . . . .	15	10	3	1	75	30	15	5	115	60	27	5

стандартной колбы обычно немножко больше номинального объема. Хотя объемы в 1 мл и больше могут быть точно измерены соответствующими цилиндрами, есть случаи, когда оказывается достаточной более грубая оценка объема и измерения цилиндром неудобны, например, когда нужно упарить до объема в 15 мл содержимое наполовину заполненной колбы Эрлен-

мейера емкостью 125 мл, чтобы концентрированный раствор оставить для кристаллизации. Объем этого раствора может быть измерен косвенным путем: во вторую колбу Эрленмейера наливают 15 мл метилового спирта или ацетона и используют эти колбы для сравнения. Для этой цели лучше пользоваться

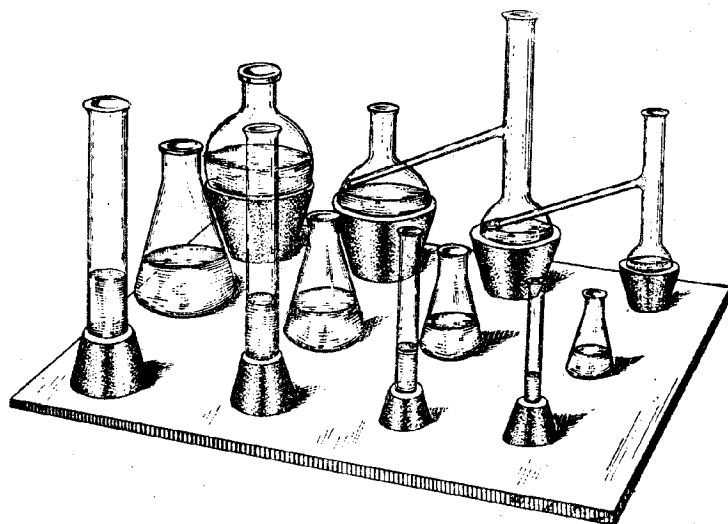


Рис. 14. Правильное заполнение колб и пробирок.

низкокипящими органическими растворителями с малым поверхностным натяжением, чем водой, так как после них колбу легче вымыть и высушить.

При испытании на растворимость рекомендуется пользоваться самыми маленькими пробирками размером 10×75 мм (см. рис. 14). При этом экономно расходуются реактивы, и, кроме того, сами пробирки являются прибором для измерения нужных объемов растворителя: 0,5 мл жидкости образует столбик высотой 1 см; 1 мл — слой высотой 2 см. Ниже описан метод более точных измерений в применении к еще меньшим объемам.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### 1. Определение веса

На легкоплавкой стеклянной трубке с наружным диаметром 7 мм восковым карандашом делают отметки на расстоянии 9, 13 и 22 см от ровно отрезанного конца. По месту отметки, сле-

данной на расстоянии 22 см, делают напильником надрез, смачивают его и, нажимая снаружи двумя большими пальцами, помещенными против надреза, слегка надавливают и обламывают трубку; посередине между отметками 9 и 13 см трубку нагревают в пламени микрогорелки и вытягивают (рис. 15). Затем поочередно запаивают оба оттянутых конца, нагревают запаиваемые места до размягчения и прижимают к ровной поверхности (к монете), чтобы образовались две плоскостонные цилиндрические пробирки длиной немного больше 10 см. Открытый конец оплачивать не надо, лучше наружные края зачистить напильником. Другие две измерительные пробирки делают из стеклянной трубки диаметром 5 мм. Лучшие пробирки каждого размера выбирают для калибровки, а остальные сохраняют как запасные, поскольку можно считать их внутренний диаметр равным диаметру калиброванных пробирок. Пробирки диаметром 7 мм наполняют бикарбонатом натрия так же, как это делалось при наполнении капилляра для определения температуры плавления: погружают открытый конец в горсточку бикарбоната, поддерживаемую шпателем, и стряхивают порошок вниз, слегка постукивая по пробирке. Не надо набивать вещество очень плотно, лучше придерживать одного и того же метода наполнения, чтобы получались воспроизводимые результаты (постукивание по пробирке предпочтительнее трамбования). Когда пробирка наполнена, измеряют длину столбика вещества, затем, постукивая по стенкам, высыпают бикарбонат на тарированную бумажку и взвешивают. Рассчитывают вес бикарбоната на единицу длины пробирки, т. е. мг/мм. Затем при той же плотности наполнения загружают пробирку диаметром 5 мм, измеряют высоту слоя и для определения веса переводят ее содержимое в предыдущую пробирку, постукивая по стенкам напильником.

Тем же методом уплотняют слой, измеряют его длину и рассчитывают вес вещества, сохранившегося в меньшей пробирке. Таким образом производится калибровка этой пробирки в мг бикарбоната на мм длины. Самой маленькой измерительной пробиркой является капилляр для определения температуры плавления. Его наполняют и калибруют так же, как пробирку диаметром 5 мм.

Вещество высыпают из пробирок, все прилипшие частицы

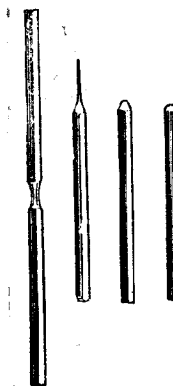


Рис. 15. Приготовление калиброванных пробирок из трубки диаметром 7 мм.

сдувают струей воздуха, а пробирки хранят до момента, когда они потребуются для других измерений. Для определения веса других веществ нужно либо повторить всю калибровку, либо просто определить плотность данного вещества по отношению к бикарбонату натрия, наполнив большую пробирку и взвесив ее содержимое.

## 2. Измерение объемов

Для измерения маленьких объемов служит капиллярная пипетка с оттянутым концом (рис. 16), которой пользуются и для выполнения других операций. Одновременно можно сделать две

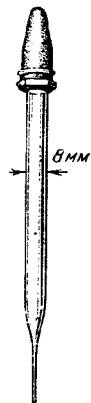


Рис. 16. Капиллярная пипетка.

пипетки. Для этого на легкоплавкой стеклянной трубке диаметром 8 мм делают отметки на расстоянии 11, 15 и 26 см. По месту отметки 26 см трубку отрезают, нагревают ее посередине и вытягивают. Образовавшийся капиллярный кончик обрезают на расстоянии 5—6 см после того, как острым кусочком фарфора на нем был сделан надрез; второй конец трубки должен быть оплавлен.

На широкий конец капиллярной пипетки надевают резиновый колпачок, такой, как у обычной медицинской пипетки, и, погружая оттянутый конец в воду, выдавливают воздух и втягивают в пипетку как можно больше воды. Пузырьки воздуха удаляют, чтобы трубка от кончика до верха равномерно заполнилась жидкостью. На технических весах с точностью до 0,01 г взвешивают колбу Эрленмейера емкостью 10 мл и заполняют ее из пипетки по каплям водой, ведя точный счет капель.

Зная привес колбы и удельный вес воды, рассчитывают, какой доле миллилитра соответствует капля микропипетки. Затем добавлением или отнятием соответствующего числа микрокапель доводят объем содержимого колбы точно до 1 мл, всасывают полностью это количество в пипетку и отмечают уровень восковым карандашом. Чтобы проверить первое измерение, набирают в пипетку концентрированную соляную кислоту до метки 1 мл, определяют количество капель и смотрят, соответствует ли полученный вес ожидаемой величине. Если результаты хорошие, то прокалиброванной таким образом пипеткой можно измерять 1 мл любой жидкости или по числу микрокапель определять объем добавляемой воды или концентрированной соляной кислоты. Так как вес капли соляной кислоты только немногим отличается от веса такой же капли воды, можно этим

способом измерять разбавленные (5—10%) водные растворы кислот и оснований. Для того чтобы определить, можно ли пипетку, калиброванную по воде, применить для органических жидкостей, просчитывают число капель, содержащихся в 1 мл метилового спирта, и оценивают результаты (ср. табл. 3, стр. 33).

## 3. Титрование

Чтобы проверить одну калибровку по отношению к другой, в колбу Эрленмейера емкостью 10 мл помещают 1 мМ (1/100 моля) бикарбоната натрия, растворяют его в 1 мл воды и определяют pH раствора по универсальной индикаторной бумаге гидрион, сравнивая полученную окраску с окраской шкалы. В мерный цилиндр на 10 мл вводят 1 мл концентрированной соляной кислоты, разбавляют дистиллированной водой до объема в 10 мл и рассчитывают, какое количество капель разбавленной кислоты соответствует 1 мМ кислоты. Приблизительно 80% теоретического количества кислоты вливают в раствор бикарбоната, определяют pH и завершают титрование, прибавляя кислоту по каплям до тех пор, пока pH не станет равным 4. Сравняют рассчитанную и найденную величину. Прежде чем вылить раствор, в него опускают на некоторое время кусок универсальной индикаторной бумаги, чтобы определить, растворим ли краситель в воде. Если краситель растворим, то не следует оставлять бумагу в испытуемом растворе на длительное время.

## 4. Применение калиброванных пробирок и пипеток

Рассмотренные выше методы находят применение при исследовании неизвестных соединений. Удельный вес неизвестных жидкостей может быть определен калибровкой по пипетке, уже прокалиброванной по воде. Пробирка для определения веса неизвестных твердых веществ может быть прокалибрована простым методом, описанным в конце раздела 1. Испытание среды водного раствора неизвестной жидкости или твердого тела по универсальной индикаторной бумаге покажет присутствие кислотных или основных групп и их силу, а если известен молекулярный вес вещества, можно титрованием установить количество ионных групп. Даже если вещество не ионизировано, установление приблизительного молекулярного веса облегчит его идентификацию. Определение молекулярного веса по Расту может быть произведено смешением 100 мг вещества и 3 г камфары и определением понижения температуры плавления (см. стр. 42).

### 5. Хранение калиброванных пробирок и пипеток

Коробку для хранения измерительных пипеток и пробирок (рис. 17) можно сделать самим, приспособив любую коробку и использовав полоски резиновой губки. Чтобы иметь две полосы с соответствующими друг другу прорезами, из куска губки размером  $140 \times 12$  мм вырезают две полосы приблизительно на 12 мм длиннее, чем требуется и обе полосы вместе с изоляционной лентой прикладывают к линейке (или на сторону сушиль-

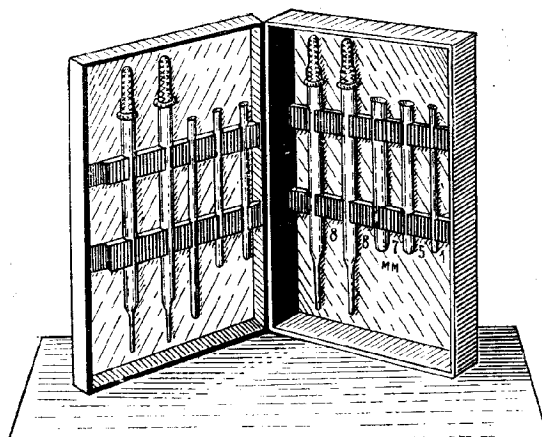


Рис. 17. Коробка для хранения калиброванных пипеток и пробирок.

ного блока). Чтобы прорезать желоб, на место разреза помещают каплю глицерина и острой бритвой медленно прорезают резину и ткань. Сердцевину вырезают, на коробке проводят прямую линию, на которую должна быть прикреплена полоса, так как передвинуть ее после того, как она прикреплена, не повредив, обычно невозможно. Затем осторожно пропускают лезвие под защитную ткань, снимают полосу с линейки, стараясь не прикасаться при этом к клейкой поверхности изоляционной ленты, и кладут полосу в коробку на предназначенное ей место. В открытом положении коробка служит удобным штативом для пипеток. Одна сторона может быть оставлена для калиброванных пробирок, а другая — для запасных пробирок и для пипеток, предназначенных для других целей. Если кончик калиброванной пипетки отломался, её приходится вновь калибровать.

## Глава 6

### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Очень эффективный метод очистки твердых веществ состоит в растворении их в подходящем кипящем растворителе, последующем фильтровании горячего раствора для удаления всех взвешенных нерастворимых частиц и оставлении раствора для кристаллизации. Чтобы предупредить выделение кристаллов, прежде чем весь горячий раствор пройдет через фильтр, обычно следует установить минимальный объем растворителя, требуемый для полного растворения, и затем добавлять некоторый его избыток (20—100%). Еще немного свежего горячего растворителя требуется для промывания фильтра. Затем весь фильтрат упаривают до первоначального оптимального объема и дают ему спокойно стоять при комнатной температуре, пока раствор не достигнет температуры окружающей его среды и пока не прекратится рост кристаллов по числу и величине. Чтобы ускорить дальнейшую кристаллизацию, колбу охлаждают в ледяной бане. Выделившиеся кристаллы отсасывают и отмывают от маточного раствора небольшим количеством свежего, холодного растворителя. Маточный раствор и промывная жидкость могут быть сконцентрированы до маленького объема, из которого при стоянии выпадает добавочное количество кристаллов. Чистоту каждой порции кристаллов устанавливают определением температуры плавления.

Вещества, подлежащие очистке, часто содержат растворимые окрашенные примеси. Их присутствие является причиной желтой окраски растворов и кристаллов, бесцветных в чистом виде, или более интенсивной окраски в сравнении с той, какая должна быть у чистого вещества.

**Обесцвечивание растворов норитом.** Некоторые растворимые пигменты могут быть удалены адсорбцией на тонкоизмельченном угле, другие пигменты углем в заметной степени не адсорбируются. Окрашенные примеси такого рода, подобно бесцветным загрязнениям, обычно остаются в маточном растворе и удаляются при отсасывании и промывке кристаллов. Если при

обработке норитом исходного желтоватого, бурого или темного раствора наблюдается лишь частичное обесцвечивание, обработку углем не повторяют. В настоящем руководстве во всех работах, где применяется обесцвечивание углем, рекомендуется пользоваться имеющимся в продаже *норитом*, называемым также животным или костяным углем. Маленькие частицы угля имеют большую активную поверхность, адсорбирующую растворенные вещества, особенно полимерные и смолообразные, а также и реакционноспособные побочные продукты, следы которых всегда присутствуют в большинстве органических реакционных смесей. Норит добавляют к горячему раствору перед фильтрованием, после чего раствор оставляют на короткое время горячим, затем встряхивают, чтобы смочить уголь, и фильтруют. Адсорбция проходит очень быстро и кипячение взвеси в течение нескольких минут не дает никакого улучшения. В действительности норит менее эффективен при высокой температуре и применяют его при температуре кипения только для того, чтобы кристаллизуемое вещество находилось в растворе. Употребление норита в больших количествах, чем это требуется, не рекомендуется, так как избыток его может адсорбировать некоторое количество кристаллизуемого вещества, что ведет к потерям.

**Перенасыщение.** Для правильного проведения процесса кристаллизации насыщенный при температуре кипения горячий раствор оставляют спокойно стоять, т. е. не двигают колбу и не погружают в нее термометр или палочку для перемешивания, не встряхивают подставку, на которой колба стоит. Чтобы определить температуру раствора, нужно слегка коснуться колбы большим и средним пальцами, совершенно не двигая ее. Кристаллизация начинается не сразу, а после индукционного периода, который может продолжаться от нескольких минут до одного или двух часов, даже если температура значительно снизилась по сравнению с начальной. Явление перенасыщения делает кристаллизацию очень эффективным методом очистки и разделения. Предположим, что вещества А и Б имеют совершенно одинаковую растворимость в данном растворителе и что смесь в соотношении 9А:1Б оставлена спокойно кристаллизоваться из насыщенного при температуре кипения раствора. Молекулы вещества А, которыми изобилует раствор, в конце концов образуют первый кристалл, который действует как затравка, вызывающая дальнейшее выделение кристаллов вещества А, в то время как Б остается в пересыщенном растворе возможно даже после того, как прекратится кристаллизация вещества А. Если отделить кристаллы, по возможности не встряхивая смесь, то окажется, что они обогащены веществом А больше, чем в отношении 9:1, и что в маточном растворе содержится большая часть или все вещество Б. Перенасыщение горячего рас-

твора может быть нарушено быстрым охлаждением, перемешиванием или даже легким движением колбы, вследствие чего может начаться одновременная кристаллизация вещества А и Б и процесс нарушится. При правильной кристаллизации, протекающей в полном покое, из раствора двух веществ с одинаковой растворимостью может быть изолировано одно, если количество его достаточно велико по сравнению с другим. Описанный на стр. 68 опыт по кристаллизации неизвестного соединения включает выделение одного вещества в чистом виде из реакционной смеси, содержащей два соединения, значительно отличающихся по растворимости. Первым кристаллизуется присутствующее в избытке и менее растворимое вещество В. Дополнительное его количество выделяется при концентрировании маточного раствора и внесении в качестве затравки нескольких кристалликов вещества В. Более растворимое вещество Г сначала остается в маточном растворе, но если обогатить раствор веществом Г настолько, что оно станет преобладающим компонентом, и не вносить затравки вещества В, из раствора будет медленно выделяться чистое вещество Г.

**Растворители.** Свойства растворителей, обычно употребляемых для кристаллизации, приведены в табл. 5. Общее правило растворимости заключается в том, что подобное растворяется в подобном. Метиловый спирт  $\text{CH}_3\text{OH}$ , этиловый спирт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  — все содержат гидроксил и все смешиваются друг с другом и с водой. Их сходство заключается в том, что они способны растворять вещества определенных типов, главным образом гидроксильные соединения; хуже растворяются вещества другой структуры, например углеводороды. Чем выше температура кипения растворителя, тем лучше его растворяющая способность. Например, растворимость данного вещества в этиловом спирте почти в два раза лучше, чем в метиловом. С другой стороны, этиловый спирт дороже метилового, а так как потери при разбавлении, предшествующем фильтрованию, при упаривании и промывании почти одинаковы, то получается, что с метиловым спиртом даже более выгодно работать. Хлорированные углеводороды, в частности хлороформ и четыреххлористый углерод, дороги. Лигроин, представляющий собой смесь алифатических углеводородов, подобен петролейному эфиру, но интервал кипения у него более растянут, поэтому он обладает сравнимой, но несколько большей растворяющей способностью. Вещество, легко растворимое в петролейном эфире или лигроине, почти всегда нерастворимо в воде. Ацетон как растворитель подобен этиловому спирту, а эфир — бензолу.

Два смешивающихся растворителя с различной растворяющей способностью часто образуют очень удобные пары раство-



рителей. Например, нафталин нерастворим в воде, но настолько хорошо растворим в метиловом спирте, что кристаллизуется только из очень концентрированных растворов при низкой температуре. Он хорошо кристаллизуется из смеси метиловый спирт — вода, составленной в определенной пропорции; поэтому нафталин растворяют в избытке метилового спирта и к кипящему раствору понемногу прибавляют воду до насыщения раствора.

ТАБЛИЦА 5  
Некоторые свойства наиболее распространенных растворителей

Растворитель	Т. кип. °С	Т. замер- зания °С	Удельный вес г/см <sup>3</sup>	Смешива- ется с водой	Горючесть
Вода . . . . .	100	0	1,0	+	0
Метиловый спирт . . . . .	64,7	<0	0,79	+	+
Этиловый спирт (95%-ный) . . . . .	78,1	<0	0,81	+	++
Уксусная кислота . . . . .	118	16,7	1,05	+	+
Ацетон . . . . .	56,5	<0	0,79	+	+++
Эфир . . . . .	34,6	<0	0,71	—	++++
Петролейный эфир . . . . .	30—60	<0	0,64	—	++++
Лигроин . . . . .	65—75	<0	0,67	—	+++
Бензол . . . . .	80,1	5	0,88	—	++++
Хлороформ . . . . .	61,2	<0	1,48	—	0
Четыреххлористый углерод . . . . .	76,7	<0	1,59	—	0

Ниже приводятся некоторые часто используемые пары растворителей:

Метиловый спирт—вода	Эфир—метиловый спирт
Этиловый спирт—вода	Эфир—ацетон
Уксусная кислота—вода	Эфир—петролейный эфир
Ацетон—вода	Бензол—лигроин

Если предварительная проба на растворимость с 20 мг вещества показывает, что вещество в одном из растворителей данной пары растворимо лучше, чем в другом, то можно подобрать соответствующие условия кристаллизации, разбавляя раствор вещества в первом растворителе вторым растворителем.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### 1. Оборудование

Для проведения кристаллизации особенно удобна колба Эрленмейера из стекла пирекс. При растворении твердого вещества колбу придерживают за горло большим и средним пальцами (рис. 18), нагревают на водяной бане или на электрической плитке, или (если растворителем является вода) на голом огне. Содержимое встряхивают, вращая колбу так, чтобы дно описывало большую окружность, нежели горло. Коническая



Рис. 18. Встряхивание колбы Эрленмейера.



Рис. 19. Выливание горячей жидкости.

форма колбы предотвращает разбрызгивание жидкости. Если комки или большие кристаллы вещества растворяются медленно, то процесс может быть ускорен измельчением его на дне колбы с помощью расплюснутой на конце стеклянной палочки. Палочку расплюсывают, нагревая до красного каления участок, отстоящий на 4 мм от конца, и прижимая разогретый конец к ровной поверхности, например к монете. Чтобы вылить горячую жидкость, колбу берут рукой, предохраняя руку сложенным полотенцем (рис. 19). Пользоваться держателем для пробирок не рекомендуется, так как это ненадежно: для защиты пальцев удобнее пользоваться куском разрезанной вдоль 25-миллиметровой резиновой трубки. Раствор, оставленный на кристаллизацию, закрывают, чтобы предотвратить испарение и образование корки из кристаллов. Для окончательного охлаждения колбу помещают в стакан соответствующего размера, содержащий ледяную воду.

Во избежание кристаллизации раствора в узкой трубке воронки последнюю коротко обрезают и вставляют воронку непо-

средственно в отверстие приемника. На рис. 20 показано правильное соотношение размеров колб, воронок и фильтровальной бумаги\*.

Классическим прибором для отделения кристаллов фильтрованием с отсасыванием является воронка Бюхнера, вставленная при помощи резиновой пробки в колбу для фильтрования (рис. 21). Чтобы просверлить большое отверстие для воронки, на пробку наносят в качестве смазки каплю глицерина и сверлят острым сверлом, делая энергичные круговые движения, но не сильно нажимая. В результате слишком сильного надавливания получается неровное отверстие очень малого диаметра.

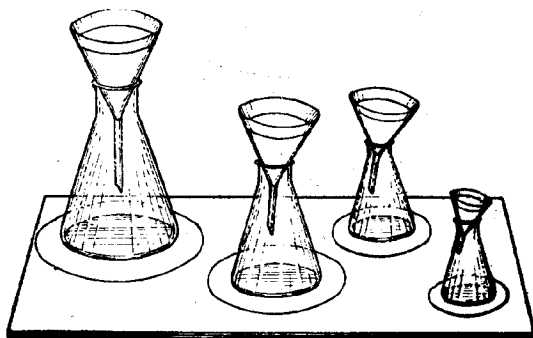


Рис. 20. Набор колб с воронками для фильтрования.

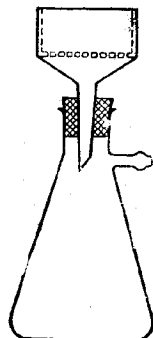


Рис. 21. Воронка Бюхнера и фильтровальная колба.

Чтобы вставить стеклянную трубку в резиновую пробку, отверстие смачивают глицерином. Пробку, присохшую к стеклянной трубке, легко снять, если узким концом шпателя ввести каплю глицерина между стеклом и резиной с обоих концов и затем поворачивать шпатель вокруг пробки сначала с одной стороны, а затем с другой.

Гораздо удобнее вместо пробок применять неопреновые фильтровальные насадки, так как неопрен не набухает, как резина в растворителях, и не стареет; кратковременное нагревание в азотной кислоте или в пламени делает его устойчивым на неограниченный срок. На рис. 22 изображены наборы колб для фильтрования и воронок Бюхнера надлежащих размеров. Маленькая воронка справа — воронка Хирша, а две другие —

\* Указание преподавателю. Студентам рекомендуется выдавать по одной коротко обрезанной воронке со стеклянным впаянным фильтром размером 2,5; 4,0; 5,5 и 6,0 см или по одной конической воронке каждого из указанных размеров.

фарфоровые воронки Бюхнера. Стеклянные воронки имеют то преимущество, что у них видна внутренняя поверхность, часто забиваемая осадком.

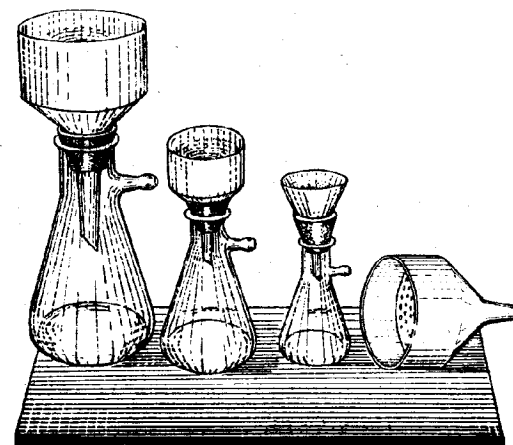


Рис. 22. Набор колб и воронок для фильтрования с отсасыванием.

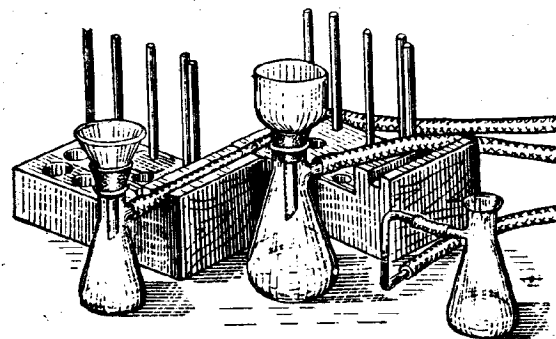


Рис. 23. Придание устойчивости фильтровальным колбам с помощью специальной насадки или путем использования сушильных блоков.

Фильтровальная колба соединяется с насосом при помощи трубки из специальной вакуумной резины, стенки которой не сжимаются при разрезании. Эта трубка настолько тяжела, что маленькие фильтровальные колбочки на 50 и 125 мл перево-

рачиваются, если их не закрепить в желобе сушильного блока (рис. 23). Резиновая трубка (4,8 мм), соединяющая с насосом колбу в 50 мл, плотно укладывается в желоб, а трубка, соединяющая с насосом колбу в 125 мл, опирается только на один (более удаленный) его край.

Большие фильтровальные колбы достаточно устойчивы и не требуют укрепления. На рис. 23 изображено также другое приспособление для придания устойчивости маленьким фильтровальным колбам; оно представляет собой насадку, состоящую из стеклянной трубки с двумя изгибами под прямым углом, служащую опорой для колбы.

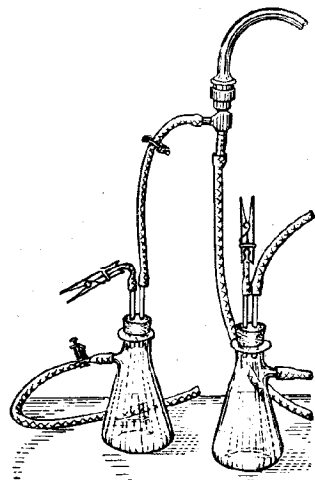


Рис. 24. Ловушки со специальным клапаном для выравнивания давления при фильтровании с отсасыванием.

Фильтровальную колбу или какой-либо другой сосуд, подлежащий откачиванию, присоединяют к насосу не непосредственно, а через другую склянку, служащую для выравнивания давления и для улавливания маточных растворов, которые могут попасть в нее из фильтровальной колбы в виде пены. В качестве ловушки удобно пользоваться фильтровальной колбой емкостью 250 мл. На рис. 24 показано, как можно быстро выровнять давление в необходимых случаях. Для этого пользуются клапаном, сделанным следующим образом. В пробку вставляют стеклянную трубку, на которую надевают тонкостенную резиновую трубку длиной 7 см и диаметром 6 мм, и зажимают деревянным зажимом, как это показано на рисунке для неприсоединенного к насосу прибора (правая часть рисунка); резиновая трубка надета так, что между концом зажима и концом стеклянной трубки остается расстояние в 2,5 см. С левой стороны рисунка показан аналогичный прибор, присоединенный к водоструйному насосу вакуумной резиновой трубкой. Клапан может частично работать как указатель давления. Так, например, если винтовой зажим, находящийся внизу слева, закрыть и включить насос, то деревянный зажим, действующий как указатель, займет самое низкое положение. Чтобы проверить герметичность системы, закрывают второй винтовой зажим. При плохой работе насоса или при наличии течи положение указателя будет другим. Такой

клапан, например, может быть использован при вакуумных перегонках для установления подсоса. Это же приспособление может быть использовано для регулирования скорости прохождения воды через насос, т. е. для установления нужного разрежения при отделении кристаллического вещества от легко летучего растворителя, например от эфира.

Кроме описанного оборудования, для кристаллизации требуется еще одна-две промывалки, в частности одна промывалка для ацетона. Совершенно необходима промывалка с дистиллированной водой. Из многочисленных ее модификаций рекомен-

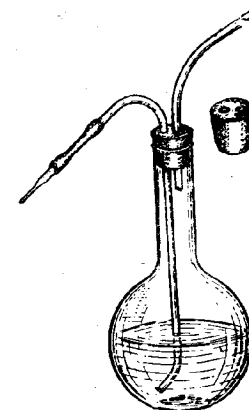
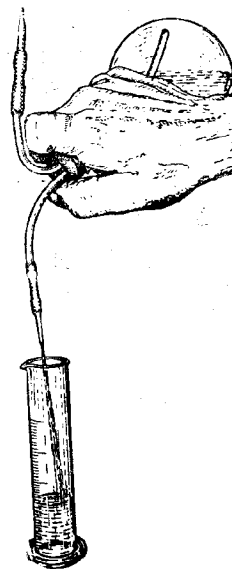


Рис. 25. Промывалка с водой.

дуется классическая форма, приведенная на рис. 25. Промывалку легко сделать из колбы емкостью 500 мл, стеклянной трубки диаметром 7 мм и резиновой пробки № 5, предпочтительно с удобными вылавленными отверстиями, показанными на рисунке. Струей воды, выходящей под давлением из сифона, можно управлять, отклоняя указательным пальцем гибкий кончик. После окончания подачи воды остающиеся в кончике несколько капель могут быть выдавлены отдельно короткой струей воздуха. Большой объем воды, например 25, 50 или 100 мл, можно налить быстро из промывалки, например в мерный цилиндр, из короткого колена. Таким образом наливают воду до уровня немного ниже метки, а недостающее количество добавляют, возвращая промывалку в нормальное положение. Удобно

иметь также промывалку емкостью 50 мл типа «Калькутта» (см. рис. 5, стр. 27) для метилового спирта — растворителя, часто используемого при проведении кристаллизации.

Для слабого нагревания, нужного для растворения кристаллизуемых веществ, лучше всего пользоваться электрическими плитками. Они имеют преимущества перед паровыми банями и нашли более широкое распространение в исследовательских лабораториях, так как вопрос стоимости не имеет в данном случае решающего значения.

Электрическую плитку можно собрать самому или в механической мастерской, используя для кожухов консервные банки и т. п. (рис. 26).

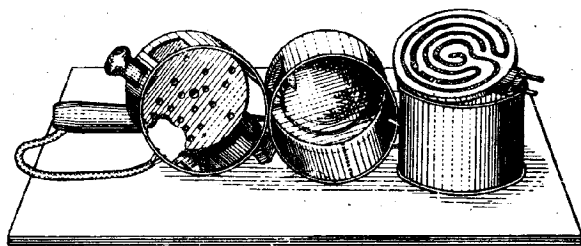


Рис. 26. Отдельные части, из которых можно собрать электроплитку.

Спираль делают из нихромовой проволоки (калибр 32), которую, как показано на рис. 27 и 28, сматывают с катушки на вал из медной проволоки (диаметр 4 мм, длина 40 см). Вал приводится в движение рукояткой и вращается во втулках из вакуумной резиновой трубки. Для наблюдения пользуются лупой, закрепленной в зажиме. Сначала весь вал находится между опорами, и только постепенно, по мере вращения, он выдвигается влево от стойки (см. рис. 27).

Проволоку пропускают через стержень сушильного блока, на котором установлена катушка с проволокой, и прикрепляют ее к валу специальной лентой. Вращением рукоятки медленно навивают проволоку, следя за тем, чтобы один виток ложился тесно возле другого. При аккуратной работе можно изготовить тугую спираль, в которой витки соприкасаются друг с другом. Если образуется зазор, нужно слегка повернуть рукоятку в обратную сторону, чтобы ослабить спираль и уплотнить витки шилом или пальцами. Правильная намотка важна, так как по расчету нужно намотать проволоку на отрезке вала длиной 10 см.

Когда будет намотана достаточно длинная спираль, проволоку обрезают, оставляя свободный конец в 2,5—5 см, и прикрепляют его изоляционной лентой к валу. Вынимают вал, осто-

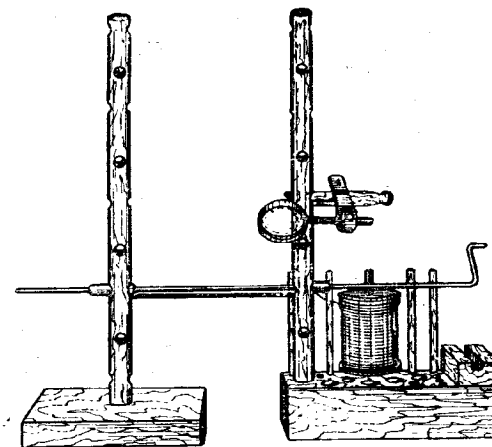


Рис. 27. Приспособление для намотки спирали из нихромовой проволоки.

жно снимают оба отрезка изоляционной ленты и равномерно растягивают спираль, пока длина ее не станет равной длине вала. Далее спираль укладывают в желоба керамической плитки и т. д.

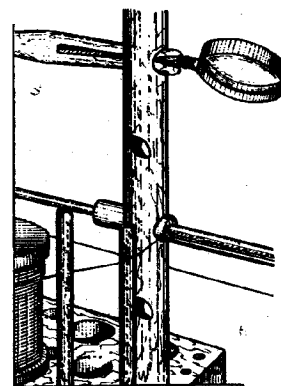


Рис. 28. Начальная стадия намотки спирали.

Готовая нагревательная плитка должна нагревать 75 мл минерального масла или концентрированной серной кислоты до 140—150°. Она потребляет около 70 вт. При полной нагрузке спираль не должна накаляться докрасна, благодаря чему даже при попадании капли эфира на поверхность не происходит воспламенения.

## 2. Испытание на растворимость

Для определения растворимости твердого вещества его навеску около 20 мг вносят маленьким шпателем в пробирку размером 10×75 мм и

добавляют около 0,5 мл растворителя. Количество растворителя измеряют либо калиброванной капиллярной пипеткой, либо просто наливают слой в 1 см. Перемешивают оплавленной стеклянной палочкой (диаметр 4 мм), размельчают все комочки и определяют, легко ли растворяется вещество при комнатной температуре. Если окажется, что вещество легко растворимо в холодном метиловом или этиловом спирте, в ацетоне или уксусной кислоте, добавляют из промывалки несколько капель воды и смотрят, выпадает ли осадок. Если вещество осаждается водой, смесь нагревают, состав смеси растворителей регулируют таким образом, чтобы при температуре кипения получался насыщенный раствор. Оставляют раствор спокойно стоять и отмечают характер выпавших кристаллов. Если вещество в данном растворителе на холоду не растворяется, взвесь нагревают, причем в случае огнеопасности растворителя нагревание ведут на водяной бане или в маленьком стаканчике с водой, нагреваемом на водяной бане или электроплитке. Если вещество растворится полностью, то можно считать, что оно легко растворимо в горячем растворителе. Если оно растворится частично, растворимость считается умеренной, и для полного растворения надо прибавить еще немного растворителя. Горячий раствор охлаждают под краном и, если нужно, трут о стенки стеклянной палочкой, чтобы убедиться, что концентрация раствора достаточна для наступления кристаллизации. Затем раствор еще раз нагревают до растворения выпавших кристаллов, оставляют его в покое и определяют характер полученных кристаллов.

Определите растворимость перечисленных ниже соединений в каждом из указанных растворителей, холодном и горячем; выберите годные для кристаллизации растворители, пары растворителей, а также другие приемы для кристаллизации каждого вещества. Отметьте форму кристаллов по крайней мере в такой степени, чтобы стала очевидной разница между иглами (остроконечные кристаллы), пластинками (плоские и тонкие кристаллы) и призмами. Подтверждают ли ваши наблюдения общее правило, что подобное соединение растворяется в подобном растворителе?

Вещества	Растворители
Резорцин $C_6H_4(OH)_2$ (диоксисоединение)	Вода (гидроксилсодержащее ионизированное соединение)
Антрацен $C_{14}H_{10}$ (ароматический углеводород)	Бензол (ароматический углеводород)
Бензойная кислота $C_6H_5COOH$ (гидроксилсодержащее соединение)	Лигроин (смесь алифатических углеводородов)
Натриевая соль нафтиламинсульфокислоты $C_{10}H_8NSO_3Na$ (сравнить с сульфатом натрия)	

### 3. Обесцвечивание растворов норитом

Для получения чистой бесцветной фталевой кислоты образец ее, содержащий 0,25% красителя желтого Марциуса (стр. 78)\*, обрабатывают норитом. Обработку проводят двумя различными способами.

1. а) Предварительно точно определяют количество норита, необходимое для полного обесцвечивания аликвотной части раствора. Последний готовят, встряхивая над голым огнем в колбе Эрленмейера (125 мл) смесь 1 г неочищенной фталевой кислоты и 25 мл воды. Чтобы колба не остывала, ее помещают на электрическую плитку или в водяную баню. В нее погружают капиллярную пипетку, калиброванную на 1 мл, отмечая этот объем тонким резиновым кольцом, так как метка, сделанная восковым карандашом, может расплавиться. Для измерения количества норита калибруют капилляр для определения температуры плавления. При предварительном испытании отмеряют в пробирку размером  $13 \times 100$  мм произвольное количество норита, не превышающее 25 мг. В горло второй пробирки помещают воронку размером 4,2 см, вставляют в нее фильтр соответствующей величины, и для того чтобы закрепить его на месте, увлажняют небольшим количеством воды из промывалки. Во избежание преждевременной кристаллизации вещества нагревают верхнюю часть капиллярной пипетки многократным всасыванием горячего раствора. Затем в пробирку, содержащую норит, отмеряют этой пипеткой 3 мл раствора. Взвесь кипятят 1—2 сек. для увлажнения и равномерного распределения частичек угля, дают углю осесть и проверяют цвет верхнего слоя раствора. Так как при оценке окраски присутствие даже осевшего угля часто вводит в заблуждение, горячий раствор фильтруют в другую пробирку и смотрят, стал ли раствор бесцветным или менее желтым, чем до обработки. Иногда очень слабый цвет замечен только в том случае, если смотреть через раствор по оси пробирки. Раствор выливают, повторяют испытание несколько раз с разным (большим и меньшим) количеством норита и определяют максимальное количество желтой Марциуса, которое может быть полностью адсорбировано 10 мг норита. Приблизительно можно принять, что поверхность норита, использованного в этом эксперименте, равняется примерно  $800 \text{ м}^2/\text{г}$ , что составляет 80% от величины поверхности высококачественного специально приготовленного животного угля.

\* Указание преподавателю. Смесь 100 г фталевого ангидрида, 310 г аммиачной соли 2,4-динитро-1-нафтола, 41 г едкого натра и 500 мл воды нагревают до полного растворения, подкисляют, охлаждают и отфильтровывают бледно-желтые кристаллы.

Таким образом, поверхность взятого угля равна:  $8 \cdot 10^2 \cdot 10^4 = 8 \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{г}$ , или  $8 \cdot 10^6 / 1 \cdot 10^{-16} = 8 \cdot 10^{22} \text{ \AA}^2/\text{г}$  или  $8 \cdot 10^{22} / 100 = 8 \cdot 10^{20} \text{ \AA} / 10 \text{ мг}$  норита.

Если принять, что длина молекулы желтой Марциуса равна 20  $\text{\AA}$ , ширина 10  $\text{\AA}$  и что молекулы красителя полностью покрывают всю поверхность 10 мг норита, то число адсорбированных молекул желтой Марциуса равно:  $8 \cdot 10^{20} / 10 \cdot 20 = 4 \cdot 10^{18}$  молекул или  $4 \cdot 10^{18} / 6,0228 \cdot 10^{23} = 6,7 \cdot 10^{-6}$  молей (где  $6,0228 \cdot 10^{23}$  число Авогадро).

Молекулярный вес красителя ( $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2$ ) равен 234,16. Следовательно, по расчету количество красителя, адсорбированного 10 мг норита, при идеальных условиях будет равно

$$6,7 \cdot 10^{-6} \cdot 234,16 \cdot 1000 = 1,6 \text{ мг}$$

Сравните рассчитанную величину с найденной экспериментально и укажите факторы, вызывающие это расхождение. Являются ли условия вашего опыта идеальными для адсорбции желтой Марциуса?

б) Перекристаллизовывают из воды 1 г неочищенной фталевой кислоты, используя для этого в 1,5 раза больше норита, чем необходимо для полного обесцвечивания. Сначала нагревают кислоту в колбе Эрленмейера на 50 мл с 5 мл воды, затем, добавляя кипящую воду дозами в 1 мл, определяют количество воды, нужное для полного растворения образца. Дают желтому раствору немного охладиться и отмечают, что фталевая кислота выкристаллизовывается быстро и обильно. Так как растворимость кислоты в холодной воде незначительна (0,54 г кислоты на 100 г воды при 14°), то, применяя большой избыток воды, устраняют трудности, связанные с фильтрованием. Объем воды в колбе доводят до 25 мл, добавляют норит, нагревают смесь до кипения и фильтруют горячий раствор через обычный складчатый фильтр в другую колбу Эрленмейера. При фильтровании растворов, содержащих уголь, жидкость сначала наливают на верхнюю часть фильтра, где он имеет складку, поскольку двойной слой бумаги предохраняет от прохождения частиц угля через фильтр. Если первые капли фильтрата содержат уголь, то ждут, пока не начнет стекать прозрачный раствор, меняют приемник, а первую порцию фильтрата еще раз нагревают и фильтруют. Иногда, если воронка слишком плотно входит в отверстие колбы, создается избыточное давление и раствор фильтруется медленно. Если замечают, что приподнимание воронки увеличивает скорость фильтрования, стигают два-три раза узкую полоску фильтровальной бумаги и вставляют ее между воронкой и колбой, создавая, таким образом, тонкую плоскую прокладку. Для ополаскивания колбы в нее наливают

1—2 мл воды, нагревают до кипения и равномерно, по каплям, выливают горячую промывную жидкость на верхний край фильтра. Пустую колбу, воронку и фильтр, содержащий норит, отставляют в сторону для дальнейшей обработки. Фильтрат нагревают, чтобы растворить выпавшие кристаллы, и дают раствору спокойно стоять для кристаллизации. Записывают форму и другие характерные особенности выпавших кристаллов. Когда выделение кристаллов при комнатной температуре прекратится, колбу опускают в стакан с ледяной водой. Кристаллы отделяют фильтрованием в вакууме (для переноса на фильтр пользуются шпателем). Для полного удаления кристаллов из колбы последнюю ополаскивают маточным раствором. Эту операцию можно повторить сколько угодно раз, так как фильтрат насыщен кристаллизующим веществом. Свежим растворителем (водой из промывалки) пользуются только при последнем промывании для удаления маточного раствора. Продукт должен быть бесцветным; выход 0,83—0,85 г.

Собранный на фильтре норит содержит 2,5 г желтой Марциуса. Этот краситель является кислотой, и хотя он не вытесняется из адсорбента отдельно щелочью или метиловым спиртом, его можно вымыть раствором щелочи в метиловом спирте. Фильтр с норитом и адсорбированным красителем раскрывают, держат над воронкой, которая вставлена в пустую колбу, и струей метилового спирта из промывалки «Калькутта» смывают уголь в колбу; на эту операцию расходуют 10 мл метилового спирта. Добавляют 1 мл 10%-ного раствора едкого натра\* и несколько минут нагревают смесь на водяной бане. Тем временем использованный фильтр помещают в ту же воронку, вставленную в горлышко чистой колбы. Горячий желтый раствор фильтруют, ополаскивают уголь метиловым спиртом, затем снова смывают норит в пустую колбу и еще раз экстрагируют. Чтобы следить за интенсивностью окраски, уголь отфильтровывают и фильтрат собирают в чистую колбу. Экстракцию повторяют 2—3 раза, пока спиртово-щелочной экстракт не станет почти бесцветным. Затем щелочные вытяжки объединяют, приливают соляную кислоту до исчезновения желтой окраски, обусловленной наличием аниона желтой Марциуса, закрывают склянку, делают надпись и оставляют для того, чтобы позднее попытаться выделить содержащийся в растворе краситель.

\* В колбу Эрленмейера емкостью 500 мл помещают 40 г едкого натра и 360 мл дистиллированной воды; колбу время от времени встряхивают до полного растворения щелочи (если пользуются водопроводной водой, то раствор должен быть профильтрован). Раствор хранят в окрашенной склянке (на 0,5 л) с соответствующей этикеткой. Для предотвращения поднятия раствора по стенке и образования осадка карбоната натрия горло склянки следует смазывать

Метод выделения желтого Марциуса рекомендуется продумать самостоятельно.

2. Второй метод обесцвечивания применим к кислотам и основаниям, образующим водорастворимые соли. Этот метод демонстрирует скорость адсорбции и эффективность норита при комнатной температуре. В колбу Эрленмейера емкостью 50 мл помещают 1,0 г (0,006 М) неочищенной фталевой кислоты, 0,51 г (0,006 М) бикарбоната натрия и затем, все время помешивая для уничтожения пены, добавляют маленькими порциями 20 мл воды. Образуется прозрачный желтый раствор. К слабо работающему насосу присоединяют фильтровальную колбу на 50 мл с воронкой Хирша и бумажным фильтром, смоченным водой. В пробирку 13×100 мм помещают 150 мг норита, наливают воду и, закрыв большим пальцем, встряхивают для смачивания угля; затем взвесь переносят на воронку и ополаскивают водой. Образуется тонкий, но ровный слой обесцвечивающего угля. Колбу отсоединяют от насоса, выливают воду, затем опять присоединяют колбу и желтый раствор фильтруют через слой угля. Если окраска полностью не исчезает, готовят новый слой угля и через него еще раз пропускают раствор.

Из 0,006 М двухосновной фталевой кислоты и 0,006 М бикарбоната натрия образуется раствор бифталата натрия. Этот раствор используют как буферный раствор, т. е. как раствор, рН которого лишь незначительно изменяется при добавлении небольших количеств сильной кислоты или сильного основания. Точно измеренный рН этого раствора равен 3,92.

Проверьте рН вашего раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги и посмотрите, соответствует ли он приведенному значению. Затем к раствору из микропипетки добавьте концентрированную соляную кислоту, пока рН раствора не станет равным 1—2, и оставьте раствор для кристаллизации. Отделите выпавшие кристаллы.

#### 4. Разделение смесей

Ароматические углеводороды нафталин ( $C_{10}H_8$ , т. пл.  $80^\circ$ ) и дифенил ( $C_{12}H_{10}$ , т. пл.  $69^\circ$ ) имеют одинаковую растворимость и близкие температуры плавления, поэтому их смесь (1:1) очень трудно разделить кристаллизацией. Смесь этих соединений (т. пл.  $42-48^\circ$ ) гораздо лучше растворима, чем каждый из компонентов в отдельности, и имеет тенденцию образовывать пересыщенный раствор. Если заразить насыщенный раствор каким-нибудь из компонентов, то медленно выделяется небольшое количество кристаллов с т. пл.  $40-48^\circ$ . Поскольку нафталин образует пикрат — молекулярное соединение с пикриновой кислотой  $C_6H_2(NO_2)_3OH$ , а дифенил пикрата не обра-

зует, и так как пикрат нафталина гораздо менее растворим, чем дифенил, то нафталин в виде этого производного может быть легко выделен из смеси. Пикрат (т. пл.  $149-150^\circ$ ) разлагают раствором аммиака. При этом образуется водорастворимая аммониевая соль пикриновой кислоты.

Растворяют в пробирке (13×100 мм) 1 г смеси (1:1) нафталина и дифенила в 2 мл метилового спирта, охлаждают и трением о стенки пробирки вызывают кристаллизацию. Наблюдают поведение смеси во время кристаллизации. Затем снова растворяют выпавшие кристаллы и горячий раствор с помощью капиллярной пипетки переносят в горячий же раствор пикриновой кислоты (пикриновая кислота окрашивает кожу рук!), который готовят, нагревая на водяной бане или электрической плитке в конической колбе 1,3 г пикриновой кислоты в 10 мл метилового спирта. Ополаскивают пробирку 1 мл метилового спирта, нагревают, и горячий раствор набирают в пипетку, чтобы нагреть и ополоснуть ее. Промывная жидкость может быть перенесена почти количественно, а чтобы вымыть пробирку и пипетку, достаточно ополоснуть их ацетоном. Если во время прибавления смеси к пикриновой кислоте выпадут кристаллы, их растворяют повторным нагреванием; раствор оставляют на некоторое время и наблюдают за началом выпадения и быстрым ростом желтых игол пикрата. Когда смесь охладится, отделяют кристаллы пикрата на воронке Хирша, промывают чистым растворителем, дают высохнуть и определяют вес и температуру плавления.

Если при испарении желтого фильтрата выделится добавочное количество кристаллов, их отфильтровывают (без отсасывания) и прибавляют к первоначально выпавшим только в том случае, если они имеют подходящую температуру плавления. Для удаления избытка пикриновой кислоты к фильтрату добавляют 1 мл концентрированного раствора аммиака и 30 мл воды. Осадок, состоящий главным образом из дифенила, собирают, отмывают от желтого пикрата и сушат. Для выделения нафталина из пикрата последний растворяют в горячем метиловом спирте и добавляют аммиак и воду.

Для кристаллизации каждого из углеводородов их растворяют в малом количестве горячего метилового спирта. Если раствор не абсолютно прозрачен, его разбавляют избытком растворителя, фильтруют и упаривают до нужного объема. При выливании на фильтр горячего раствора в метиловом спирте или другом органическом растворителе часто вокруг горла колбы образуется корка из твердого вещества. Чтобы собрать его, добавляют в колбу немного чистого растворителя, нагревают его и несколько раз набирают в капиллярную пипетку, пока она хорошо не нагреется. Затем держат колбу над воронкой и

выливают по каплям весь горячий раствор из пипетки на горлышко колбы. Образование корки часто наблюдается при фильтровании горячего раствора через воронку. В этом случае поднимают воронку, опускают в колбу кипятильные камешки и нагревают раствор на водяной бане или электрической плитке так, чтобы горячая жидкость конденсировалась на воронке и, возвращаясь в колбу, постепенно растворила бы твердое вещество. Упаривание профильтрованного раствора до объема,

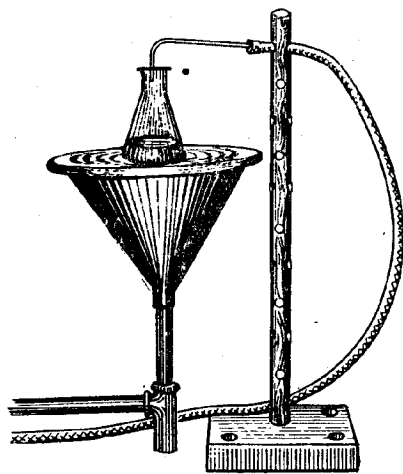


Рис. 29. Устройство для испарения летучего растворителя.

нужного для кристаллизации, проводят на водяной бане. Для этого в горло колбы вставляют трубку, присоединенную к насосу, и отсасывают способные воспламениться пары растворителя. Соответствующее приспособление изображено на рис. 29.

После того как получена основная масса кристаллов нафталина и дифенила, добавочные количества их могут быть выделены упариванием или, еще лучше, нагреванием всех маточных растворов и промывных жидкостей до температуры кипения, осторожным добавлением воды до появления мути и затем метило-

вого спирта до получения прозрачного раствора.

Записывают форму кристаллов, температуру плавления, запах и выход (в процентах) каждого из углеводов; для нафталина рассчитывают также выход пикрата.

### 5. Очистка неизвестного вещества\*

Требуется опытным путем установить свойства основного компонента неизвестного вещества весом 2 г, предложить метод очистки, выделить как можно больше чистого продукта и доказать его чистоту. В характеристику вещества должны входить: определение температуры плавления, данные о раство-

\* Указание преподавателю. Многие синтезированные студентами препараты могут быть в дальнейшем использованы для приготовления неизвестных смесей, выдаваемых студентам для исследований; например, можно приготовить смесь из 500 г *n*-нитроанилина, 50 г *n*-бромацетанилида, 20 г песка и 10 г золы.

римости и кристаллизации в органических растворителях, смесях растворителей и воде. Если вещество растворимо в воде, определите реакцию среды. Чтобы экономно расходовать вещество, пользуйтесь для этих определений очень маленькими пробами. После испытания растворимости в летучем растворителе последний может быть отогнан нагреванием пробирки на водяной бане и остаток можно использовать для следующей пробы. В случае применения норита для обесцвечивания раствора вещества в органическом растворителе надо принять меры предосторожности: перед добавлением норита дают кипящему раствору слегка остыть и тщательно встряхивают его, иначе мелкие частицы угля вызовут бурное вскипание раствора и выбрасывание жидкости через горло колбы.



## Глава 7

## ЭКСТРАКЦИЯ

Часто применяющийся метод обработки реакционной смеси заключается в том, что ее разбавляют водой, переносят в делительную воронку и экстрагируют эфиром (рис. 30). Для распределения компонентов смеси между несмешивающимися растворителями — водой и эфиром — закрытую делительную воронку встряхивают. При этом в воронке всегда возникает давление, так как часть эфира от тепла рук испаряется, а выделение  $\text{CO}_2$  еще больше увеличивает давление. Поэтому при встряхивании одной рукой придерживают пробку, а другой рукой кран, как показано на рисунке. После кратковременного встряхивания, продолжая держать воронку в перевернутом положении (по-

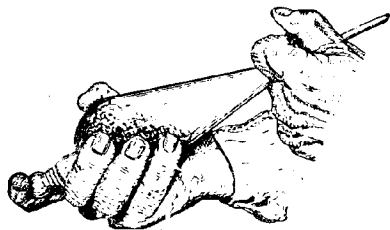


Рис. 30. Встряхивание жидкостей в делительной воронке.

казанном на рисунке), осторожно открывают кран, чтобы уменьшить давление, если оно повышено. Затем смесь встряхивают уже более энергично и снова открывают кран. Когда устанавливается равновесие, выравнивают давление (результат испарения эфира), ополаскивают пробку несколькими каплями эфира из промывки или из капиллярной пипетки и оставляют воронку для разделения слоев. Органический продукт реакции полностью или в значительной части переходит в верхний эфирный слой, а неорганические соли, кислоты и основания — в водный слой, который можно после отделения вылить. Если реакция проводилась в спиртовом или ацетоновом растворах, то растворитель в основном остается в водной фазе, а остаток его удаляют 2—3-кратным промыванием эфирного слоя 1—2 объемами воды. Промывание проводят в делительной воронке, так же как и экстракцию эфиром.

Уксусная кислота также остается главным образом в водной фазе. Если продукт реакции нейтральное вещество, то остаток уксусной кислоты можно удалить из эфирного раствора многократным промыванием последнего избытком 5%-ного раствора бикарбоната натрия. Если продуктом реакции является более высокомолекулярная кислота, например, бензойная  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , она остается в эфирном слое, в то время как уксусная кислота отделяется при повторных промываниях водой. Бензойную кислоту затем можно отделить от нейтральных побочных продуктов экстракцией раствором бикарбоната натрия с последующим подкислением экстракта. Кислоты с большим молекулярным весом плохо экстрагируются бикарбонатом натрия; в этом случае пользуются раствором соды; однако сода, больше чем бикарбонат, склонна к образованию эмульсий. Эмульсию в нижней части воронки иногда можно разбить вращением воронки, а в верхней части — встряхиванием воронки вверх и вниз, держа ее за шейку. Так как по мере удаления электролитов и растворителей увеличивается тенденция к образованию эмульсии, то при промывании в каждую порцию воды добавляют немного хлорида натрия или раствора соляной кислоты. Если слои прозрачны, а эмульсия сохраняется только между слоями, прозрачную часть водного слоя сливают, а эмульсию переносят в другую воронку и встряхивают со свежей порцией эфира.

При комнатной температуре в воде растворяется 7,5% эфира (вес.), а в эфире — 1,5% воды. В состоянии равновесия из смеси 100 мл эфира и 100 мл воды образуется верхний слой в 90 мл и нижний в 105 мл. Если отделить верхний слой и промывать его порциями воды по 100 мл каждая, то всякий раз объем эфира будет уменьшаться на 10 мл. Уменьшение объема может быть предотвращено, если промывать водой, предварительно насыщенной эфиром, или компенсировать уменьшение объема добавлением свежего эфира. В одном из приводимых ниже экспериментов эфирный раствор энергично промывают водой со специальной целью уменьшить его объем до определенной величины. Как уже отмечалось, в эфире растворяется 1,5% воды, однако вода, насыщенная хлоридом натрия (36,7 г/100 г), почти не растворяется в эфире. Следовательно, основную массу воды, присутствующей во влажном эфирном экстракте, можно удалить, встряхивая экстракт с насыщенным раствором хлорида натрия и удаляя нижний слой. Высушивание завершается фильтрованием эфирного раствора через слой безводного сульфата натрия.

Если вещество распределилось между эфиром и водой, отношение концентраций в эфирном и в водных слоях является постоянным и называется *коэффициентом распределения* ( $K$ ),

который имеет определенное значение для данного растворенного вещества, пары растворителей и температуры. Если соединение ограничительно растворимо в обоих растворителях,  $K$  может быть найдено из соотношения растворимостей:

$$K = \frac{[g/100 \text{ мл}]_{\text{эфирный слой}}}{[g/100 \text{ мл}]_{\text{водный слой}}} = \frac{\text{Растворимость в эфире, } g/100 \text{ мл}}{\text{Растворимость в воде, } g/100 \text{ мл}}$$

Для такого вещества, как уксусная кислота, которая смешивается во всех отношениях с эфиром и с водой,  $K$  может быть определено растворением навески кислоты в отмеренных объемах обоих растворителей и определением концентрации кислоты в водном слое титрованием щелочью. Расчет показывает, что в результате постоянного отношения концентраций в обеих фазах, независимо от соотношения объемов, экстракция вещества из водного раствора будет более эффективной, если ее проводить несколько раз маленькими порциями эфира, чем если экстрагировать тем же объемом эфира в один прием. Это иллюстрируется задачей, приведенной в разделе 4.

**Растворители для экстракции.** Экстракция не смешивающихся с водой растворителями удобна для выделения природных продуктов из животных и растительных тканей, содержащих большое количество воды. Диэтиловый эфир  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$  является хорошим растворителем для углеводов и кислородсодержащих соединений. Благодаря своей летучести (т. кип.  $34,6^\circ$ ) он может быть легко удален из экстракта при довольно низкой температуре, при которой даже очень чувствительные к нагреванию соединения не подвергаются разложению. В научно-исследовательской работе предпочитают пользоваться эфиром, однако в промышленности избегают работать с эфиром вследствие его огнеопасности, значительной растворимости в воде и летучести, что влечет за собой большие его потери, а также потому, что при долгом соприкосновении с воздухом эфир окисляется и образуется перекись, которая в сухом состоянии взрывоопасна. Исходя из этого, часто применяют другие, не смешивающиеся с водой растворители, хотя по своим свойствам они и уступают эфиру. Такими растворителями являются петролейный эфир, лигроин, бензол, четыреххлористый углерод, хлороформ, дихлорэтан, бутиловый спирт. Хлорированные углеводороды обычно тяжелее воды (см. стр. 56, табл. 5) и поэтому после установления равновесия между водной и неводной фазами нижний тяжелый слой переводят в другую делительную воронку для промывания, а верхний водный слой выливают. Растворители эти не огнеопасны и в этом их преимущество, но высокая стоимость ограничивает возможность широкого их использования.

Для экстракции ряда веществ из высушенных листьев или зерна их измельчают и загружают в гильзу из фильтровальной бумаги, которую помещают в экстракционный аппарат Сокслета (рис. 31). Пары растворителя поднимаются по трубке, конденсируются в холодильнике и, стекая, попадают на гильзу. При этом из материала извлекаются растворимые соединения и раствор сливается в колбу, в которой таким образом собираются извлеченные вещества. Один и тот же растворитель циркулирует в аппарате многократно. При длительной экстракции могут быть извлечены даже вещества, отличающиеся очень малой растворимостью.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### 1. Посуда и реактивы

а) Делительная воронка на 125 мл со слегка смазанным краем; избытка смазки следует избегать, так как при соприкосновении с эфиром она может перейти в раствор. Можно пользоваться притертой пробкой без смазки, или резиновой пробкой. Воронку удобно укреплять в штативе.

б) Калиброванные и некалиброванные микропипетки, промывалка «Калькутта» с эфиром.

в) **Насыщенный раствор хлорида натрия.** В склянку емкостью 500 мл помещают 130 г поваренной соли и 400 мл дистиллированной воды, горло склянки во избежание просачивания жидкости смазывают и склянку изредка встряхивают, пока соль не растворится.

### 2. Разделение веществ кислотного и нейтрального характера

Требуется разделить экстракцией смесь равных количеств следующих веществ\*:

Состав смеси	Т. пл. °C	pK <sub>a</sub>	Растворимость в холодной воде г/100 г
Бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	123	4,17	0,2
2-Нафтол $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$	123	около 8	0,1
Дифениловый эфир $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$	27	нейтральный	нерастворим

\* Указание преподавателю. На водяной бане нагревают смесь веществ, перемешивая их до тех пор, пока не образуется гомогенный плав, дают массе застыть, не прекращая перемешивания, и теплый плав измельчают шпателем,

В колбу Эрленмейера емкостью 50 мл помещают 3 г смеси, добавляют эфир (меньше 25 мл), размешивают, переносят раствор в делительную воронку и ополаскивают колбу эфиром так, чтобы общий объем его был доведен до 25 мл. Восковым

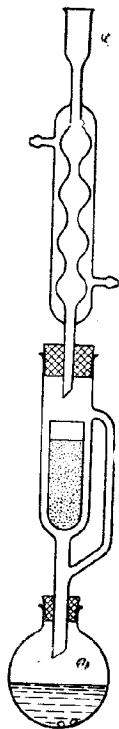


Рис. 31. Видоизмененный экстракционный аппарат Сокслета.

карандашом отмечают объем раствора и по окончании каждой из указанных ниже операций добавляют свежий эфир до этой метки, чтобы объем раствора был равен первоначальному. Добавляют 10 мл воды, закрывают воронку пробкой и, держа ее, как показано на рис. 30, осторожно встряхивают. Периодически переворачивают воронку и выравнивают давление. Затем некоторое время воронку встряхивают более энергично, пока предположительно не установится равновесие. Вынимают пробку и ополаскивают ее и горло воронки небольшим количеством эфира (0,5 мл). Дают жидкости расслоиться и водный слой сливают в колбу Эрленмейера.

Чтобы убедиться, что часть кислоты не перешла в водный слой, испытывают его на лакмусовую бумагу, и если водный слой содержит следы кислоты, его вновь возвращают в воронку, добавив еще 20 мл 5%-ного раствора бикарбоната натрия. Встряхивают сначала очень осторожно, часто проверяя раствор на лакмус, и продолжают далее экстракцию до тех пор, пока не убедятся в том, что кислотное соединение полностью прореагировало и установилось соответствующее давление. Записывают внешний вид обоих слоев. Нижний водный слой переносят в колбу Эрленмейера емкостью 125 мл. Чтобы уменьшить потери за счет прилипания водного слоя к стенкам воронки, вливают в нее 10 мл воды, хорошо встряхивают, сливают половину водного слоя в ту же колбу и проверяют полноту экстракции, для чего по синему лакмусу проверяют характер среды этого слоя. После этого остаток промывной воды выливают в колбу и нагревают экстракт на водяной бане для удаления содержащегося в нем эфира (все компоненты смеси лучше растворимы в эфире, чем в воде). К горячему раствору осторожно добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты и проверяют по универсальной индикаторной бумаге pH раствора. Кислотность раствора должна соответ-

ствовать pH 1—2, для чего в случае надобности добавляют кислоту. Раствор оставляют на кристаллизацию. Отделяют кристаллы, промывают их небольшим количеством воды, чтобы удалить содержащийся в маточном растворе хлорид натрия, и измеряют объем маточного раствора и промывных вод, чтобы можно было определить величину потерь. Отмечают форму кристаллов, определяют выход и по температуре плавления и другим свойствам идентифицируют соединение, находят pH водного раствора этого вещества и уксусной кислоты ( $pK_a$  4,76).

Чтобы установить, сколько воды требуется для отмывки уксусной кислоты, добавляют 1 мл кислоты к эфирному раствору, находящемуся в воронке, промывают несколькими порциями воды по 25 мл каждая, пока новая порция воды не даст отрицательную реакцию на кислоту (по лакмусовой бумаге), и записывают потребовавшееся количество воды (объем эфирного слоя поддерживают постоянным, добавляя нужное количество свежего растворителя).

Затем оставшийся эфирный слой встряхивают с 20 мл 10%-ного раствора едкого натра для экстракции слабокислого компонента. Экстракт сливают и соединяют со следующей порцией, полученной промывкой эфира 10 мл воды. Если щелочной экстракт окрашен, его фильтруют (с отсасыванием) через слой обесцвечивающего угля (150 мг норита). Следует иметь в виду, что обработка углем может не привести к полному обесцвечиванию, но при этом удаляется большая часть растворенного эфира. Так как присутствующий компонент окисляется на воздухе при удалении эфира нагреванием, то при таком способе удаления эфира раствор будет оставаться окрашенным. Фильтрация в вакууме имеет то преимущество, что в этих условиях уменьшается парциальное давление кислорода, с которым соприкасается раствор. Далее раствор подкисляют до pH 1—2, охлаждают льдом и оставляют на кристаллизацию. Кристаллы отделяют, промывают, определяют потери и идентифицируют вещество. Если температура плавления выпавших кристаллов низка, растворяют их в небольшом количестве бензола, отфильтровывают частицы соли, если последние имеются, и добавляют лигроин до насыщения раствора при температуре кипения.

Эфирный раствор, содержащий нейтральные вещества, обрабатывают следующим образом. Чтобы уменьшить содержание в растворе воды, его встряхивают с насыщенным раствором хлорида натрия и нижний слой выливают. В колбу Эрленмейера емкостью 50 мл вставляют сухую воронку без кончика со складчатым фильтром, в которуюсыпают 5 г сульфата натрия в качестве осушителя (удобно осушитель не взвешивать, а отмерять по объему количество вещества, приближи-

тельно равное 5 г, из калиброванной пробирки размером 10×75 мм). Если из эфира выделяется еще некоторое количество раствора соли, его отделяют и выливают, а эфир фильтруют как можно быстрее через воронку с осушителем. Отмечают, что остатки водного раствора хорошо прилипают к стенкам воронки. Если эфир фильтруется медленно, то вынимают фильтр и проверяют, нет ли воздушной пробки. Когда весь эфир профильтрован, делительную воронку и фильтр с сульфатом натрия ополаскивают эфиром из специальной промывалки. В колбу опускают кипяточные камешки и упаривают раствор на водяной бане при уменьшенном давлении до

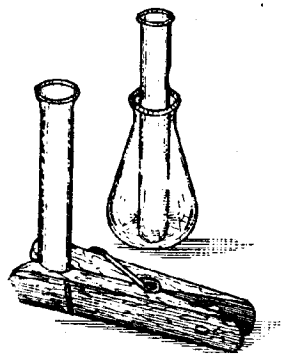


Рис. 32. Пробирки для взвешивания.

объема 10—15 мл. Если раствор не совсем бесцветный, добавляют небольшое количество обесцвечивающего угля, фильтруют и выпаривают эфир. Для удаления из оставшегося масла следов эфира вставляют в колбу резиновую пробку с отводной стеклянной трубкой, присоединяют еще теплую колбу к водоструйному насосу и дают насосу работать в течение нескольких минут, затем колбу охлаждают льдом и смотрят, затвердело ли масло. Подготавливают пробирку размером 10×75 мм, в которую будет перенесен образец. Проверяют, входит ли имеющийся в наличии термометр в выбранную пробирку, и если

нет, то определяют температуру плавления пробы до перенесения образца. Укрепляют пробирку, как показано на рис. 32, взвешивают ее, образец расплавляют, переносят в пробирку и снова взвешивают. Вставляют термометр, охлаждают льдом, пока образец частично не затвердевает, и определяют температуру, при которой жидкая и твердая фазы находятся в равновесии. Пробирку закрывают и наклеивают этикетку.

Рекомендуется суммировать выходы и потери и решить, какой из методов — перегонка или кристаллизация — рациональнее для разделения веществ. Физические свойства веществ, не приведенные в этой главе, можно найти по справочникам, то же относится и к областям применения этих трех продуктов.

### 3. Выделение красителя желтого Марциуса

Щелочно-спиртовой (метиловый спирт) экстракт вещества, адсорбированного обесцвечивающим углем (стр. 67), имеет

интенсивно желтый цвет, указывающий на присутствие аниона красителя желтого Марциуса. Подкисленный экстракт может содержать около 2,5 мг неионизированного пигмента, даже не будучи окрашенным. Требуется выделить это соединение.

В делительную воронку емкостью 125 мл наливают 5 мл воды и восковым карандашом отмечают уровень жидкости. Вливают в воронку раствор желтого Марциуса в метиловом спирте и добавляют 70 мл воды и 35 мл эфира. Встряхивают и дают слоям разделиться. Если расслоение не происходит, то для разбавления метилового спирта добавляют еще немного воды. После энергичного встряхивания нижний слой, содержащий воду,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{HCl}$ , отделяют и выливают.

Эфирный раствор промывают водой (для удаления метилового спирта) до тех пор, пока объем его не достигнет 5 мл; для этого берут каждый раз 25 мл воды и прибавляют к ней 1—2 мл концентрированной соляной кислоты — это предотвращает образование эмульсии. Промывание ведут до тех пор, пока слой эфира после сливания водного слоя не будет находиться на уровне (5 мл), который был отмечен восковым карандашом. Затем эфир выливают в пробирку емкостью 13×100 мм и ополаскивают воронку небольшим количеством эфира. Добавляют 0,2 мл 10%-ного раствора едкого натра, хорошо встряхивают и дают слоям разделиться. Чтобы перенести желтый водный слой в другую пробирку, погружают в него конец капиллярной пипетки, выдавливают из нее воздух и всасывают нижний слой жидкости. Таким же образом эфирный слой экстрагируют порциями воды по 0,2 мл еще три или четыре раза, до полного его обесцвечивания. Если во вторую пробирку попадет много эфира, его пипеткой переносят обратно. Затем пробирку, содержащую желтый щелочный экстракт, помещают в паровую баню, прогревая ее почти по всей длине; нагревание продолжают до полного удаления эфира. Раствор подкисляют соляной кислотой, охлаждают льдом и наблюдают появление твердых частиц невооруженным глазом или через лупу. Охлажденную смесь фильтруют на воронке диаметром 2,5 см, фильтр промывают водой, подщелачивают, фильтрат и проверяют присутствие в нем желтого Марциуса. Независимо от того, различимо ли желтое кристаллическое вещество на фильтре или нет, помещают фильтр в пробирку емкостью 20×150 мм, туда же кладут кусочек шелковой материи размером 3×3 см и добавляют такое количество воды, чтобы она покрывала содержимое пробирки. Пробирку нагревают на паровой бане, пока перестанут наблюдаться какие-либо изменения, вынимают шелк, прополаскивают его в воде и определяют, окрасился ли он в интенсивно желтый цвет. Если нет — ополаскивают его раствором соды (для нейтрализации соляной кисло-

ты, которая могла задержаться в осадке). Если окрашивание получится хорошим, проверяют, будет ли следующий кусочек шелка извлекать краситель. Когда вся жидкость из пробирки израсходуется, вынимают фильтровальную бумагу и смотрят, одинаково ли окрасились целлюлоза и шелк.

Шелк поглощает кислотные молекулы красителя желтого Марциуса только до насыщения всех имеющихся щелочных групп, поэтому по количеству окрашенного шелка можно судить о выходе красителя, извлеченного из угля. Для интенсивного окрашивания трех кусков шелка размером  $3 \times 3$  см весом в 56 мг каждый требуется 1 мг чистого красителя. Окрашенные куски вклеивают в рабочую тетрадь для подтверждения выделения красителя и его выхода. Сопоставьте веса шелка и угля, требуемые для связывания 1 мг желтого Марциуса.

#### 4. Разделение смеси веществ

**Задача.** Исследованию подлежит реакционная смесь, которая после разбавления водой содержит 30 г нитрила малоновой кислоты  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$  в 300 мл водного раствора. Требуется выделить продукт реакции (нитрил) экстракцией эфиром. Какое количество нитрила малоновой кислоты будет извлечено экстракцией: а) тремя порциями эфира по 100 мл каждая? б) одной порцией эфира в 300 мл?

Растворимость нитрила малоновой кислоты при комнатной температуре в эфире — 20 г/100 мл, в воде — 13,3 г/100 мл.

Если обозначить через  $x$  количество нитрила, переходящее в эфирный слой при одной экстракции, то в случае (а) концентрация в эфирном слое будет равна  $x/100$ , а в водном  $(30-x)/300$ ; отношение этих количеств равно  $K=20/13,3$ .

## Глава 8

### ПЕРЕГОНКА С ПАРОМ

При перегонке смеси бензола и воды (стр. 26) было установлено, что температура кипения смеси лежит ниже температуры кипения наиболее летучего компонента. Смесь, содержащая 91,1% бензола (т. кип. бензола  $80,1^\circ$ ), является азеотропной и кипит при  $69,3^\circ$ . Так как эти две жидкости растворимы взаимно

лишь незначительно, то молекулы бензола в капле бензола остаются не смешанными с молекулами воды из соседних капель воды и, следовательно, давление пара бензола в смеси остается равным давлению пара чистого бензола при данной температуре. То же самое можно сказать относительно воды. Следовательно, давления паров не смешивающихся жидкостей не зависят одно от другого, и когда сумма парциальных давлений станет равна внешнему давлению, наступает кипение. При  $80,1^\circ$  давление паров бензола равно 760 мм рт. ст., а для смеси бензола с водой общее давление паров будет равно 760 мм рт. ст. при какой-то температуре ниже  $80,1^\circ$ . Эта температура, являющаяся температурой кипения смеси, может быть рассчитана из известных величин давления паров отдельных жидкостей при разных температурах. На рисунке 33 приведены давления паров бензола и воды в интервале  $50-80^\circ$ . Две кривые пересекаются пунктирной линией в точках, где сумма давлений паров равна 760 мм рт. ст.; следовательно, эта линия и соответствует температуре кипения смеси ( $69,3^\circ$ ).

Этот факт может быть использован на практике, так как многие нерастворимые в воде жидкости и твердые тела ведут себя подобно бензолу и из смеси с водой отгоняются ниже их температуры кипения. Так, нафталин — твердое вещество с

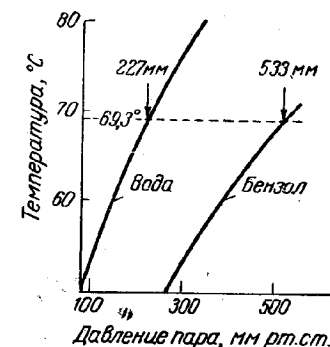


Рис. 33. Изменение давления паров воды и бензола при разных температурах.

т. кип. 218° перегоняется с водой ниже 100°. Так как нафталин не очень летуч, то для перегонки требуется значительное количество воды, поэтому удобней в перегонную колбу, содержащую нафталин и воду, пропускать пар. Более летучие соединения или маленькие количества веществ можно перегонять, нагревая их с водой в простой перегонной колбе.

Ниже приведено описание такой перегонки. На рис. 51 и 77 показаны типы приборов, с успехом применяемые для перегонки с паром.

Многие высококипящие вещества, в особенности не вполне чистые, разлагаются при нагревании до температуры кипения. Эти вещества могут быть очищены перегонкой с паром при значительно более низкой температуре. Одним из преимуществ перегонки с паром является ее избирательность: одни нерастворимые в воде вещества перегоняются с паром, другие не перегоняются; некоторые же перегоняются настолько медленно, что становится возможным четкое разделение веществ. Перегонка с водяным паром пригодна для переработки природных масел и смол, которые таким образом могут быть разделены на фракции, перегоняющиеся и не перегоняющиеся с паром. Она также применяется для регенерации нелетучих с паром твердых веществ из их растворов в высококипящих растворителях, таких, как нитробензол (т. кип. 210°). Пользуясь этим методом, можно при сравнительно низкой температуре удалить даже следы растворителя.

При перегонке с паром температура кипения остается постоянной до тех пор, пока количества воды и органического соединения достаточны для насыщения газовой фазы. Зная температуру кипения и поправку на отклонение от нормального атмосферного давления, можно вычислить количество воды, нужное для перегонки данного количества органического соединения. Согласно закону Дальтона молекулярные соотношения двух компонентов в дистилляте равны соотношению давлений их паров ( $p$ ) в кипящей смеси; более летучий компонент посылает в газовую фазу большее число молекул. Таким образом:

$$\frac{M_{\text{воды}}}{M_{\text{вещества}}} = \frac{p_{\text{воды}}}{p_{\text{вещества}}}$$

где  $M_{\text{воды}}$  — количество воды в молях, а  $M_{\text{вещества}}$  — количество вещества в молях.

Давление паров воды ( $p_{\text{воды}}$ ) при температуре кипения в каждом случае может быть найдено интерполяцией данных, приведенных в табл. 6, а давление паров органического вещества, следовательно, равно  $760 - p_{\text{воды}}$ .

ТАБЛИЦА 6  
Давление пара воды при разных температурах

Температура °C	Давление мм рт. ст.	Температура °C	Давление мм рт. ст.	Температура °C	Давление мм рт. ст.	Температура °C	Давление мм рт. ст.
60	149,3	70	233,7	80	355,1	90	525,8
61	156,4	71	243,9	81	369,7	91	546,0
62	163,8	72	254,6	82	384,9	92	567,0
63	171,4	73	265,7	83	400,6	93	588,6
64	179,3	74	277,2	84	416,8	94	610,9
65	187,5	75	289,1	85	433,6	95	633,9
66	196,1	76	301,4	86	450,9	96	657,6
67	205,0	77	314,1	87	468,7	97	682,1
68	214,2	78	327,3	88	487,1	98	707,3
69	223,7	79	341,0	89	506,1	99	733,2

Из следующего уравнения можно определить весовое количество воды, нужное для перегонки 1 г вещества:

$$\text{Вода на 1 г вещества (г)} = \frac{18 \cdot p_{\text{воды}}}{\text{Мол. в. вещества. (760 - } p_{\text{воды}})}$$

Подставляя данные из табл. 6 для системы бензол — вода (мол. в. бензола = 78,11), получаем, что для перегонки 1 г бензола требуется воды только

$$\frac{18 \cdot 227}{78 \cdot 533} = 0,1 \text{ г}$$

Нитробензол (т. кип. 210°, мол. в. 123,11) перегоняется с паром при 99°; для отгонки 1 г требуется 4 г воды. Благодаря своему небольшому молекулярному весу вода является лучшим компонентом для двухфазной перегонки органических соединений.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### 1. Регенерация растворенного вещества

Для работы пользуются перегонной колбой емкостью 250 мл, соединенной с коротким холодильником. Приемником служит мерный цилиндр на 100 мл. В колбу через воронку вводят 50 мл 0,2%-ного раствора антрацена  $C_{14}H_{10}^*$  в толуоле ( $C_7H_8$ , уд. в. 0,866) и 100 мл воды, помещают кипяtilьные ка-

\* Указание преподавателю. Следует пользоваться чистым флуоресцирующим антраценом (см. стр. 192).

мешки, проверяют надежность пробки, в которую вставлен термометр, и перегоняют смесь. После отгонки каждые 10 мл отмечают температуру кипения и прекращают нагревание, когда соберется приблизительно 50 мл погона. Тщательно измеряют объем каждой из двух перегнавшихся жидкостей и рассчитывают, какое количество воды потребовалось на отгонку 1 г толуола. Сравнивают результат с теоретической величиной расхода воды, вычисленной из средних наблюдаемых температур кипения. Возобновляют перегонку и продолжают ее до тех пор, пока отгоняется толуол (отмечают температуру кипения), и затем до тех пор, пока в верхней части холодильника не обнаружится флуоресценция, указывающая на переход следов антрацена. Перегонку на этом прекращают и дают колбе остыть.

Давление паров антрацена равно 0,02 мм рт. ст. при 100°. Сколько времени нужно, чтобы перегнать весь находящийся в колбе антрацен, если пропускать в нее пар и вести перегонку со скоростью 10 мл/мин?

Основную массу антрацена можно удалить со стенок колбы и поместить на маленькую воронку Бюхнера. Чтобы извлечь остаток антрацена, в колбу наливают немного ацетона, нагревают ее на водяной бане до растворения антрацена, осаждают его водой, а затем осадок переносят на ту же воронку. Должно быть собрано около 80% антрацена, находившегося в исходном толуольном растворе. После сушки продукт перекристаллизовывают из 1 мл бензола и отмечают, что кристаллы антрацена флуоресцируют сильнее, чем это же вещество в растворе или в аморфном состоянии.

Следует иметь в виду, что флуоресценция подавляется следами примесей.

Отмечают общий объем регенерированного толуола, который сливают в специальную склянку для хранения влажного толуола.

## 2. Выделение природного продукта

В чистую перегонную колбу помещают 10 мл лимонного масла (уд. в. 0,89) и 175 мл воды. Смесь быстро перегоняют (кипятильные камешки) и собирают дистиллят в колбу Эрленмейера емкостью 500 мл. После накопления 100 мл дистиллята перегонку прерывают, добавляют в колбу еще 100 мл воды и снова быстро перегоняют до тех пор, пока не перестанут перегоняться капли масла (общий объем дистиллята около 250 мл). На перегонку в общем затрачивается 40 мин.

Перегоняющееся с паром масло состоит главным образом из цитраля  $C_{10}H_{16}O$ . Рекомендуется обратить внимание на запахах. Продукт экстрагируют из воды эфиром, для чего в дели-

тельную воронку емкостью 125 мл помещают 50 мл эфира, добавляют около  $1/3$  дистиллята, встряхивают и дают жидкости расслоиться. Нижний слой выливают, добавляют следующую порцию дистиллята и повторяют экстракцию. После прибавления последней трети дистиллята колбу ополаскивают небольшим количеством эфира, чтобы растворить приставший к стенкам цитраль. Для высушивания, фильтрования и упаривания эфирного экстракта применяют приборы, описанные в предыдущей главе (*огнеопасно!*). Для удаления последних следов растворителя колбу с помощью резиновой пробки и трубки присоединяют к водоструйному насосу, заворачивают в полотенце (предосторожность на случай, если колба, имеющая дефект, лопнет) и эвакуируют в течение нескольких минут. Цитраль переносят капиллярной пипеткой в тарированную темную склянку на 30 г и определяют его вес и выход из лимонного масла. На склянку наклеивают этикетку и ставят в темное место, чтобы позже использовать вещество для определения в нем различных функциональных групп. Пипетку и колбу ополаскивают ацетоном из промывалки.

## ВОПРОСЫ

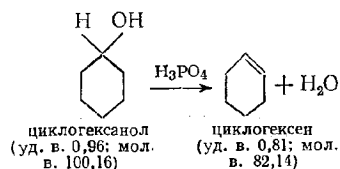
1. Смесь нодистого этила ( $C_2H_5J$ , т. кип. 72,3°) и воды кипит при 63,7°. Сколько нодистого этила перегонится с 1 г пара?

2. Иодбензол ( $C_6H_5J$ , т. кип. 188°) перегоняется с паром при 98,2°. Сколько молей воды требуется для отгонки 1 моля иодбензола? Сколько граммов воды требуется для перегонки 1 г иодбензола?

## Глава 9

## ЦИКЛОГЕКСЕН

Преобразование циклогексанола (т. пл. 25°, т. кип. 161°) в циклогексен (т. кип. 83°) путем дегидратации может быть осуществлено нагреванием этого циклического вторичного спирта в присутствии кислотного катализатора при умеренной температуре или его перегонкой над окисью алюминия или силикатом. Приводим здесь способ дегидратации циклогексанола в присутствии катализатора — фосфорной кислоты:



Эффективность серной кислоты как катализатора не больше, но она вызывает обугливание и, кроме того, при реакции образуется сернистый газ. При нагревании циклогексанола и фосфорной кислоты в колбе, соединенной с фракционной колонкой, появляются пары воды. При дальнейшем нагревании вода и образующийся циклогексен отгоняются вместе по принципу перегонки с паром, а высококипящий циклогексанол стекает обратно в колбу. Однако после того, как дегидратация закончится и основная масса продукта перегонится, колонка остается заполненной кипящей, но неперегоняющейся смесью вода — циклогексен. Во избежание потери продукта добавляют «вытесняющий» растворитель и продолжают перегонку. Подходящим растворителем является несмешивающийся с водой *симм*-тетрахлорэтан  $\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2$  (т. кип. 147°). Перегоняясь, пары его вытесняют более летучий циклогексен. Отделяют несмешивающийся с водой слой, сушат и разгоняют на сухой колонке. При этом растворитель снова вытесняет пары циклогексена из колонки и, вследствие большой разницы в температурах кипения, удается хорошо разделить оба соединения. При

перегонке продукта реакции без «вытесняющего» растворителя на колонке с пазадкой из губчатого металла потери настолько возрастают, что выход составит менее  $\frac{1}{3}$  от указанного ниже.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА

## Получение циклогексена

В круглодонную колбу на 100 мл помещают 20,0 г технического циклогексанола, 5 мл 85%-ной фосфорной кислоты и кипяtilьные камешки; чтобы смешать слои, колбу встряхивают. Для фракционной перегонки можно использовать прибор, описанный ранее (см. рис. 7), но во избежание потерь за счет испарения к холодильнику присоединяют алонж и охлаждают приемник (емкость 50 мл) ледяной водой. Проверяют подгонку пробок. Отмечают явления, сопутствующие началу нагревания, и затем перегоняют смесь до тех пор, пока остаток в колбе не уменьшится до 10—5 мл и перегонка не станет очень медленной. Отмечают температурный интервал, в котором перегоняется смесь, дают прибору немного остыть, быстро вынимают термометр и через воронку с длинной трубкой вливают в верхнюю часть колонки 20 мл *симм*-тетрахлорэтана. Замечают объем верхнего слоя и опять перегоняют, пока он не уменьшится наполовину. Содержимое приемника выливают в маленькую делительную воронку и ополаскивают его «вытесняющим» растворителем. В следующих стадиях пользуются дополнительными количествами этого же растворителя. Смесь промывают равным объемом насыщенного раствора хлорида натрия, водный слой отделяют, а верхний слой переливают в чистую колбу и для высушивания добавляют 5 г безводного сульфата натрия (полная пробирка размером 10×75 мм). Перед последней перегонкой отмечают барометрическое давление, если нужно, вносят поправку на выступающий столбик термометра и определяют температуру кипения (она должна быть равна 83°). Колонку, холодильник и перегонную колбу сушат (промывают ацетоном, эвакуируют, продувают воздух через хлоркальциевую трубку), декантируют в колбу через воронку с ватой высушенный дистиллят и фракционируют последний, принимая меры предосторожности против возможного испарения. Чтобы термометр мог сразу же после начала перегонки показывать истинную температуру кипения, конденсат должен подниматься очень медленно. Записывают температуру, при которой перегоняется основная масса циклогексена (с поправкой), а также интервал, в котором шла перегонка; он не должен превышать 2°. Выход циклогексена 13,2 г. Присутствие в продукте «вытесняющего» растворителя (тетрахлорэтана) может



быть установлено простой пробой Бейльштейна: конец медной проволоки нагревают в окислительном пламени горелки до красного каления (до прекращения окрашивания пламени), дают ему остыть, погружают в жидкость (или прикасаются к твердому веществу) и опять нагревают; летучий галогенид меди придает пламени зеленую окраску.

Циклогексен, остающийся в колонке, извлекают следующим образом: после прекращения отгонки смеси вода — циклогексен гасят пламя, быстро снимают перегонную колбу, заменяют ее чистой колбой и по охлаждении прибора ополаскивают колонку и холодильник ацетоном, который объединяют с дистиллятом, встряхивают с раствором хлорида натрия (плохо растворяющим ацетон), сушат и перегоняют.

## Глава 10

### АЛКАНЫ И АЛКЕНЫ

Предлагаемые ниже испытания демонстрируют характерные свойства насыщенных и ненасыщенных углеводородов, позволяющие различать соединения этих двух классов, а также отличать чистые алканы от загрязненных. В качестве типичного алкена рекомендуется использовать синтезированный в предыдущей работе циклогексен; в качестве типичной смеси алканов — очищенный лигроин (т. кип. 66—75°); в качестве загрязненной смеси алканов — неочищенный лигроин. Для тех испытаний, где это возможно, напишите уравнение реакции.

### ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

#### 1. Бромная вода

В три пробирки (13×100 мм) помещают по 3 мл 3%-ного водного раствора брома. В две пробирки добавляют по 1 мл очищенного лигроина, а в третью — 1 мл циклогексена. Встряхивают пробирки и записывают результаты. Одну из пробирок с лигроином помещают в темноту, вторую ставят на яркий солнечный свет или держат ее вблизи горячей электрической лампы. Затем сравнивают по внешнему виду реакционные смеси в обеих пробирках.

#### 2. Бром в неводном растворителе

Пробы по 1 мл очищенного лигроина, неочищенного лигроина и циклогексена обрабатывают 5—6 каплями 3%-ного раствора брома в четыреххлористом углероде. Если происходит обесцвечивание, то подносят пробирку ко рту и слегка дышат на нее, чтобы можно было заметить выделение бромистого водорода. Если окраска брома не исчезает, раствор подвергают воздействию света и, если произойдет реакция, опять проверяют наличие бромистого водорода.

### 3. Проба с подкисленным раствором перманганата калия

К пробам по 1 мл очищенного лигроина, неочищенного лигроина и циклогексена добавляют по капле 1%-ного водного раствора перманганата калия, содержащего 10% серной кислоты, и содержимое встряхивают. Если происходит обесцвечивание, добавляют еще каплю реагента.

### 4. Серная кислота

К охлажденным льдом пробиркам, содержащим 1 мл очищенного лигроина и 1 мл циклогексена, добавляют по 3 мл концентрированной серной кислоты и встряхивают. Следят за тем, наблюдается ли какая-либо реакция, нагревается ли смесь. Если смесь разделяется на слои, то выясняют их состав.

### 5. Бромирование пербромидом пиридинийбромиды ( $C_5H_5N^+HBr_3^-$ )\*

Пербромид пиридинийбромиды представляет собой кристаллическое нелетучее, не имеющее запаха комплексное соединение с большим молекулярным весом (319,85). В присутствии акцептора брома, например алкена, оно диссоциирует, выделяя 1 моль брома. В лабораторных опытах это вещество гораздо удобнее применять для бромирования, чем свободный бром.

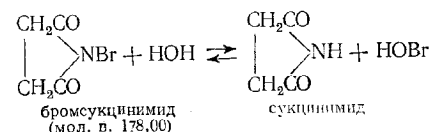
Отвешивают на технических весах 1 мМ (320 мг) реагента, помещают его в колбу Эрленмейера на 10 мл и добавляют 2 мл уксусной кислоты. Взвесь перемешивают и отмечают, что вещество умеренно растворимо. Определяют вес капли капиллярной микропипетки (в мг) и при ее помощи прибавляют к взвеси реагента 1 мМ циклогексена. Перемешивают, измельчают оставшиеся кристаллы и, если взятого количества циклогексена недостаточно для взаимодействия со всем реагентом, добавляют еще немного алкена. При получении бесцветного раствора разбавляют его водой и отмечают характер выпавшего продукта. По какому свойству можно заключить, что это продукт реакции, а не исходный материал?

\* Указание преподавателю. Для лабораторных опытов удобно пользоваться кристаллическим препаратом. Крупнокристаллический продажный препарат следует перекристаллизовать из уксусной кислоты (4 мл на 1 г).

Метод приготовления. Смешивают 15 мл пиридина с 30 мл 48%-ной бромоводородной кислоты и охлаждают. Постепенно при перемешивании добавляют 25 г брома, охлаждают и отделяют продукт, применяя для ополаскивания и промывания уксусную кислоту. Неочищенный продукт кристаллизуют из 100 мл уксусной кислоты. Выход (оранжевые иглы) 33 г (69%).

### 6. Образование бромгидрина

N-Бромсукцинимид в водном растворе находится в равновесии с гипобромитом и может быть использован в качестве источника последнего:



В пробирку (13×100 мм) отвешивают на технических весах приблизительно 178 мг N-бромсукцинимида, добавляют 0,5 мл диоксана и 1 мМ циклогексена. В другой пробирке охлаждают 0,2 мл воды и добавляют к ней 1 мМ концентрированной серной кислоты. Капиллярной пипеткой содержимое первой пробирки переносят во вторую. Отмечают результат и природу продукта, выделившегося при разбавлении водой.

### 7. Проба на ненасыщенность (кратная связь)

Определите, какие из следующих углеводородов являются насыщенными, а какие ненасыщенными или содержат ненасыщенные соединения:

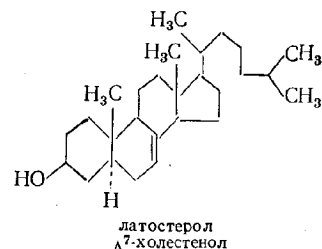
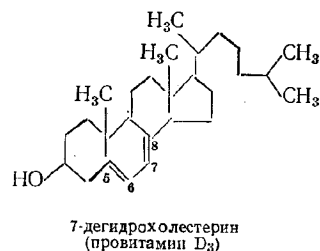
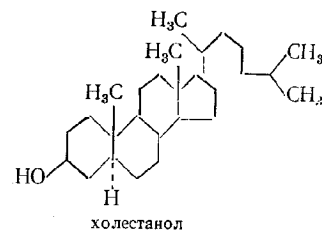
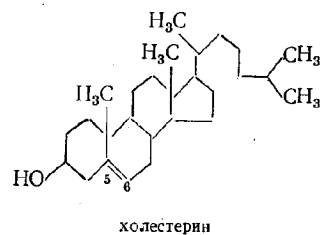
- линеп — составная часть скипидара;
- парафиновое масло — продукт переработки нефти;
- бензин, полученный крекингом;
- циклогексен;
- каучук (каплю раствора невулканизированного каучука в бензоле выдавливают на палочку и растворяют в большом количестве бензола).

Для проведения испытаний с перманганатом калия и с раствором брома в четыреххлористом углеороде берут только каплю раствора перманганата, брома добавляют столько, сколько нужно, чтобы вызвать окраску.

## Глава 11

## ХОЛЕСТЕРИН

Задача заключается в выделении в чистом виде ненасыщенного соединения, содержащего одну двойную связь, путем превращения его в дибромид и последующего дебромирования. Выбранный в качестве примера холестерин представляет собой кристаллическое вещество, присутствующее во всех тканях животного организма. Холестерин может быть извлечен из желчных камней растворителем. Молекула холестерина, изображенная здесь сокращенной формулой, содержит вторичную спиртовую группу, присоединенную, как в циклогексаноле, к циклогексановому кольцу. В данном случае достаточно отметить, что вещество содержит одну двойную связь (между углеродными атомами 5 и 6).



Холестерин, выделенный из желчных камней или из животных тканей, содержит небольшие количества (0,1—3%) следующих

соединений: холестеранол (насыщенное соединение), 7-дегидро-холестерин (диен) и латостерол (изомер холестерина)\*. Все эти соединения так близки к холестерину по растворимости, что разделить их кристаллизацией невозможно. Однако холестерин может быть полностью очищен от этих соединений, если использовать слабую растворимость его дибромида. Холестанол, являясь насыщенным соединением, не реагирует с бромом и остается в маточном растворе. Латостерол и 7-дегидро-холестерин дегидрируются бромом, в результате чего образуются диены и триены, которые также остаются в маточном растворе и удаляются с окрашенными побочными продуктами.

Дибромид холестерина выкристаллизовывают из реакционной смеси, отмывают от сопутствующих ему соединений и дебромируют цинковой пылью. При этом получается чистый холестерин. Специальными цветными реакциями можно отличить чистый холестерин от холестерина, выделенного из тканей и очищенного обычными методами.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

## 1. Холестерин из желчных камней

В колбе Эрленмейера на 25 мл в течение нескольких минут нагревают на водяной бане 2 г измельченных желчных камней и 10 мл диоксана. (Камни, завернутые в полотенце, измельчают легкими ударами молотка). При нагревании желчные камни разрушаются и холестерин переходит в раствор. Грязно-желтый раствор фильтруют в горячем виде для отделения коричневых пигментов желчи, разбавляют 10 мл метилового спирта и осветляют, нагревая в течение нескольких минут с норитом. Фильтруют через обогреваемую воронку, еще раз нагревают бледный желто-зеленоватый фильтрат до кипения, постепенно прибавляют немного воды так, чтобы раствор насытился при температуре кипения, и оставляют его для кристаллизации. Кристаллы отделяют, промывают, сушат и определяют температуру плавления. Обычно получают 1,5 г больших бесцветных пластинок (т. пл. 146—147,5). Для очистки берут 1 г вещества, а остальное сохраняют для проведения цветных реакций.

В колбе Эрленмейера на 25 мл при слабом нагревании растворяют в 7 мл эфира 1 г холестерина, полученного из желчных камней или продажного препарата. (Такой препарат обычно получают из спинного мозга или мозга крупного рогатого

\* Указание преподавателю. Четвертый компонент церебростерол или 24-оксистерин легко удалить кристаллизацией из спирта.

скота; он содержит 0,6% латостерола). Затем добавляют 5 мл раствора брома и ацетата натрия в уксусной кислоте\*.

Раствор рекомендуется отмерять пипеткой. Пипетку наполняют медицинским шприцем, на которой надета резиновая груша и который снабжен резиновым диском. Через одну-две минуты начинается кристаллизация дибромидом холестерина, колбу охлаждают ледяной водой и для полноты кристаллизации в течение 10 мин. перемешивают выпавшую массу стеклянной палочкой. Одновременно охлаждают льдом смесь из 3 мл эфира и 7 мл уксусной кислоты. Кристаллы отсасывают на маленькой воронке Бюхнера и для удаления желтого маточного раствора промывают их охлажденной до 0° смесью эфира и уксусной кислоты, а затем небольшим количеством метилового спирта. Хорошо отжимают и полученное белое вещество переносят (без сушки) в колбу Эрленмейера на 50 мл (вес влажных кристаллов 1,2 г); добавляют 15 мл эфира, 5 мл уксусной кислоты, 0,2 г цинковой пыли и перемешивают. Приблизительно через 3 мин. дибромид растворяется, а через 5—10 мин. в виде белой студенистой массы выделяется ацетат цинка (иногда ацетат цинка не осаждается). Реакционную смесь перемешивают еще 5 мин. и затем добавляют по каплям около 0,5 мл воды, пока весь осадок не растворится и раствор не станет прозрачным. Раствор сливают с цинковой пыли в делительную воронку. Эфирный слой два раза промывают водой и затем 10%-ным раствором едкого натра (для удаления следов уксусной кислоты). Затем раствор встряхивают с насыщенным раствором хлорида натрия, фильтруют через бумажный фильтр, на котором находится безводный сульфат натрия, добавляют 10 мл метилового спирта и упаривают с кипящими камешками на водяной бане (с отсосом) до тех пор, пока большая часть эфира не испарится и не начнется кристаллизация холестерина. Кристаллизацию завершают сначала при комнатной температуре, затем при охлаждении льдом и собирают продукт; выход холестерина 0,6—0,7 г, т. пл. 149—150°.

## 2. Цветная проба Либермана-Бурхарда

При взаимодействии холестерина со смесью уксусной и серной кислоты образуется нестойкое фиолетовое окрашивание, переходящее в синее и затем зеленое. Окраска, несмотря на ее интенсивность, появляется медленно. Латостерол и 7-дегидро-холестерин дают окраску того же оттенка и интенсивности, но

\* Указание преподавателю. На весах, помещенных под тягу, взвешивают колбу Эрленмейера на 125 мл. Капиллярной пипеткой добавляют 4,5 г брома (избегая вдыхать пары), 50 мл уксусной кислоты и 0,4 г безводного ацетата натрия.

появляется она значительно быстрее. Холестанол, представляющий собой полностью насыщенное соединение, не дает окраски. Реакция особенно чувствительна, если ее проводить следующим микрометодом. Сначала исследуют очищенный холестерин. Затем сравнивают очищенный продукт с неочищенным (полученным из желчных камней). Для этого в капилляр для определения температуры плавления помещают несколько очень маленьких крупинок чистого холестерина и уплотняют их постукиванием по капилляру. Количество вещества не должно быть больше, чем требуется для покрытия дна капилляра и образования слоя толщиной в 0,5 мм. Оттягивая конец другого капилляра в тонкий кончик, делают пипетку, погружают ее в ампулу с хлороформом и держат до тех пор, пока пипетка не наполнится хлороформом. Затем конец этой пипетки помещают в первый капилляр (пипетку держат под углом) так, чтобы он касался стенок, и дают стечь столбику хлороформа высотой в 3—4 мм. Растворитель стряхивают вниз движением, подобным движению, которым стряхивают медицинский термометр. Растворитель вводят до тех пор, пока образец не растворится в столбике жидкости высотой около 10 мм. Готовят реактив, добавляя одну каплю концентрированной серной кислоты к 1 мл охлажденного до 0° уксусного ангидрида. При 0° реактив устойчив в течение 3—4 час. Капилляр держат в горизонтальном положении и вводят в него с помощью второй пипетки столбик реактива высотой в 3 мм. Затем капилляр зажимают у открытого конца и быстро встряхивают, чтобы смешать оба слоя. Помещают капилляр на кусок белой бумаги и замечают, через сколько времени появится окраска. Слабую окраску легче заметить, если смотреть на капилляр по оси.

После испытания чистого холестерина в двух капиллярах, помеченных одной и двумя черточками, параллельно испытывают чистый холестерин и холестерин, полученный из желчных камней. Берут, по возможности, равное количество вещества и реактива и обрабатывают каждую пробу, как описано ранее, но не смешивают растворы. Затем зажимают концы обоих капилляров, одновременно встряхивают обе пробы, чтобы смешать реактив с раствором образца, и наблюдают за появлением окраски. Чистый латостерол реагирует очень быстро, давая вначале синее окрашивание, которое переходит в зеленое. Чистый холестерин реагирует значительно медленнее и первоначально появляется неустойчивая фиолетовая окраска. В сравнительных опытах холестерин из желчных камней, содержащий 2—3% латостерола, должен отличаться от чистого холестерина.

Эта проба особенно чувствительна, если проводить ее при 0°, так как при этой температуре в пробе с латостеролом наи-

более интенсивная окраска развивается через 5 мин., а холестерин не дает окраски. Рекомендуется повторить опыт и установить, можно ли отличить чистый холестерин от продажного, содержащего 0,6% латостерола. Единственным отличием при этом испытании является охлаждение хлороформного раствора до 0° и выдерживание капилляра в ледяной бане во время введения в него реактива. После встряхивания капилляр опять помещают в ледяную баню.

Вес столбика холестерина высотой в 3 мм, находящегося в капилляре для определения температуры плавления, равен приблизительно 1 мг (1000 γ). Рассчитайте вес латостерола (в γ), присутствие которого было установлено.

### 3. Проба с двуокисью селена

Латостерол окисляется двуокисью селена в уксусной кислоте при 25° (или даже при 0°) в ацетоксипроизводное с выделением элементарного селена, который заметен по образованию сначала желтого коллоидного раствора, а затем красного осадка. Холестерин окисляется только при 50—60°. Холестерин, содержащий 3% латостерола, через 5 мин. даст слабо-желтую окраску, а через 15—20 мин. появляется красный осадок селена.

В капилляры помещают приблизительно по 1 мг холестерина из желчных камней и чистого холестерина. В каждый из капилляров добавляют столько толуола, чтобы образовался слой высотой в 6 мм, и нагревают на водяной бане до полного растворения пробы. Затем вводят 0,1М раствор двуокиси селена в уксусной кислоте\*, чтобы общая высота столбика жидкости равнялась 10 мм; помещают капилляры на кусок белой бумаги и отмечают время и полученные результаты.

### 4. Проба с тетранитрометаном

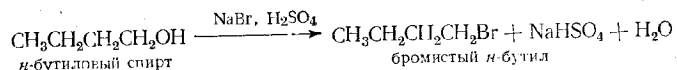
Две описанные выше цветные пробы специфичны на стерины, проба же с тетранитрометаном  $C(NO_2)_4$  (т. кип. 126°) является общим методом определения ненасыщенности. Соединения, содержащие две или более двойных связи, не сопряженные с карбонильной группой, дают с этим реактивом, вероятно в результате образования комплексного соединения, жел-

тую окраску (сравните это комплексное соединение с комплексным соединением, образуемым пикриновой кислотой, стр. 69). Для этой реакции особенно важно применение микрометодов, так как тетранитрометан дорог и его приходится экономно расходовать. Удобно для пользования смешать его с равным объемом хлороформа и хранить в специальной ампуле с капиллярной пипеткой, впаянной в отверстие, просверленное в бакелитовом винтовом колпачке.

В капилляр для определения температуры плавления, содержащий слой холестерина в 0,5 мм, вводят раствор тетранитрометана слоем в 5 мм и рассматривают его на фоне белой бумаги. Рекомендуется для сравнения испытать на ненасыщенность пробы циклогексана и цитраля, полученных в предыдущих работах, а также очищенный лигроин.

\* Указание преподавателю. Растворяют 1,29 г селенистой кислоты или 1,11 г двуокиси селена в 2 мл воды при нагревании и полученный раствор разбавляют уксусной кислотой до 100 мл.

## Глава 12

БРОМИСТЫЙ *n*-БУТИЛ

Первичный алкилбромид может быть приготовлен нагреванием соответствующего спирта: 1) с бромистоводородной кислотой, кипящей при постоянной температуре (47%-ный раствор HBr); 2) с водным раствором бромида натрия и избытком серной кислоты, или 3) с раствором бромистоводородной кислоты, получающимся пропусканием двуокиси серы в водную взвесь брома. В способах (2) и (3) серная кислота содержится в концентрации, достаточной для осуществления дегидратации вторичных и третичных спиртов с образованием нежелательных побочных продуктов — алкенов и эфиров, поэтому лучшим способом получения алкилгалогенидов типа  $\text{R}_2\text{CHBr}$  и  $\text{R}_3\text{CBr}$  является способ (1) с применением бромистоводородной кислоты. Первичные спирты дегидратируются труднее, и поэтому могут быть превращены в бромиды с хорошим выходом более дешевыми способами (2) и (3). Это относится главным образом к низшим представителям с не очень большим молекулярным весом и достаточной растворимостью в воде. Вследствие неприятного удушающего действия  $\text{SO}_2$  способ (2) предпочитают способу (3). Прежде чем приступить к практическому выполнению работы, студент должен рассчитать молекулярные соотношения реагентов, свести в таблицу свойства исходных материалов, а также основных и побочных продуктов реакции (табл. 7), что даст возможность работающему выбрать условия выделения и очистки основного продукта.

На 1 моль бутилового спирта требуется теоретически 1 моль бромида натрия и 1 моль серной кислоты. Как видно из данных табл. 7, в приведенном рецепте рекомендуется брать небольшой избыток (1,2 моля) бромида натрия и двойной избыток серной кислоты; это необходимо, чтобы сместить равновесие

ТАБЛИЦА 7

## А. Исходные материалы

Наименование	Мол. в.	Уд. в. г/см <sup>3</sup>	Т. кип. °C	Соотношение моли		В весовое количество г
				теоретическое	практическое	
<i>n</i> -Бутиловый спирт $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ . . .	74,12	0,810	117,9	0,22	0,22	16,2
Бромид натрия . .	102,91	—	—	0,22	0,26	27,0
Серная кислота . .	98,08	1,84	—	0,22	0,44	42,3

## Б. Продукты реакции

Наименование	Мол. в.	Уд. в. г/см <sup>3</sup>	Т. кип. °C		Выход	
			по литературным данным	по измерению	г	%
<i>n</i> -Бромистый бутил	137,03	1,275	101,6°		30,0	
$\alpha$ -Бутилен $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	56,4	—	6,3			
Дибутиловый эфир $\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_9$ . . .	130,8	—	141,8			

в сторону образования большого количества бромистоводородной кислоты. Количество бромида натрия А рассчитывают следующим образом:

$$A = \frac{V_{\text{C}_4\text{H}_9\text{O}} \cdot \text{Мол. в. NaBr} \cdot 1,2}{\text{Мол. в. C}_4\text{H}_9\text{OH}} = \frac{16,2 \cdot 102,91 \cdot 1,2}{74,12} = 27,0 \text{ г}$$

Взятому количеству (0,22 моля) бутилового спирта соответствует теоретический выход бромистого бутила, равный 0,22 моля.

Максимальный выход бромистого бутила (мол. в. 137,03) рассчитывают следующим образом:  $0,22 \cdot 137,03 = 30 \text{ г}$ .

В качестве побочных продуктов могут образоваться  $\alpha$ -бутилен и дибутиловый эфир; кроме того, в продуктах реакции могут содержаться непрореагировавшие исходные вещества. Алкен легко отделяется перегонкой, другие же примеси имеют температуры кипения, близкие к температуре кипения продукта реакции. Однако все побочные продукты реакции можно удалить экстракцией серной кислотой.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА

Получение бромистого *n*-бутила

В круглодонную колбу помещают 27 г бромида натрия, 30 мл воды и 20 мл *n*-бутилового спирта. Колбу охлаждают ледяной водой и медленно, при перемешивании, добавляют 23 мл концентрированной серной кислоты. Вставляют обратный холодильник и ставят колбу на треножник с асбестовой сеткой (рис. 34). Конечный холодильник, входящий в колбу, не должен выступать далеко за пробку. Ланка, поддерживающая холодильник, закреплена выско на штативе и настолько свободно, что при желании колбу можно встряхивать. В этом опыте достаточное перемешивание достигается введением кипяточных камешков и такой регулировкой пламени, чтобы содержимое колбы все время (т. е. в течение 2 час.) энергично кипело. Бромистый бутыл будет находиться в верхнем слое, так как водный раствор неорганических солей имеет больший удельный вес. Дают колбе остыть, через 5 мин. спускают воду из холодильника и с помощью согнутой под углом в 70° стеклянной трубки (диаметр 8 мм) присоединяют его к колбе так, чтобы можно было производить перемешивание.

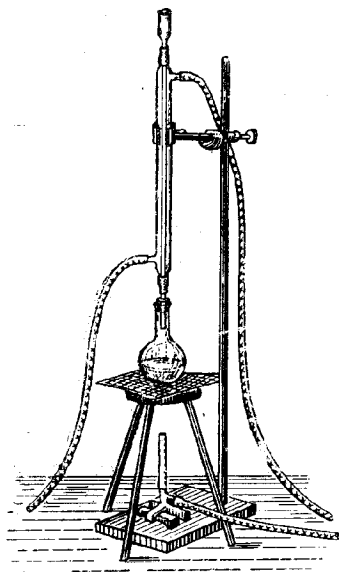


Рис. 34. Получение *n*-бутилбромида в колбе с обратным холодильником.

Добавляют в колбу еще несколько кипяточных камешков и перегоняют до тех пор, пока не перестанет отгоняться продукт, не смешивающийся с водой (периодически отбирают в пробирку несколько капель дистиллята для проверки его растворимости в воде). Бромистый бутыл отгоняется вместе с водой (перегонка с паром).

Дистиллят переносят в делительную воронку, встряхивают с 20 мл воды и отмечают, что бромистый бутыл в соответствии с его удельным весом (1,275) переходит в нижний слой. При наличии следов брома в нижнем слое может придать продукту

слабую окраску. Последнюю устраняют, встряхивая содержимое воронки со щепоткой бисульфита натрия. В чистую колбу сливают нижний слой бромистого бутыл, делительную воронку моют и сушат, опять переносят в нее бромистый бутыл, добавляют 200 мл охлажденной до 0° концентрированной серной кислоты, хорошо встряхивают и оставляют на 5 мин. для разделения слоев. Приведенные в таблице удельные веса дают возможность идентифицировать слои. Эмпирически это можно определить по растворимости в воде нескольких капель жидкости, отобранных от нижнего слоя (бромистый бутыл в воде нерастворим). Разделяют слои и промывают бромистый бутыл для удаления следов кислоты 20 мл 10%-ного раствора едкого натра. Отделяют промывные воды предварительно продумав, в каком слое находится продукт реакции.

Мутный бромистый бутыл сушат, нагревая его на водяной бане с 5 г хлорида кальция, пока содержимое колбы не станет прозрачным. Через воронку, содержащую кусочек ваты, сливают высушенную жидкость в перегонную колбу, добавляют кипяточные камешки и перегоняют, собирая фракцию, кипящую в пределах 99—103°. Выход 21—27 г. Отмечают приблизительный объем фракции, кипящей до 99°, и остатка.

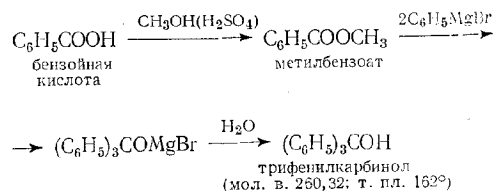
Полученный бромистый бутыл хранят в узкогорлой склянке соответствующей величины и наклеивают этикетку, на которой указаны название, формула продукта, интервал, в котором соединение кипело, вес и выход в %, например 21 г (70%), и фамилия синтезировавшего. Этикетку наклеивают на склянку, прижимая надпись в течение нескольких минут куском фильтровальной бумаги.

## ВОПРОСЫ

1. Предложите метод получения *n*-октилбромида и *трет*-бутилбромида.
2. Объясните, почему в неочищенном продукте возможно присутствие определенных органических примесей.
3. Как реагируют побочные продукты с серной кислотой?

## Глава 13

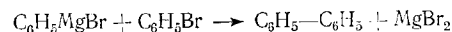
## ТРИФЕНИЛКАРБИНОЛ



Бензойную кислоту, простейшую карбоновую кислоту бензольного ряда (мол. в. 122,12; т. пл. 122°), этерифицируют по методу Фишера для получения метилбензоата (мол. в. 136,14, т. кип. 199°), применяемого для синтеза трифенилкарбинола по Гриньяру путем взаимодействия с магнибромфенилом (2 моля).

В реакции этерификации по Фишеру метиловый спирт берут с избытком для смещения равновесия в сторону образования эфира и для растворения твердой бензойной кислоты. Из применяемых обычно кислотных катализаторов лучшим является серная кислота; она удобнее газообразного хлористого водорода и значительно эффективнее эфирата трифторида бора. Если спирт или кислота, участвующие в этерификации, содержат реакционноспособную двойную связь или легко дегидратируются, лучшим катализатором является эфират трифторида бора.

Вторая стадия этого двухступенчатого синтеза проводится с 5 г (0,037 моля) чистого метилбензоата; учащиеся сами должны рассчитать нужное количество реагентов, исходя из заданного количества метилбензоата. Для достижения хорошего выхода и качества конечного продукта требуется тщательно готовить и очищать промежуточный метилбензоат и продукты, участвующие во второй стадии реакции. Основным загрязнением реакционной смеси после проведения реакции Гриньяра является дифенил



Этот углеводород, являющийся побочным продуктом реакции, может быть легко удален, так как он значительно лучше растворим в растворителях-углеводородах, чем содержащий гидроксил трифенилкарбинол.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

## 1. Метилбензоат

В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещают 10 г бензойной кислоты и 25 мл метилового спирта и осторожно по стенкам вливают 3 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое колбы перемешивают встряхиванием, добавляют кипяtilьные камешки, присоединяют обратный холодильник и нагревают 1 час на водяной бане. Раствор охлаждают и переливают в делительную воронку, содержащую 50 мл воды. При этом следят, чтобы кипяtilьные камешки не попали в воронку, так как они могут засорить кран. Колбу ополаскивают водой. Делительную воронку встряхивают и сливают водный слой, содержащий серную кислоту и основное количество метилового спирта. Промывают второй раз 25 мл воды, а затем, для удаления непрореагировавшей бензойной кислоты, 25 мл 5%-ного раствора бикарбоната натрия. Встряхивают, часто выравнивая давление, пока не прекратится реакция, затем сливают экстракт и подкисляют его. Выделившуюся бензойную кислоту отделяют и учитывают при расчете выхода. Промывание бикарбонатом повторяют до тех пор, пока при подкислении водного слоя не перестанет выделяться бензойная кислота. Эфирный слой промывают насыщенным раствором хлорида натрия и фильтруют в колбу Эрленмейера через слой сульфата натрия.

Эфир отгоняют на водяной бане в колбе емкостью 125 мл и собирают легко воспламеняющийся растворитель в приемник, охлаждаемый льдом. После отгонки эфира к оставшемуся маслу добавляют 2—3 г безводного сульфата натрия и нагревают еще несколько минут. Затем метилбензоат переливают в перегонную колбу на 25 мл, соединенную с коротким воздушным холодильником, и перегоняют на голем огне. Воздушным холодильником может служить либо внутренняя трубка обычного холодильника, либо холодильник без воды в рубашке. Температура кипения метилбензоата настолько высока (199°, испр.), что при охлаждении водой холодильник может лопнуть. В качестве приемника используют взвешенную колбу Эрленмейера. Собирают фракцию, кипящую выше 190°, большая часть которой должна отгоняться в пределах 2°. Выход продукта 8 г. Каплю полученного эфира добавляют к нескольким каплям концентрированной серной кислоты и по цвету и растворимости определяют



его чистоту. Желтая окраска и неполная растворимость указывают на присутствие загрязнений. Полученный эфир плотно закупоривают и используют во второй стадии для получения трифенилкарбинола.

## 2. Магнийбромфенил

Реактив Гриньяра готовят в круглодонной колбе емкостью 100 мл с длинным обратным холодильником, вставленным в хорошо просверленную пробку. Подготавливают также хлоркальциевую трубку, вставленную в пробку, которая должна подходить как к колбе, так и к верхнему концу холодильника. К началу опыта колба и холодильник должны быть хорошо высушены.

Дополнительным мероприятием для удаления остающейся иногда влаги является прогревание колбы с 2 г магниевых стружек (0,082 моля), нужных также в дальнейшем для проведения реакции. После загрузки стружек колбу закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой и осторожно нагревают ее либо на паровой бане, либо на светящемся пламени горелки. В процессе охлаждения через хлоркальциевую трубку в колбу засасывается воздух. Гасят все горелки и, прежде чем приступить к дальнейшей работе, охлаждают колбу.

Хлоркальциевую трубку вынимают и вставляют ее в верхний конец холодильника. Для регулирования скорости реакции готовят баню с ледяной водой. Затем помещают в колбу 15 мл абсолютного эфира (требуется специально высушенный эфир!) и 9 мл или 13,5 г (0,086 моля) бромбензола. Позднее смесь разбавляют эфиром, но, чтобы реакция легко началась, требуется высокая концентрация бромбензола. Если реакция не начинается, оплавленным концом сухой стеклянной палочки кругообразным движением растирают на дне колбы под слоем жидкости кусочек магния. Если это сделать правильно, жидкость тотчас же слегка мутнеет и на поверхности, где был растерт магний, начинается кипение. Соединяют колбу с холодильником и перемешивают содержимое встряхиванием колбы. Когда убеждаются, что реакция началась, добавляют через верхний конец холодильника еще 25 мл абсолютного эфира, чтобы предотвратить слишком бурное самопроизвольное кипение, и вновь закрывают отверстие холодильника пробкой с хлоркальциевой трубкой.

Если реакция все же не начинается, принимают следующие меры: 1) нагревают при перемешивании на водяной бане и, прекратив нагревание, смотрят, продолжается ли кипение (холодильник присоединен); 2) измельчают магний стеклянной палочкой; 3) прибавляют маленький кристаллик иода, который обладает способностью инициировать реакцию (в этом случае для уничтоже-

ния желтой окраски эфирный раствор конечного продукта реакции промывают раствором бисульфита натрия); 4) добавляют несколько капель раствора магнийбромфенила или магнийодметила; 5) повторяют опыт сначала, более тщательно высушив прибор и реагенты.

Если нужно, колбу охлаждают ледяной водой. Если самопроизвольное кипение смеси замедлится или вообще смесь кипит слабо, слегка нагревают колбу с холодильником на водяной бане, пока не исчезнет магний и раствор не сделается мутным или коричневым. Реакция считается законченной, когда остается только несколько маленьких кусочков металла (или металлических загрязнений). Так как раствор разлагается при хранении, следующую стадию реакции рекомендуется проводить немедленно.

## 3. Трифенилкарбинол

В капсельную воронку помещают 5 г (0,037 моля) метилбензоата и 15 мл абсолютного эфира. Колбу, содержащую раствор магнийбромфенила, быстро охлаждают льдом, вынимают пробку с хлоркальциевой трубкой, закрывавшую верхнее отверстие холодильника, и вместо нее вставляют капельную воронку с раствором метилбензоата. Раствор медленно вливают в колбу, охлаждая последнюю настолько, чтобы можно было управлять слабоэкзотермической реакцией, которая приводит к образованию промежуточного продукта присоединения, выделяющегося в виде белого осадка. Вновь вставляют хлоркальциевую трубку и встряхивают колбу, пока она не охладится до комнатной температуры и реакция не затихнет. Затем заканчивают реакцию, нагревая смесь в течение получаса, или, закрыв колбу хлоркальциевой трубкой, оставляют ее на ночь, без нагревания.

Реакционную смесь выливают в колбу Эрленмейера емкостью 250 мл, в которой находится 50 мл 10%-ной серной кислоты и 25 г льда. Колбу ополаскивают 10%-ной серной кислотой и обычным эфиром. Чтобы ускорить гидролиз продукта присоединения, смесь хорошо встряхивают. Основные магниевые соли превращаются в растворимые в воде нейтральные соли, а трифенилкарбинол переходит в эфирный слой. Может потребоваться дополнительное количество эфира. Смесь переносят в делительную воронку, встряхивают и сливают водный слой. Для полного удаления солей магния эфирный раствор встряхивают с 10%-ной серной кислотой, промывают насыщенным раствором NaCl и фильтруют через слой безводного сульфата натрия. Если раствор упарить досуха, то получается твердый остаток (9,5 г), который плавится при относительно низкой температуре в широком интервале (110—115°), так как в нем содержится значительное количество дифенила. Этот по-

бочный продукт может быть удален перекристаллизацией основного продукта из лигроина. Вместо того чтобы испарять эфир и растворять остаток в лигроине, проще добавлять лигроин к эфирному раствору и раствор подвергнуть частичной отгонке, чтобы таким образом заменить эфир нужным менее летучим растворителем.

Для этого добавляют 25 мл лигроина (т. кип. 66—67°) и концентрируют эфирно-лигроиновый раствор на паровой бане в перегонной колбе, соединенной с холодильником и приемником, охлаждаемым льдом, или в приборе, применявшемся при синтезе метилбензоата, или в колбе Эрленмейера с отсасыванием паров (см. стр. 70). Упаривание ведут осторожно, только до тех пор, пока не начнут появляться кристаллы трифенилкарбинола, и оставляют колбу для кристаллизации сначала при комнатной температуре, а затем при 0°. Продукт должен быть бесцветным и плавиться не ниже 160°. Выпаривание маточного раствора может дать добавочное количество кристаллов. Общий выход 5 г. Маточный раствор упаривают досуха и остаток впоследствии используют для хроматографического разделения компонентов.

#### 4. Реакции трифенилкарбинола

Приготавливают четыре одинаковые пробы трифенилкарбинола растворением 1 г вещества в 25 мл уксусной кислоты. Полученные пробы обрабатывают различными кислотными агентами и идентифицируют полученные продукты реакции.

1) Помещают пробу в колбу Эрленмейера на 50 мл и добавляют к ней 1 мл концентрированной соляной кислоты. Нагревают 1/2 часа на водяной бане и оставляют раствор на кристаллизацию.

2) Пробу готовят так же, как в (1), но добавляют 2 мл постояннокипящей бромистоводородной кислоты, нагревают 1/2 часа на водяной бане. Оставляют раствор на кристаллизацию.

3) Раствор готовят в колбе Эрленмейера на 125 мл, добавляют 1 мл концентрированной (47%-ной) иодистоводородной кислоты и нагревают 1/2 часа на водяной бане. Охлаждают, добавляют раствор 1 г бисульфита натрия в 50 мл воды и экстрагируют продукт эфиром. К промытому и высушенному эфирному раствору приливают 15 мл метилового спирта, концентрируют до объема 15 мл и оставляют на кристаллизацию.

4) Пробу готовят так же, как в (1), добавляют раствор 1 г хлорида олова ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) в 5 мл концентрированной соляной кислоты и нагревают раствор на водяной бане 1 час. Приливают воду до исчезновения окраски, охлаждают и собирают выделившийся продукт.

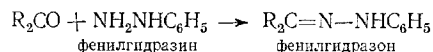
#### 5. Идентификация трифенилкарбинола

Примените реакции, которые кажутся Вам подходящими для характеристики и идентификации продуктов реакции 1—3. Идентификация продукта (4) труднее, охарактеризуйте вещество, но воздержитесь от выводов до ознакомления с химией трифенилметильного радикала.

## Глава 14

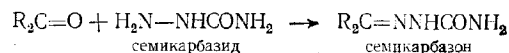
## АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Разделы 1—5 этой главы посвящены описанию ряда реакций идентификации карбонильных соединений. Полезной реакцией, дающей возможность распознать карбонильное соединение, является реакция с фенилгидразином в присутствии катализатора — уксусной кислоты. Все альдегиды и почти все кетоны легко образуют при этом фенилгидразоны



Молекулярный вес увеличивается на 90 единиц, что влечет за собой значительное понижение растворимости соединений, вследствие чего они осаждаются или кристаллизуются из раствора, что и является важным признаком протекания реакции. Проба с фенилгидразином является общепринятым методом распознавания карбонильных соединений.

Многие фенилгидразоны представляют собой кристаллические соединения, которые удобно характеризовать по их температурам плавления и температурам плавления смешанных проб; однако некоторые из них представляют собой масла или нестойкие соединения. Поэтому часто лучше характеризовать карбонильные соединения по образованию 2,4-динитрофенилгидразонов (получаются при взаимодействии альдегидов или кетонов с 2,4-динитрофенилгидразином  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHNH}_2$ ). 2,4-Динитрофенилгидразоны плавятся при более высокой температуре, менее растворимы и более устойчивы, чем соответствующие фенилгидразоны. При превращении в эти производные молекулярный вес увеличивается на 180 единиц. Семикарбазоны имеют такие же преимущества. Оксими менее удобны для характеристики карбонильных соединений, так как многие из них при комнатной температуре представляют собой жидкости, а те, которые являются твердыми телами, часто трудно кристаллизуются.



Приготовление оксимов описано в главе 18 (стр. 132). Если исследуемое вещество нужно сравнить с известным соединением, с которым нет возможности сделать смешанную пробу для определения температуры плавления, то их идентичность может быть установлена сопоставлением температур плавления некоторых производных этих веществ. После приобретения опыта приготовления фенилгидразонов, 2,4-динитрофенилгидразонов и семикарбазонов известных соединений можно подбирать такие производные неизвестного вещества, которые удобны для его характеристики.

Для отличия альдегидов от кетонов удобно пользоваться реакцией с водным раствором бисульфита натрия. Почти все альдегиды и большинство метилкетонов образуют с ним твердый, растворимый в воде продукт присоединения; иодоформной реакцией можно отличить метилкетоны от всех альдегидов, кроме ацетальдегида. Метиларилкетоны, такие как ацетофенон  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ , не образуют продукта присоединения с бисульфитом, их можно идентифицировать по иодоформной реакции.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

## 1. Фенилгидразоны

**Фенилгидразин**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$  (мол. в. 108,14; уд. в. 1,10). Для приготовления раствора реактива в колбу Эрленмейера на 25 мл отмеряют калиброванной капиллярной пипеткой 1 мл фенилгидразина, добавляют 3 мл уксусной кислоты, перемешивают, отмечают разогревание, обусловленное выделением теплоты нейтрализации, разбавляют раствор 4—5 мл воды, переливают в цилиндр на 10 мл и доводят объем до 10 мл. После этого переносят раствор в колбу Эрленмейера и закрывают ее; 1 мл такого раствора содержит 1 мМ ацетата фенилгидразина. Избыточная уксусная кислота служит катализатором реакции конденсации и растворителем реагента.

**Исследование растворимых в воде карбонильных соединений.** Сначала устанавливают растворимость испытуемого вещества в воде. Если 8—10 микрокапель вещества растворимы при комнатной температуре в 1 мл воды, то растворяют 1 мМ пробы в 1 мл воды и добавляют 1 мл приготовленного реактива ацетата фенилгидразина. Выделение масла или твердого осадка укажет на присутствие в веществе карбонильной группы. Проведите такой же опыт с 5 микрокаплями ацетона.

Растворимость диэтилкетона (мол. в. 86,13) в воде такова, что в 1 мл воды растворяется около 4 микрокапель или 47 мг вещества. Рекомендуется прокалибровать пипетку для этого вещества путем отсчитывания 30—40 микрокапель во взвешен-

ный сосуд и определения их веса. Далее рассчитывают число капель, вес которых равен 1 мМ кетона (около 8 капель). Влейте 1 мл воды в маленькую колбочку или пробирку и добавьте такое количество капель кетона, которое равно 1 мМ; отметьте, что первые капли растворяются, а затем образуется маслянистый слой. Добавьте столько метилового спирта, чтобы все масло перешло в раствор, затем прилейте 1 мл раствора ацетата фенолгидразина и потрите образовавшуюся массу стеклянной палочкой; некристаллизующееся вещество интереса не представляет.

*Исследование нерастворимых в воде карбонильных соединений.* Ацетофенон  $C_6H_5COCH_3$  (мол. в. 120,66) является типичным представителем нерастворимых в воде карбонильных соединений. Прокалибруйте ту же самую капиллярную пипетку для ацетофенона, растворите 1 мМ ацетофенона в 1 мл метилового спирта и добавьте 1 мл раствора ацетата фенолгидразина. Через 5 мин. отделите кристаллы и определите температуру плавления (фенилгидразон чистого вещества должен плавиться при 105°).

Нерастворимые в воде неизвестные вещества также испытывают в растворе метилового спирта.

## 2. 2,4-Динитрофенилгидразоны

*2,4-Динитрофенилгидразин*  $(NO_2)_2C_6H_3NHNH_2$  (мол. в. 198,14; т. пл. 197°). Реактив представляет собой твердое вещество красного цвета, с высокой температурой плавления, слабо растворимое в метиловом спирте\*. Он образует значительно более растворимый хлоргидрат желтого цвета. Обычно для реакции используют раствор этой соли в небольшом объеме этилового спирта.

Для прибавления 2,4-динитрофенилгидразина калибруют трубку диаметром 5 мм. Отмеряют 1 мМ реактива в колбу Эрленмейера емкостью 25 мл, добавляют 10 мл 95%-ного этилового спирта и нагревают до кипения. Затем приливают 6—8 микрокапель концентрированной соляной кислоты, нагревают до слабого кипения и растирают кристаллы оплавленной стеклянной палочкой, пока все вещество не перейдет в раствор; до-

\* Указание преподавателю. Для получения 2,4-динитрофенилгидразина 100 г 2,4-динитрохлорбензола (т. пл. 50—52°) растворяют в 200 мл триэтилглицоля и охлаждают при перемешивании в бане со льдом с солью до 15° (или пока не начнется кристаллизация). Добавляют по каплям 28 мл 64%-ного раствора гидразина, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не превышала  $20 \pm 3^\circ$  (25 мин.). Когда закончится сильноэкзотермическая реакция, смесь нагревают на водяной бане, добавляют 100 мл метилового спирта и опять нагревают. Затем охлаждают, собирают осадок и промывают метиловым спиртом. Выход 98 г (100%); т. пл. 190—192°.

бавляют 1 мМ диэтилкетона, нагревают несколько минут на водяной бане и оставляют кристаллизаться. Температура плавления этого соединения равна 156°. Установите, каково отличие между 2,4-динитрофенилгидразоном и фенолгидразоном диэтилкетона?

Следующий опыт иллюстрирует методику, применимую в случаях плохой растворимости 2,4-динитрофенилгидразона в этиловом спирте. Испытанию подлежит  $\alpha,\beta$ -ненасыщенный коричный альдегид ( $C_6H_5CH=CHCHO$ , мол. в. 132,15). Определяют число микрокапель, соответствующее 1 мМ этого вещества. В колбу Эрленмейера на 125 мл отмеряют 1 мМ 2,4-динитрофенилгидразина, приливают 30 мл 95%-ного этилового спирта и нагревают на водяной бане до растворения реагента. Добавляют 1 мМ коричного альдегида и продолжают нагревание. Если не наблюдается никаких изменений, добавляют катализатор — 6—8 капель концентрированной соляной кислоты и отмечают результат. Нагревают еще несколько минут, затем охлаждают и собирают продукт. Заметьте, что это производное окрашено интенсивнее соответствующего производного диэтилкетона, что объясняется наличием  $\alpha,\beta$ -двойной связи, сопряженной с двойной связью между углеродом и азотом.

В этом опыте четко показано каталитическое действие соляной кислоты; этот метод, однако, не применим при испытании веществ, подобных диэтилкетону, 2,4-динитрофенилгидразон которого настолько хорошо растворим в спирте, что не кристаллизуется из большого объема этого растворителя. Для изучения неизвестных соединений, очевидно, следует пользоваться только первым методом.

## 3. Семикарбазоны

*Хлоргидрат семикарбазида*  $H_2NCONHNH_3^+Cl^-$  (мол. в. 111,54; т. пл. 173°). Семикарбазид (т. пл. 96°) в свободном состоянии не очень устойчив и используется в виде кристаллического хлоргидрата. Так как эта соль нерастворима в метиловом и этиловом спиртах и не реагирует с водно-спиртовыми смесями типичных карбонильных соединений, следует для выделения свободного семикарбазида добавлять какое-либо основание. По одному методу нагревают взвесь хлоргидрата семикарбазида и карбоната натрия в метиловом спирте, отфильтровывают от выпавшего хлорида натрия и к фильтрату добавляют карбонильное соединение. По другому методу используют смесь хлоргидрата семикарбазида и ацетата натрия в водном метиловом спирте. В описываемом далее опыте в качестве основания применен циклический амин — пиридин.

Реактив готовят растворением 1,11 г хлоргидрата семикарбазида в 5 мл воды (0,5 мл раствора содержат 1 мМ реагента).

К 0,5 мл этого раствора добавляют 1 мМ ацетофенона и столько метилового спирта, чтобы раствор стал прозрачным. Затем добавляют 10 микрокапель пиридина (двукратный избыток) и в течение нескольких минут слегка нагревают на водяной бане, пока не начнется кристаллизация. Семикарбазон ацетофенона плавится при 198°. Повторите эту же реакцию с коричневым альдегидом и отметьте разницу. Семикарбазон коричневого альдегида плавится при 215°.

#### 4. Образование бисульфитных соединений

Готовят раствор 5 г бисульфита в 20 мл воды. В пять пробирок (13×100 мм) вносят по 1 мл этого раствора и в каждую пробирку добавляют 5 микрокапель следующих веществ: ацетона, масляного альдегида, коричневого альдегида, диэтилкетона и ацетофенона. Оставляют на 10 мин., время от времени встряхивая, и отмечают результаты.

Если реакцию проводят с веществами, очень слабо растворимыми в воде, то для облегчения образования продукта присоединения перед прибавлением раствора бисульфита приливают небольшое количество метилового спирта.

#### 5. Иодоформная реакция

Реактив содержит иод в растворе иодида калия\* в такой концентрации, чтобы при взаимодействии 2 мл этого раствора с избытком диэтилкетона получалось 174 мг иодоформа. Если испытуемое вещество растворимо в воде, то в пробирке 20×150 мм растворяют 4 микрокапли жидкости, или приблизительно 50 мг твердого вещества в 2 мл воды, добавляют 2 мл 10%-ного раствора едкого натра и затем медленно приливают 3 мл раствора иода. В случае положительной реакции исчезает коричневая окраска иода и появляется желтая окраска иодоформа. Вещества, нерастворимые в воде, растворяют в 2 мл диоксиана, поступают, как описано выше, и затем разбавляют 10 мл воды.

Испытайте гександион-2,5 (растворим в воде), *n*-масляный альдегид (растворим в воде) и ацетофенон (нерастворим в воде).

Появление иодоформа можно определить по запаху, желтому цвету и более надежно — по температуре плавления (119°). Его можно выделить либо фильтрованием взвеси на воронке Бюхнера, либо встряхиванием с 2 мл хлороформа в закрытой

\* Указание преподавателю. Растворяют 25 г иода в растворе 50 г иодида калия в 200 мл воды.

пробирке, причем иодоформ переходит в нижний слой. Прозрачную часть этого слоя отбирают с помощью капиллярной пипетки и упаривают в маленькой пробирке на водяной бане. Неочищенный иодоформ кристаллизуют из водного метилового спирта.

#### 6. Исследование неизвестного вещества

Для исследования может быть предложен любой альдегид или кетон из перечисленных в табл. 8, или какое-либо соединение, не содержащее карбонильной группы. Прежде всего следует провести пробу с фенилгидразином, и если она отрицательная, сделав соответствующую запись, переходят к исследованию другого неизвестного вещества. Следует получить по крайней мере одно производное неизвестного вещества, но если вначале будут проделаны характерные реакции 4 и 5, то для идентификации полученного производного достаточно его температуры плавления.

#### 7. Цитраль

Приготовьте 2,4-динитрофенилгидразон цитраля, выделенного ранее из лимонного масла (стр. 84). Это дополнит имеющиеся сведения о функциональных группах этого соединения.

#### 8. Разделение смеси флуорен—флуоренон по Жирану

**Приготовление смеси флуорен—флуоренон.** Готовят смесь из флуорена  $C_{14}H_{10}$  (мол. в. 166,21; т. пл. 114°) и флуоренона  $C_{14}H_{10}O$  (мол. в. 180,19; т. пл. 83°). Углеводород флуорен дешев, но кетон флуоренон, получаемый окислением флуорена бихроматом калия, очень дорог вследствие трудности доведения реакции окисления до конца. В связи с этим такую смесь студенты должны приготовить самостоятельно быстрым частичным окислением флуорена.

В колбе Эрленмейера на 125 мл растворяют при нагревании 5 г технического флуорена в 25 мл уксусной кислоты, а в другой колбе готовят горячий раствор 15 г дигидрата бихромата натрия в 50 мл уксусной кислоты. Доводят температуру обоих растворов до 70°, вливают раствор флуорена в раствор бихромата и снова нагревают до 70°. На начальной стадии реакция слабоэкзотермичная и в первые 15—20 мин. температура смеси повышается до 85—88°, но затем начинает падать. После этого раствор 1 час нагревают на водяной бане, затем выливают его в смесь из 40 г льда и 40 мл воды и перемешивают. Отфильтро-

ТАБЛИЦА 8

Некоторые жидкие карбонильные соединения и температуры плавления их производных

Соединение	Формула	Мол. в.	Уд. в. г/см <sup>3</sup>	Растворимость в воде г/100 г	Температура плавления, °С		
					фенил- гидразона	2,4-динитро- фенил- гидразона	семи- карба- зона
Ацетон	$\text{CH}_3\text{COCCH}_3$	58,08	0,79	—	42	128	190
Масляный альдегид	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	72,10	0,82	4	Масло	123	106
Диэтилкетон	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCCH}_2\text{CH}_3$	86,13	0,81	4,7	»	156	139
Фурфурол	$\text{C}_4\text{H}_6\text{OCHO}$	96,08	1,16	9	97	229	202
Бензойный альдегид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	106,12	1,05	Нерастворим	158	237	222
Аксандион-2,5	$\text{CH}_3\text{COCCH}_2\text{CH}_2\text{COCCH}_3$	114,14	0,97	∞	120*	256*	222*
Гептанон-2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COCCH}_3$	114,18	0,83	Нерастворим	Масло	89	123
Гептанон-3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COCCH}_2\text{CH}_3$	114,18	—	То же	»	81	102
Гепталь	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$	114,18	0,82	»	»	108	109
Ацетофенон	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCCH}_3$	120,66	1,03	»	105	250	198
Октанон-2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COCCH}_3$	128,21	0,82	»	Масло	58	123
Жирный альдегид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$	132,15	1,10	»	168	255	215
Пропиофенон	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCCH}_2\text{CH}_3$	134,17	1,01	»	~48	191	177

\* Давидовский.

вызывают на воронке Бюхнера выпавший желтый порошок, хорошо промывают его водой, тщательно отсасывают и отжимают от воды шпателем. Сушат до постоянного веса (4,2 г) и затем для удаления твердых примесей и окислов хрома осадок растворяют при нагревании в небольшом количестве эфира, добавляют норит, фильтруют и отгоняют растворитель, пользуясь отсасыванием. Теплое масло охлаждают и извлекают из колбы. Выход 4 г, т. пл. 55—60°.

**Разделение смеси флуорен—флуоренон.** Реактив Жирара—хлорид гидразида триметиламиноуксусной кислоты

$\text{Cl}^-[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CONHNH}_2]$  (мол. в. 153,64) — вещество, близкое по структуре к семикарбазиду. В этиловом спирте, содержащем небольшое количество уксусной кислоты (являющейся катализатором), реактив конденсируется с карбонильными соединениями и образуются производные типа

$\text{Cl}^-[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CONHN}=\text{CR}_2]$ . Присутствие биполярной ионной группировки обуславливает их растворимость в воде. Эти производные при экстрагировании водно-эфирной смесью переходят в водный слой и легко гидролизуются избытком воды в присутствии минеральной кислоты, причем регенерируется карбонильное соединение.

В пробирку размером 25×150 мм вносят 0,5 г смеси флуорен—флуоренона, 0,25 г реактива Жирара, 0,5 мл уксусной кислоты и 5 мл 95%-ного этилового спирта; добавляют кипяточные камешки и кипятят 1 час, пользуясь в качестве конденсатора «охлаждающим пальцем», выполненным в виде пробирки размером 20×150 мм с отводной трубкой, устанавливаемой на любой высоте с помощью неопреновой насадки (рис. 35).

Раствор охлаждают и выливают в делительную воронку, содержащую 25 мл эфира, 25 мл воды и 10 мл насыщенного раствора хлорида натрия (для облегчения расслоения мо-

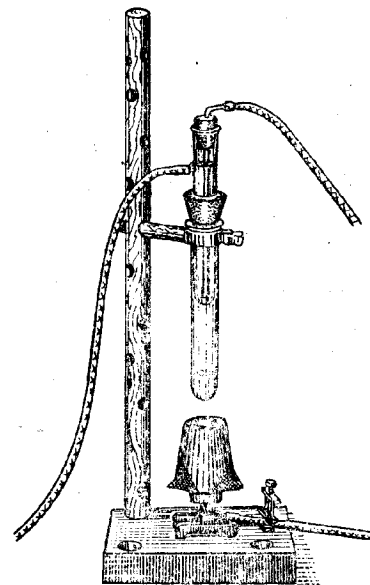


Рис. 35. Конденсатор типа «охлаждающий палец».

гущей образоваться эмульсии). Пробирку ополаскивают водой и эфиром. Встряхивают воронку и, когда слои разделятся, сливают нижний слой в чистую колбу (или в другую делительную воронку). Эфирный раствор промывают 10 мл воды и водный слой объединяют с основным водным раствором. Затем эфирный слой промывают последовательно 5%-ным раствором бикарбоната натрия и насыщенным раствором соли и фильтруют через слой сульфата натрия. Эфирный раствор не содержит карбонильного компонента смеси. Загрязнения, присутствующие в техническом флуорене, могут окрашивать этот раствор и его следует обесцветить встряхиванием с норитом, после чего его фильтруют и упаривают досуха. Остаток растворяют в небольшом количестве метилового спирта (около 5 мл) и кристаллизуют сначала при комнатной температуре, а затем при 0°. Продукт отделяют и промывают охлажденным метиловым спиртом. Полученный флуорен должен быть бесцветным и плавиться около 114°; выход 140 мг.

Водный слой, полученный при обработке реактивом Жирара, встряхивают со свежей порцией эфира для удаления оставшегося углеводорода, отделяют, обрабатывают 1 мл концентрированной соляной кислоты и нагревают 10 мин. на водяной бане для гидролиза производного Жирара и удаления растворенного эфира. При этом выделяется желтоватое масло, затвердевающее при охлаждении льдом. Затвердевшее масло имеет ярко-желтую окраску. Флуоренон (выход 170 мг; т. пл. 75—78°) сушат и кристаллизуют из очень небольшого объема лигроина с т. кип. 66—75°; выпадают красивые, большие, ярко-желтые кристаллы (т. пл. 82—83°).

## Глава 15

### РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Некоторые смеси органических соединений можно разделить путем их поглощения из маленького объема растворителя в колонке, заполненной адсорбентом — окисью алюминия, с последующим промыванием колонки рядом растворителей с увеличивающейся вымывающей способностью, т. е. с увеличивающейся способностью к вытеснению адсорбированных веществ из адсорбента (рис. 36).

Вымывающуюся жидкость (элюат) отбирают в виде ряда фракций, каждую из которых упаривают отдельно, и исследуют полученный остаток. Если компоненты смеси относятся к различным типам химических соединений, то некоторые из них будут вымываться на первой стадии процесса, а другие попадут в промежуточные или последние фракции.

Порядок элюирования веществ (по классам) следующий:

Алканы	Сложные эфиры,
Алкены	ацетаты
Диены	Кетоны
Ароматические	Спирты
углеводороды	Диолы
Простые эфиры	Кислоты

Растворители, применяемые для элюирования, располагаются в порядке возрастания вымывающей способности в следующий ряд: петролейный эфир, бензол, эфир, метиловый спирт. При исследовании неизвестной смеси сначала элюируют петролейным эфиром, затем смесью петролейный эфир—бензол, варьируемой в соотношениях от 4 : 1 до 1 : 4, затем бензолом, смесью бензол—эфир, эфиром и смесью эфир—метиловый спирт.

Ниже приведено описание порядка изготовления колонки и три примера хроматографического разделения. В первом опыте частично ацетилируют спирт (холестерин) и степень ацетилирования определяют разделением на колонке легко элюируемого ацетата и более прочно адсорбированного спирта. Ацетилирование спирта удобно проводить одновременно с подготовкой колонки. Во втором опыте отделяют желтый флуоренон от бесцветного флуорена, из которого его получают окислением. В третьем — исследуют маточный раствор, остающийся после

отделения трифенилкарбинола (см. стр. 106). Обычно на 1 г вещества берут 25 г окиси алюминия. В первых двух опытах придерживаются этого соотношения; в третьем опыте различие в адсорбционной способности настолько значительно, что\* можно уменьшить количество окиси алюминия. Во всех трех опытах переход от растворителя с незначительной растворяющей способностью к растворителям с высокой растворяющей способностью осуществляется значительно быстрее, чем в случае исследования неизвестного вещества.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### 1. Приготовление колонки для хроматографирования

Отвешивают требуемое количество окиси алюминия (в первом опыте 12,5 г). Обезжиренную бюретку на 50 мл при закрытом кране наполняют до деления 35 мл петролейным эфиром с т. кип. 30—60°. Через слой растворителя на дно бюретки проталкивают деревянной палочкой небольшую пробку из ваты и всыпают через воронку столько песка, чтобы над пробкой образовался слой в 1 см; поверхность слоя выравнивают посту-

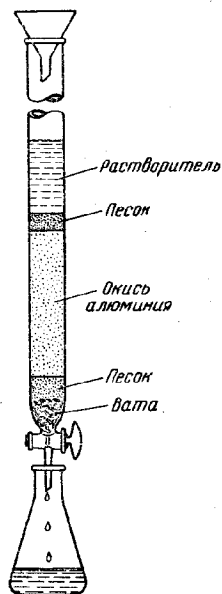


Рис. 36. Колонка для осуществления распределительной хроматографии.

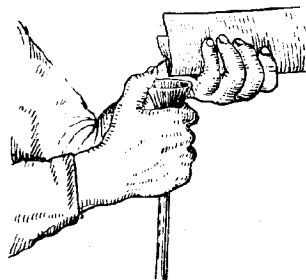


Рис. 37. Заполнение колонки окисью алюминия.

киванием. Вынимают бюретку из зажима, зажимают верхнюю ее часть и воронку в правой руке так, чтобы можно было ее встряхивать для удаления кусочков окиси алюминия, прилипших к стенке, а левой рукой всыпают окись алюминия, отве-

шенную на бумаге (рис. 37). Когда тонкий порошок осядет, добавляют немного песка для образования сверху защитного слоя. Открывают кран и сливают растворитель так, чтобы его уровень оставался чуть выше верхнего слоя песка. Теперь колонка готова к употреблению. Нумеруют колбы Эрленмейера емкостью 50 мл, которые будут служить приемниками.

Для очистки бюретку после ее использования опускают открытым концом в стакан, открывают кран и, придерживая его, присоединяют к бюретке воздух под небольшим давлением. Если пробка из ваты застревает в бюретке, ее улаживают ацетоном и вновь стараются вытолкнуть воздухом под давлением.

### 2. Ацелирование холестерина

Используют выделенный ранее (стр. 93) холестерин. Обливают 0,5 г холестерина 5 мл уксусной кислоты, перемешивают и отмечают, что первоначально жидкая кашица превращается в густую пасту молекулярного соединения  $C_{27}H_{45}OH \cdot CH_3COOH$ . Добавляют 1 мл уксусного ангидрида и нагревают смесь на водяной бане от 15 мин. до 1 часа. Записывают продолжительность нагревания. Охлаждают, добавляют воду и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают два раза водой и один раз 10%-ным раствором едкого натра, сушат, фильтруют и испаряют эфир с отсасыванием паров. Остаток растворяют в 3—4 мл бензола, выливают раствор в колонку с 12,5 г окиси алюминия и ополаскивают колбу еще 3—4 мл бензола\*. Открывают кран и сливают элюат в колбу Эрленмейера на 50 мл до тех пор, пока растворитель в бюретке не достигнет верхнего слоя песка. Закрывают кран и вливают в бюретку часть петролейного эфира из отмеренного объема 50 мл. Когда в колбе, служащей приемником, соберется около 25 мл элюата (фракция 1), подставляют другую колбу, а в первую помещают кипяточные камешки, и на водяной бане полностью отгоняют растворитель. Последние следы бензола удаляют в вакууме, создаваемом водоструйным насосом. Если в 1-й фракции не окazujeется осадка («пустая» фракция), эту же колбу используют для собирания следующей фракции. Продолжают добавлять петролейный эфир, пока не исчерпают все 50 мл, затем используют 50 мл бензола, а за ними 75—100 мл смеси бензола и эфира (1:1). Собирают фракции элюата по 25 мл и последовательно упаривают их. Ускорить упаривание растворов, особенно

\* Идеально, если адсорбируемое вещество растворяется в петролейном эфире, в растворителе с наименьшей вымывающей способностью. Описываемая смесь недостаточно растворима в петролейном эфире и поэтому применяют бензол, но объем его должен быть минимальным.



богатых бензолом, можно, применяя отсасывание, создаваемое водоструйным насосом.

Ацетат холестерина (т. пл. 115°) и холестерин (т. пл. 149°) должны находиться соответственно в первых и последних фракциях при одной или двух «пустых» фракциях между ними. Объединяют продукты, полученные в первых фракциях и полученные в последних фракциях, определяют их вес и температуру плавления. Рассчитайте выход ацетилированного продукта (в %) по отношению к общему количеству выделенных веществ и сравните результат этого опыта с результатами, получаемыми при иных продолжительностях ацетилирования. Общий выход обоих продуктов составляет примерно 80%.

### 3. Разделение флуорена и флуоренона

Подготавливают колонку, содержащую 12,5 г окиси алюминия, сливают избыток растворителя и заполняют колонку раствором 0,5 г смеси флуорена с флуореноном. В гл. 14 (стр. 113) эту смесь разделяли с помощью реактива Жирара. Представляет интерес проверить, можно ли, пользуясь хроматографическим методом разделения, повысить выходы продуктов.

В качестве приемников используют тарированные колбы на 50 мл, промытые петролейным эфиром. Желтая окраска флуоренона может служить одним из признаков успешного фракционирования, а выделение твердого вещества на кончике бюретки — другим. Твердое вещество часто смывают в приемник эфиром из промывалки «Калькутта». Когда Вы решите, что один из компонентов вымыт полностью, смените приемник и собирайте в него элюат до тех пор, пока не начнет появляться второй компонент. После этого смесью петролейного эфира и бензола (1:1) тщательно промойте колонку. Практически можно собрать оба компонента в два отдельных приемника при одной промежуточной фракции. После испарения растворителя закончите отгонку растворителя в вакууме и определите вес и температуру плавления продуктов. Сравните результат этого опыта с выходами, полученными при разделении смеси с помощью реактива Жирара.

### 4. Исследование маточного раствора после отделения трифенилкарбинола

Остаток после очистки трифенилкарбинола растворяют в большом количестве эфира, выливают раствор в тарированную колбу, отгоняют растворитель под вакуумом и взвешивают остаток. Отвешивают 2 г маслянистого или полутвердого веще-

ства, нагревают с 15—20 мл петролейного эфира (т. кип. 30—60°) и, если из раствора выделяется твердое вещество, раствор фильтруют через бумажный фильтр непосредственно в предварительно подготовленную колонку, заполненную 12,5 г окиси алюминия.

Кристаллы сохраняют и объединяют с такими же кристаллами, остающимися после другого испытания. Так как первые порции элюата, очевидно, представляют собой смесь веществ, их собирают в виде пяти фракций, по 5 мл каждая, в колбы Эрленмейера на 10 или 25 мл. После отбора пятой фракции кран закрывают и прекращают элюирование до получения результатов исследования отобранных фракций. Из каждой фракции отгоняют под вакуумом растворитель, наблюдают их внешний вид и запах (желательно в теплом состоянии) и оставляют их для кристаллизации. Продолжают далее хроматографирование. Если из пятой фракции получены лишь следы масла, то ее обрабатывают 20 мл петролейного эфира, пропускают через колонку и собирают в виде шестой фракции в колбу на 50 мл. Три последующие фракции получают путем элюирования порциями бензола по 20 мл. На этом хроматографирование прекращают и суммируют полученные результаты.

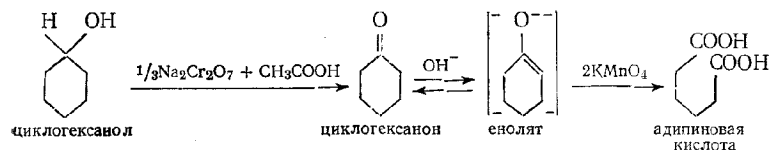
Последние фракции, содержащие маслянистые вещества, обычно легко кристаллизуются при потирании. В этом случае добавляют немного петролейного эфира, нагревают короткое время на водяной бане, счищают вещество со стенок колбы стеклянной палочкой, охлаждают, отделяют и определяют температуру плавления. Если какие-либо из первых фракций закристаллизовались, но не исключена возможность загрязнения их маслом, то последнее может быть отделено следующим образом. Приготавливают воронку Хирша с бумажным фильтром, хорошо охлаждают колбу и вливают в нее охлажденную льдом смесь 2 мл воды и 8 мл метилового спирта. Перемешивают кристаллы до разрыхления всей массы, отфильтровывают и промывают холодным растворителем.

Идентифицируйте все полученные кристаллические продукты и объясните их присутствие. Продумайте все стадии синтеза Гриньяра и, если можете, укажите, какие вещества могут присутствовать в некристаллизующихся маслах.

## Глава 16

## АДИПИНОВАЯ КИСЛОТА

Адипиновая кислота может быть получена с 50%-ным выходом непосредственным окислением циклогексанола азотной кислотой. Для осуществления этой реакции требуется механическое перемешивание и удаление выделяющихся ядовитых паров. Прямое окисление перманганатом калия не имеет этих недостатков, но реакция продолжается несколько дней. Так как больше всего времени расходуется на осуществление первой стадии реакции, то общую продолжительность реакции можно значительно сократить, если сперва окислять циклогексанол в циклогексанон раствором бихромата натрия в уксусной кислоте, а дальнейшее окисление циклогексанона проводить перманганатом калия в щелочной среде, способствующей образованию промежуточного енолята.



Приводим некоторые физические свойства основных, промежуточных и конечных продуктов:

	Мол. в.	Т. кип. °C	Т. пл. °C	Уд. в. г/см <sup>3</sup>	Растворимость г/100 г воды
Циклогексанол . . . . .	100,16	161,5	—	0,96	—
Циклогексанон . . . . .	98,14	157	—	0,95	1,5 (при 10°)
Адипиновая кислота . . . .	146,14	—	153	—	1,4 (при 15°)

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

## 1. Циклогексанон

В колбе Эрленмейера на 125 мл растворяют при нагревании 15 г бихромата натрия (дигидрата) в 25 мл уксусной кислоты и охлаждают раствор льдом до 15°. В другой колбе охлаждают

льдом смесь 15 г циклогексанола и 10 мл уксусной кислоты. После того как первый раствор охладится до 15°, термометр переносят во вторую колбу и устанавливают в ней температуру 15° или ниже. Колбу с раствором бихромата вытирают и выливают содержимое ее во вторую колбу, ополаскивают небольшим количеством уксусной кислоты, записывают время начала реакции и вынимают из льда раствор, окрашенный вначале в светло-оранжевый цвет; баню со льдом держат рядом, так как она может понадобиться. Если не контролировать начинающуюся вскоре экзотермическую реакцию, то продукт может быть испорчен. Когда температура достигнет 60°, колбу охлаждают настолько, чтобы не было дальнейшего повышения температуры, и затем 15 мин. поддерживают температуру 60°, периодически охлаждая колбу. Дальнейшее охлаждение не требуется, но время от времени колбу встряхивают и следят за температурой. Обычно температура достигает 65° (через 25—30 мин).

Когда температура начнет снижаться и раствор приобретет отчетливо зеленый оттенок, реакция считается законченной. Общее время реакции 45 мин. Через 5—10 мин. зеленый раствор подвергают перегонке с паром. Для этого выливают раствор в перегонную колбу на 250 мл, ополаскивают колбу Эрленмейера 100 мл воды, которые выливают в перегонную колбу, и перегоняют до полного прекращения перегонки масла с водой (так как циклогексанон заметно растворим в воде, перегонку продолжают еще некоторое время). После отгонки каждые 50 мл дистиллята в перегонную колбу приливают такое же количество воды и только после этого продолжают перегонку.

Для выделения циклогексанона из дистиллята на каждый миллилитр раствора прибавляют 0,2 г хлорида натрия и встряхивают смесь до растворения соли. Смесь выливают в делительную воронку, ополаскивают колбу эфиром и добавляют столько эфира, чтобы общий объем его составлял примерно 25—30 мл.

Встряхивают воронку и сливают нижний слой. Затем для удаления уксусной кислоты эфирный слой промывают 25 мл 10%-ного раствора едкого натра. Полноту промывки проверяют по щелочной реакции промывной воды. Далее эфирный раствор промывают насыщенным раствором хлорида натрия, сушат над сульфатом натрия, декантируют во взвешенную колбу Эрленмейера (125 мл) и затем или испаряют эфир с отсасыванием паров, или декантируют эфирный слой в перегонную колбу на 125 мл и отгоняют эфир с холодильником, охлаждая приемник льдом. Оставшийся циклогексанон охлаждают до комнатной температуры, удаляют остаток эфира

отсасыванием (стр. 70, рис. 29) и взвешивают неочищенный продукт; выход 11—12,5 г\*.

Следующую стадию можно проводить либо с неочищенным продуктом, либо с продуктом, очищенным перегонкой. Качество полученного кетона проверяют получением ряда производных, например оксима (т. пл. 89°), 2,4-динитрофенилгидразона (т. пл. 160°), семикарбазона (т. пл. 166°).

## 2. Адипиновая кислота

Опыт проводят с 10 г циклогексанона, 30,5 г перманганата калия и количествами воды и щелочи, определяемыми в зависимости от того, каким образом будет проведена реакция: а) в течение 1 часа при наблюдении за температурой, или б) в течение ночи без наблюдения за температурой.

а) Для проведения реакции в течение 1 часа смешивают циклогексанон и перманганат с 250 мл воды в колбе Эрленмейера емкостью 500 мл, нагревают смесь до 30° и добавляют 2 мл 10%-ного раствора едкого натра. Вскоре термометр отмечает повышение температуры. Когда смесь нагреется до 45° (15 мин.), скорость реакции окисления регулируют периодическим охлаждением колбы льдом, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась в течение 20 мин. на уровне 45°. Затем температура слегка повышается (до 47°), после чего начинается снижение температуры (25 мин.). После этого для завершения окисления и для коагуляции выпавшей двуокиси марганца нагревают колбу на горелке с асбестовой сеткой. Присутствие перманганата определяют капельной реакцией, для чего каплю реакционной массы наносят стеклянной палочкой на фильтровальную бумагу; по кольцу вокруг пятна двуокиси марганца можно судить о присутствии в смеси перманганата. Перманганат разрушают добавлением бисульфита натрия (повторяют поверочную реакцию на присутствие перманганата). Смесь фильтруют через воронку Бюхнера, коричневый осадок хорошо промывают водой и упаривают фильтрат на голлом пла-

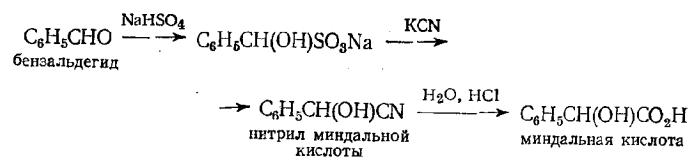
мени до объема 70 мл. Если раствор окрашен и непрозрачен, его осветляют норитом и опять упаривают до объема 70 мл. Горячий раствор подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH 1—2, добавляют избыток кислоты (10 мл) и оставляют раствор для кристаллизации. Выход адипиновой кислоты 6,9 г; т. пл. 152—153°.

б) По другому способу берут те же количества циклогексанона и перманганата, но прибавляют удвоенное количество воды (500 мл), в результате чего условия реакции становятся более мягкими и отпадает необходимость в регулировании температуры. Устанавливают первоначально температуру 30°, добавляют 10 мл 10%-ного раствора едкого натра, колбу короткое время встряхивают и оставляют на ночь (максимальная температура 45—46°). Дальнейшая обработка такая же, как в способе «а», выход препарата 8,3 г.

\* Если уксуснокислые растворы циклогексанола и бихромата натрия охладить до 25°, а не до 10°, то выход неочищенного циклогексанона снизится до 6,9 г. Очевидное значение первоначальной температуры иллюстрируется опытом, в котором циклогексанол растворяют в 12,5 мл бензола (вместо 10 мл уксусной кислоты) и оба раствора смешивают при 15°. Через несколько минут выделяются оранжево-желтые кристаллы и вскоре заполняют колбу; вероятно, вещество это является эфиром хромовой кислоты  $(C_6H_{11}O)_2CrO_4$ . Если оставить эту кристаллическую массу при комнатной температуре, то кристаллы вскоре растворятся, наступит экзотермическое окисление и с высоким выходом образуется циклогексанон. Низкая начальная температура, вероятно, обеспечивает полное превращение спирта в эфир хромовой кислоты, прежде чем начнутся побочные реакции.

## Глава 17

## МИНДАЛЬНАЯ КИСЛОТА



Миндальную кислоту ( $\alpha$ -оксикислота) получают из бензальдегида (мол. в. 106,12; уд. в. 1,05) через циангидрин, который образуется при взаимодействии бисульфитного производного бензальдегида с цианидом калия. Эта реакция исключает связанную с опасностью работу с летучим ядовитым цианистым водородом; но сам цианид калия, если не принять соответствующих мер предосторожности, также опасен. Реакция обратима; чтобы сдвинуть равновесие в сторону циангидрина, требуется избыток цианида калия. Нитрил миндальной кислоты неустойчив и поэтому тотчас же должен быть подвергнут дальнейшей обработке. Его извлекают эфиром, раствор тщательно отмывают водой до исчезновения иона циана и затем гидролизуют соляной кислотой. Промежуточно образующийся хлоргидрат кетимина  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{C}=\text{NH} \cdot \text{HCl}$  быстро превращается в миндальную кислоту и хлорид аммония; оба вещества растворимы в разбавленной кислоте. Раствор охлаждают, экстрагируют эфиром, а затем заменяют эфир бензолом, из которого кристаллизуют миндальную кислоту, так как в этом растворителе кислота значительно менее растворима, чем в эфире.

Чистая миндальная кислота (мол. в. 152,4) плавится при 118,5°; растворимость в воде при 20° равна 16,0 г/100 г;  $\text{pK}_a$  3,4.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА

## 1. Миндальная кислота

**Меры предосторожности.** В синтезе миндальной кислоты применяется цианид калия. Цианид калия *чрезвычайно ядовит* при попадании в кровь (через порезы) или в желудок (через

рот). Следует иметь в виду, что *при взаимодействии с кислотами выделяется синильная кислота, еще более ядовитое вещество*. Никогда не прикасайтесь к цианиду калия руками; будьте очень осторожны, старайтесь его не рассыпать, а если рассыпете, тотчас все уберите. Старайтесь не проливать реакционную смесь, содержащую цианид калия; тотчас же сливайте отработанную массу в водосток и хорошо промывайте его водой.

**Синтез миндальной кислоты.** В колбе Эрленмейера на 125 мл растворяют 11 г бисульфита натрия в 30 мл воды, добавляют 10 мл бензальдегида\*, энергично встряхивают и перемешивают массу, пока маслянистый альдегид не превратится полностью в кристаллический продукт присоединения. Охлаждают до комнатной температуры, но не ниже, осторожно добавляют 14 г цианида калия и 25 мл воды, ополаскивают стенки и помешают смесь в вытяжной шкаф. Встряхивают и перемешивают около 10 мин., пока все не растворится и не останутся только следы твердого вещества (комки растирают палочкой). Нитрил миндальной кислоты выделяется в виде густого масла. Смесь переносят в делительную воронку, колбу ополаскивают небольшим количеством эфира и воды, *тотчас же отмывают колбу дочиasta от цианида* и затем энергично встряхивают смесь 1 мин. для окончания реакции. Добавляют 20 мл эфира, встряхивают и водный слой выливают в раковину. Эфирный экстракт промывают 25 мл воды, затем 25 мл насыщенного раствора хлорида натрия (отмечают изменение внешнего вида эфирного слоя). Переливают раствор в перегонную колбу на 125 мл, содержащую 15 мл концентрированной соляной кислоты и 15 мл воды, добавляют кипятильные камешки, закрывают колбу, присоединяют к холодильнику и перегоняют на водяной бане, охлаждая приемник льдом. После отгонки эфира холодильник отсоединяют, замечают время и продолжают нагревать остаток на водяной бане, часто встряхивая колбу для перемешивания слоев и облегчения гидролиза. Заметьте, что нитрил миндальной кислоты, более легкий чем вода, постепенно превращается в масло, плотность которого больше, чем плотность водной кислоты. Приблизительно за 1 час масло растворится и раствор станет прозрачным; однако, если его охладить, он станет мутным вследствие выделения негидролизованного масла, которое еще имеется в растворе. Поэтому для полноты реакции продолжают нагревание еще полчаса, после чего раствор охлаждают до комнатной температуры. В перегонную колбу на 250 мл наливают 100 мл бензола и отмечают уровень жидкости. Переносят кислый раствор в делительную воронку и ополаскивают колбу

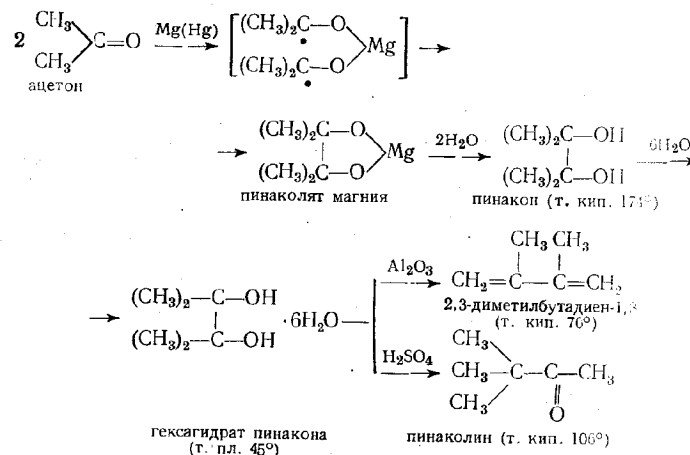
\* Указание преподавателю. Полезно убедиться в том, что бензальдегид не содержит значительных количеств бензойной кислоты.

небольшим количеством эфира (5 мл). Затем добавляют 20 мл эфира, хорошо встряхивают, дают слоям разделиться и водный слой переносят в другую делительную воронку или сухую колбу и ждут еще несколько минут, чтобы отделилось еще немного водного раствора. Эфирный раствор переливают в перегонную колбу, содержащую бензол, а водный слой еще 2 раза экстрагируют эфиром (по 20 мл) и добавляют эфирный экстракт в перегонную колбу. Добавляют кипяtilьные камешки, вставляют в колбу термометр, присоединяют холодильник и охлаждаемый льдом приемник и осторожно перегоняют содержимое. По мере отгонки азеотропной смеси количество воды и эфира уменьшается и температура кипения постепенно повышается. Перегонку продолжают до осветления раствора, исчезновения капель воды на горле колбы и уменьшения объема жидкости в колбе до метки, соответствующей 100 мл. Колбу отъединяют (проверяют, нет ли на дне колбы следов хлорида аммония) и, убедившись, что поблизости нет огня, сливают с осадка горячий раствор в колбу Эрленмейера на 250 мл. Вскоре начинается кристаллизация продукта; выход 10 г, т. пл. 118—119°. Если вещество не кристаллизуется, выливают раствор в перегонную колбу на 25 мл, отгоняют растворитель, вызывают кристаллизацию трением, а затем твердый остаток перекристаллизовывают из бензола. Если кристаллизующуюся из бензола миндальную кислоту в течение нескольких дней оставить в соприкосновении с маточным раствором, то игольчатые кристаллы молекулярного соединения, состоящего из одной молекулы миндальной кислоты и одной молекулы бензола. Эти кристаллы устойчивы только в бензоле. при температуре ниже 32,6°; на воздухе бензол испаряется и миндальная кислота остается в виде белого порошка.

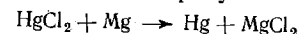
\* Указание преподавателю. Для получения исходного вещества, используемого в гл. 30 (стр. 213), проводят восстановление миндальной кислоты в фенилуксусную кислоту по методу Мишера и Биллетера (Helv. Chim. Acta, 22, 601 (1939)). Продукт может быть перегнан в вакууме на приборе, изображенном на рис. 63, стр. 245.

## Глава 18

## ПИНАКОН И ПИНАКОЛИН

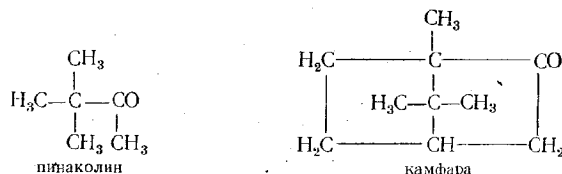


Ацетон при обработке металлами-восстановителями в заметной степени превращается в бимолекулярный продукт восстановления — пинакон. Этот диол представляет собой жидкость, но может быть выделен в виде кристаллического гексагидрата. В приведенной ниже методике сухой ацетон в условиях реакции Гриньяра обрабатывают амальгамированным магнием. Амальгамированный магний получают действием хлорной ртути (0,02 моля) на магний в присутствии ацетона:



Бимолекулярное восстановление, вероятно, протекает через би-радикал; образуется пинаколят магния в виде объемистого осадка, из которого при обработке водой выделяется пинакон, превращающийся затем в гидрат пинакона. Это кристаллическое вещество легко отделяется от непрореагировавшего ацетона и изопропилового спирта — продукта нормального мономолекулярного восстановления.

При каталитической дегидратации над окисью алюминия пинакон нормальным образом дегидратируется и превращается в 2,3-диметилбутadiен-1,3; при дегидратации серной кислотой двутретичный гликоль в значительной степени претерпевает перегруппировку и с 70%-ным выходом превращается в пинаколин. Очищенный пинаколин, так же как и его оксим, обладает тонким камфарным запахом; его структурное сходство с камфарой видно из формул:



Приготовьте пинакон, очистите его в виде гексагидрата и используйте для приготовления пинаколина, который охарактеризуйте в виде кристаллического оксима. В отдельном опыте пинаколин может быть дальше превращен галоформной реакцией в триметилуксусную кислоту\*.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### 1. Гидрат пинакона

В круглодонную колбу емкостью 500 мл, снабженную длинным обратным холодильником, помещают 8 г магниевых стружек и 100 мл сухого бензола. Прибор, как и при реакции Приньяра, должен быть совершенно сухим. В верхнюю часть холодильника через пробку с отверстием вставляют маленькую капельную воронку, в которую помещают раствор 9 г хлорида ртути (II) в 75 мл сухого ацетона. В колбу вливают 1/4 этого раствора, и, если через несколько минут реакция не начинается (энергичное кипение), слегка нагревают на водяной бане. Если нужно, наоборот, сдерживать реакцию, то колбу погружают в холодную воду. Раз начавшись, реакция энергично протекает без дальнейшего нагревания. Оставшийся раствор хлорида ртути в ацетоне приливают с такой скоростью, чтобы реакция не прекращалась. Кипение должно быть энергичным, но иногда может потребоваться охлаждение, чтобы избежать потери ацетона за счет его испарения. Через 5—10 мин. реакция затихает и тогда колбу нагревают 1 час на водяной бане, поддерживая энергичное кипение. Время от времени колбу встряхивают. Однако если пинаколят магния образуется в виде слишком гу-

стой массы, то после первых 30 мин. встряхивание прекращают, слегка охлаждают колбу и перемешивают содержимое стеклянной палочкой.

После нагревания в течение 1 часа в колбу через холодильник вливают 20 мл воды и смесь кипятят 30 мин. при частом встряхивании. При этом происходит превращение пинаколята в растворимый в бензоле пинакон и выделяется нерастворимый осадок гидрата окиси магния. Горячий раствор фильтруют через воронку Бюхнера, осадок гидрата окиси магния вновь возвращают в колбу, кипятят 5—10 мин. с 50 мл обычного бензола. Опять фильтруют горячий раствор. Оба фильтрата объединяют, помещают в колбу Эрленмейера и упаривают с отсасыванием на паровой бане до одной трети первоначального объема. Огонь следует погасить. Затем добавляют 15 мл воды, хорошо охлаждают в ледяной бане и потирают стеклянной палочкой о стенки колбы. Гидрат пинакона выделяется в виде масла, которое вскоре затвердевает; его собирают только после охлаждения и тщательного перемешивания, чем достигается максимальная полнота кристаллизации. Вещество переносят на воронку Бюхнера, промывают небольшим количеством холодного бензола, хорошо отжимают шпателем и, чтобы удалить возможно больше бензола, оставляют на воронке в течение 5 мин.

Вещество перекристаллизовывают из воды, в которой оно хорошо растворимо. Для этого переносят продукт в маленькую колбу Эрленмейера, растворяют при нагревании в 25 мл воды и для удаления следов бензола в течение 5 мин. поддерживают слабое кипение. Если раствор заметно окрашен, его обесцвечивают норитом. Горячий раствор фильтруют в другую колбу через возможно большую воронку для горячего фильтрования и оставляют кристаллизоваться. Прежде чем отделять большие кристаллы гидрата пинакона, колбу охлаждают льдом. Очищенный продукт сушат в холодном месте, так как он легко сублимируется. Выход 18—20 г; т. пл. 46—47°. Теоретический выход рассчитывают на израсходованный магний, так как ацетон берется со значительным избытком.

### 2. Пинаколин

В круглодонную колбу емкостью 200 мл вливают 80 мл воды и 20 мл концентрированной серной кислоты и в еще теплый раствор вносят 20 г гидрата пинакона. Присоединяют холодильник и кипятят смесь 15 мин., внимательно наблюдая за происходящими изменениями. Затем несколько охлаждают реакционную смесь, выливают ее в перегонную колбу и перегоняют до полной отгонки пинаколина. Отделяют верхний слой пинаколина, сушат над хлоридом кальция и очищают перегонкой,

\* Синтезы органических препаратов, Сб. 1, Издательство, 1949, стр. 412.

причем пользуются фракционной колонкой и тетрахлорэтаном в качестве вытеснителя, и, если удастся, собирают небольшую легкокипящую фракцию, содержащую диметилбутадиен.

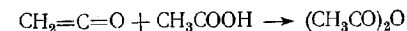
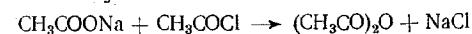
### 3. Оксим пинаколина

В пробирку с отводной трубкой, в которую вставлен «охлаждающий палец» (рис. 35, стр. 115), помещают 1 мл пинаколина, по 3 мл 5 М раствора солянокислого гидроксилamina и 5 М раствора ацетата натрия; для полного растворения добавляют еще 5 мл 95%-ного спирта. Раствор примерно 2 часа нагревают на водяной бане так, чтобы он слегка кипел. За это время получается оксим в количестве, достаточном для его идентификации. Обычно оксим отделяется в виде маслянистого слоя. Чтобы его закристаллизовать, требуется хорошее охлаждение и потирание стеклянной палочкой о стенки сосуда. Оксим собирают на воронке Бюхнера. Часть его высушивают на фильтровальной бумаге и определяют температуру плавления. Чистый оксим пинаколина плавится при 74—78°. Он растворим в холодной разбавленной соляной кислоте. Запах его становится особенно заметным при кипячении этого раствора. Оксим даже при комнатной температуре быстро испаряется, поэтому его нельзя оставлять на воздухе больше, чем на несколько часов.

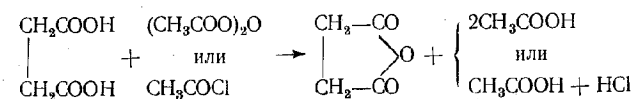
## Глава 19

### АНГИДРИД ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

Уксусный ангидрид можно получить взаимодействием ацетата натрия и хлористого ацетила или присоединением уксусной кислоты к кетену:

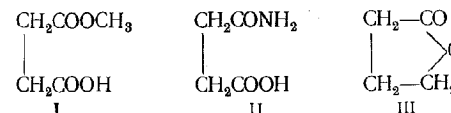


Можно также обработать кислоту дегидратирующим агентом. Для двухосновных кислот типа янтарной кислоты этот прямой метод является единственно пригодным. Дегидратация может быть осуществлена с помощью уксусного ангидрида или хлористого ацетила:



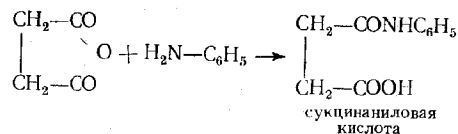
Образующийся циклический ангидрид янтарной кислоты (мол. в. 100,07; т. пл. 120°) не содержит примеси неорганических соединений, а получаемая при реакции уксусная кислота служит растворителем при кристаллизации. Этот метод пригоден также для получения ангидридов глутаровой, малеиновой и фталевой кислот.

Ангидрид янтарной кислоты применяется в синтезах производных, которые нельзя получить непосредственно из кислоты. При алкоголизе он дает монометиловый эфир (I), при аммонолизе — кислый амид (II), а при восстановлении — бутиролактон (III), типичный γ-лактон.

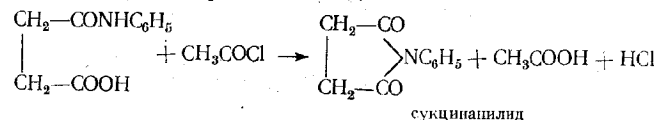


Реакция ангидрида с анилином может быть использована для идентификации этого первичного амина, так как получается

кристаллическое вещество — сукцинаниловая кислота с четкой температурой плавления.



При обработке хлористым ацетилом сукцинаниловая кислота циклизуется в сукцинанилид:



### ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

#### 1. Ангидрид янтарной кислоты

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником и защищенную хлоркальциевой трубкой, помещают 15 г янтарной кислоты и 25 мл уксусного ангидрида. Смесь осторожно нагревают на водяной бане при периодическом встряхивании до образования прозрачного раствора, и затем еще полчаса, чтобы быть уверенным в полном завершении реакции (общее время нагревания 1 час). Колбу вместе с холодильником снимают с бани и дают сперва спокойно охладиться, чтобы посмотреть, как идет кристаллизация, а затем охлаждают в ледяной бане. Кристаллы отделяют на сухой воронке с отсасыванием. Для ополаскивания колбы и промывания продукта применяют несколько небольших порций эфира. Выход препарата 10—11 г; т. пл. 119—120°. С помощью холодного раствора бикарбоната натрия продукт испытывают на присутствие непрореагировавшей янтарной кислоты.

#### 2. Сукцинаниловая кислота

Растворяют 1 г ангидрида янтарной кислоты в 30 мл бензола при нагревании на водяной бане и к кипящему раствору добавляют в один прием раствор 0,9 мл анилина и 5 мл бензола. Немедленно выделяется сукцинаниловая кислота. Смесь охлаждают, кристаллы отделяют и промывают бензолом. Определяют выход, температуру плавления и отмечают действие холодного раствора бикарбоната натрия на вещество. Чистая сукцинаниловая кислота плавится при 150°. Реакция может быть проведена быстро и с очень малым количеством вещества.

Несколько небольших кристаллов ангидрида янтарной кислоты растворите в 1 мл горячего бензола в пробирке 10×75 мм, добавьте маленький кристалл *n*-толуидина (другой первичный амин) и наблюдайте результат.

### 3. Сукцинанилид

Для циклизации остатка сукцинаниловой кислоты пользуются тем же прибором, что и для получения янтарного ангидрида. Смешивают примерно 1,8 г вещества с 5 мл хлористого ацетила и смесь нагревают 10 мин. на водяной бане для завершения реакции.

По окончании кристаллизации продукт отделяют и промывают эфиром, как описано выше. Испытывают растворимость продукта в растворе бикарбоната. Чистое вещество плавится при 154°.

### ВОПРОСЫ

1. Как превратить янтарную кислоту в β-аминопропионовую кислоту?
2. Предложите метод разделения *d,l*-спирта, исходя из наличия оптически активного замещенного анилина, зная, что сукцинаниловая кислота, подобно другим кислотам, легко этерифицируется.



## Глава 20

## АМИНЫ

Первичные, вторичные и третичные амины отличаются от соединений других классов, содержащих азот, присущими им основными свойствами. Даже плохо растворимые в воде амины, основность которых нельзя определить при помощи индикаторной бумаги, образуют соли с минеральными кислотами. Таким образом их можно отличить от нейтральных азотсодержащих веществ, например амидов ( $RCONH_2$ ), N-ациламинов ( $RNHCOCH_3$ ) или нитрилов ( $R-CN$ ), при помощи простой пробы с кислотой. Соли аминов можно идентифицировать по их взаимодействию с основаниями. Определение основности среды описано ниже в разделе 1. Раздел 2 посвящен реакциям, дающим возможность отличать первичные, вторичные и третичные амины. Раздел 3 включает получение кристаллических производных аминов, используемых для их характеристики по температурам плавления. После тренировки на известных веществах этим способом можно идентифицировать неизвестные соединения.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

## 1. Основность

Если вещество имеет характерный рыбный или аммиачный запах, то оно, вероятно, является низкомолекулярным амином. Определяют его растворимость в холодной воде, для чего помещают две маленькие капли жидкости или 20 мг твердого вещества в пробирку размером 10×75 мм и добавляют 0,2 мл воды. Прежде чем сделать какие-либо выводы о растворимости, следует хорошо растереть твердое вещество стеклянной палочкой.

Если вещество легко растворимо в холодной воде и обладает запахом, характерным для аминов, проверяют характер среды раствора по индикаторной бумаге. Далее проверяют, исчезает ли запах при добавлении нескольких капель 10%-ной соляной кислоты. Если предполагается, что вещество представ-

ляет собой соль, добавляют несколько капель 10%-ного раствора NaOH. Если раствор остается прозрачным, то добавление небольшого количества хлорида натрия может вызвать выделение жидкого или твердого амина.

Вещества, нерастворимые в холодной воде, проверяют на растворимость при нагревании; при этом нельзя путать плавление вещества с растворением. В случае растворения в горячей воде добавляют к раствору несколько капель 10%-ной щелочи и следят за тем, осаждается ли амин. (Если неясно, растворяется ли соль частично или она совсем не растворяется, сливают верхний слой жидкости и подщелачивают его.)

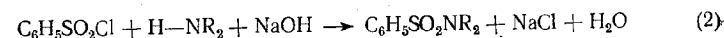
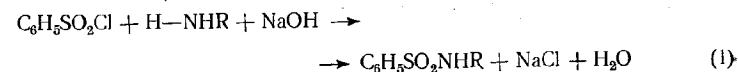
Вещества, нерастворимые в горячей воде, обрабатывают 10%-ным раствором соляной кислоты (подогревают, если нужно) и смотрят, растворяется ли вещество.

В положительном случае осаждают амин щелочью. Испытанию подлежат следующие вещества:

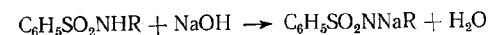
анилин  $C_6H_5NH_2$ , т. кип. 184°;  
*n*-толуидин  $n\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$ , т. пл. 43°;  
 пиридин  $C_5H_5N$ , т. кип. 115°;  
 солянокислый метиламин  $CH_3NH_2 \cdot HCl$ ; т. кип.  $CH_3NH_2$  —6,7°;  
 солянокислый анилин  $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ ;  
 солянокислый β-нафтиламин  $C_{10}H_7NH_2 \cdot HCl$ ; т. пл.  $C_{10}H_7NH_2$  112°.

## 2. Проба Хинсберга

Первичные и вторичные амины в присутствии щелочи реагируют с бензолсульфохлоридом  $C_6H_5SO_2Cl$ , образуя сульфамиды:



Эти сульфамиды различимы по их растворимости в щелочи. Производные первичного амина, обладающие одним кислотным атомом водорода, растворимы в щелочи



Производные вторичного амина нерастворимы. Третичные амины не образуют бензолсульфопроизводных, так как не имеют подвижного атома водорода.

В пробирку (13×100 мм), содержащую 4 мл воды (слой высотой 4 см), добавляют 4 микрокапли жидкого амина или около 100 мг соли амина, 1 мл 10%-ного раствора едкого натра

и 7 микрокапель бензолсульфохлорида. Пробирку закрывают и 5 мин. встряхивают. Отмечают изменение температуры и образование твердого вещества. Слегка нагревают пробирку и встряхивают еще несколько минут до исчезновения запаха бензолсульфохлорида. Если при этом отделяется масло, пробирку охлаждают льдом, масло растирают стеклянной палочкой по стенке и наблюдают, затвердевает ли этот продукт или он представляет собой непрореагировавший амин. Убеждаются, что раствор имеет щелочную реакцию. В случае появления осадка его отсасывают. Часть осадка обрабатывают разбавленной щелочью, чтобы убедиться, что вещество нерастворимо в щелочи (растворимый в щелочи продукт может осесть в виде натриевой соли, если взято слишком много щелочи). Щелочной раствор может содержать растворимый в щелочи сульфамид, и поэтому осадок не образуется. Раствор подкисляют концентрированной соляной кислотой и, если образуется осадок, его отделяют и проверяют его растворимость в щелочи.

Параллельно проводят опыты со следующими веществами:

анилин  $C_6H_5NH_2$ , т. кип.  $184^\circ$ ;

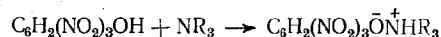
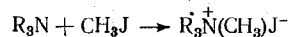
N-метиланилин  $C_6H_5NHCH_3$ , т. кип.  $194^\circ$ ;

триэтиламин  $(CH_3CH_2)_3N$ , т. кип.  $90^\circ$ .

### 3. Твердые производные аминов

Ацетильные производные первичных и вторичных аминов обычно твердые вещества, которые можно характеризовать по температурам плавления. Они легко могут быть получены при взаимодействии аминов с уксусным ангидридом даже в присутствии воды. Бензоил- и бензолсульфопроизводные получают при взаимодействии аминов с хлорангидридом в присутствии щелочи, как описано в разделе 2 (бензолсульфамиды анилина и N-метиланилина плавятся соответственно при  $110^\circ$  и  $79^\circ$ ).

Удобными для характеристики третичных аминов производными являются кристаллические иодметилаты и пикраты.



Получите характерные производные третичных аминов приведенными ниже способами и сохраните образцы для последующих работ.

а) В пробирку ( $13 \times 100$  мм) отмерьте 4—5 капель анилина (около 1 мМ) и добавьте 5 капель уксусного ангидрида. (Обратите внимание на тепловой эффект реакции). Через 2—3 ми-

нуты охладите пробирку и добавьте воды. Маслянистый слой быстро затвердевает (т. пл.  $114^\circ$ ). Испытайте растворимость вещества в разбавленной соляной кислоте.

б) Растворите около 100 мг солянокислого анилина в 1 мл воды, прилейте 5 капель уксусного ангидрида и затем добавьте в один прием около 100 мг ацетата натрия.

в) Растворите около 100 мг пикриновой кислоты в 1 мл метилового спирта, к теплomu раствору добавьте 4 микрокапли триэтиламина и оставьте раствор для кристаллизации. Пикрат плавится при  $171^\circ$ .

### 4. Неизвестные вещества

Вначале определите, является ли неизвестное вещество амином или его солью, а затем класс, к которому оно принадлежит.

#### ВОПРОСЫ

1. Каким методом легче всего отличить  $\beta$ -нафтиламин от ацетанилида?
2. Растворим ли в щелочи продукт взаимодействия бензолсульфохлорида и аммиака?
3. Можно ли утверждать, что вещество является третичным амином, если известно, что оно образует пикрат?
4. Почему справедливо утверждение, что нерастворимые в воде амины не имеют запаха?
5. Технический диметиланилин содержит следы анилина и метиланилина. Предложите способ очистки диметиланилина от примесей.
6. Как выделить анилин из его солянокислой соли?

## Глава 21

## САХАРА

Сахарами принято называть моно-, ди- и олигосахариды, которые, в отличие от полисахаридов, растворимы в воде. Многие природные сахара обладают сладким вкусом, некоторые им не обладают. Из данных, приведенных в табл. 9, видно, что этот вид физиологической активности в значительной степени меняется в зависимости от стереохимической конфигурации молекулы и что активными являются соединения, весьма различные по своей структуре.

Сахара представляют собой нейтральные, горючие вещества, и эти свойства отличают их от других водорастворимых соединений. Некоторые поликарбоновые кислоты и некоторые низшие амины растворимы в воде, но растворы их обладают соответственно кислой или щелочной реакцией. Из водорастворимых солей аминов при действии щелочи выделяются амины, а натриевые соли кислот не горючи.

Растворимость сахарозы в воде следующая: 1 г сахарозы растворяется при 25° в 0,5 мл, а при 100° — в 0,2 мл воды. Однако вещество это настолько склонно к кристаллизации, что, несмотря на хорошую растворимость, может быть выделено в виде больших красивых кристаллов. Другие представители сахаров довольно трудно получить в кристаллическом виде, особенно в присутствии следов примесей, причем образуются мелкие нехарактерные кристаллы. Чтобы понизить растворимость и вызвать кристаллизацию, к водному раствору сахаров часто добавляют спирт.

Для растворения 1 г сахарозы, глюкозы или фруктозы при 25° в 95%-ном этиловом спирте требуется соответственно 170, 60 и 15 мл спирта. Некоторые сахара никогда еще не были выделены в кристаллическом виде и известны только в виде вязких сиропов. Озаны сахаров значительно хуже растворимы в воде, нежели сами сахара, так как молекулярный вес их возрос на 178 единиц, а число гидроксильных групп уменьшилось с 5 до 4. Озаны легче выделить, нежели сахара, причем даже

ТАБЛИЦА 9

Относительная сладость сахаров (сладость сахарозы принята за единицу)

Наименование	Сладость	
	для человека	для пчел
Моносахариды		
d-Фруктоза . . . . .	1,5	+
d-Глюкоза . . . . .	0,55	+
d-Манноза . . . . .	Сначала сладкая, затем горькая	—
d-Галактоза . . . . .	0,55	—
d-Арабиноза . . . . .	0,70	—
Дисахариды		
Сахароза (глюкоза, фруктоза) . . .	1	+
Мальтоза (2 глюкозы) . . . . .	0,3	+
α-Лактоза (глюкоза, галактоза) . .	0,2	—
Целлобиоза (2 глюкозы) . . . . .	Безвкусная	—
Генциобиоза (2 глюкозы) . . . . .	Горькая	—
Синтетические сладкие вещества		
Сахарин . . . . .	550	
4-Нитро-2-амино-1- <i>n</i> -пропоксибензол	4000	

сиропообразные сахара часто образуют кристаллические озаны. Озаны дисахаридов, содержащих большее число гидроксильных групп, заметно более растворимы, чем озаны моносахаридов.

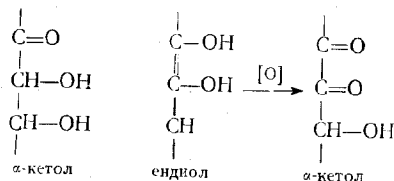
Некоторые дисахариды не образуют озанов. Проба, по которой судят, образуется или не образуется озон, сомнительна ввиду того, что в кипящем растворе фенилгидразина и уксусной кислоты глюкозидная связь может гидролизаться и может образоваться озон моносахарида, входящего в дисахарид, а не озон самого дисахариды. Если сахар обладает восстановительными свойствами, то он также может образовывать озон; поэтому перед получением озона неизвестного вещества необходимо произвести пробу на редуцирующую способность.

Ниже описаны три пробы, с помощью которых можно различить редуцирующие и нередуцирующие сахара; две из них — классические, третья — новая.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### 1. Проба с жидкостью Фелинга\*

Реактив готовят непосредственно перед применением, для чего смешивают равные объемы раствора Фелинга (I), содержащего сульфат меди, и раствора (II), содержащего винную кислоту и щелочь. Медь (II), присутствующая в виде синего комплексного иона, восстанавливается глюкозой в медь (I) и осаждается в виде красной закиси меди. Если бы начальной стадией реакции являлось окисление альдегидной группы альдозы в карбоксильную группу, то кетоза не восстанавливала бы жидкость Фелинга или, по крайней мере, должна была бы реагировать медленнее, чем альдоза. Однако из описываемого ниже сравнительного опыта следует, что это не так. Щелочной окисляющий реагент действует на активированную гидроксильную группу  $\alpha$ -кетоспиртовой группировки, общей для альдоз и гексоз, и реакция протекает, вероятно, через ендиол, образованию которого благоприятствует щелочь

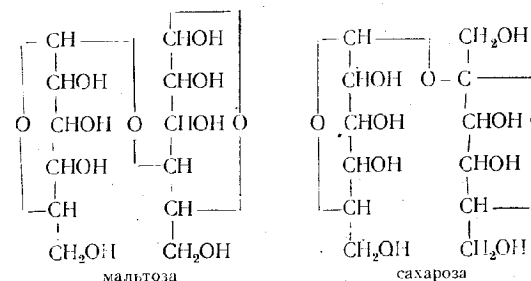
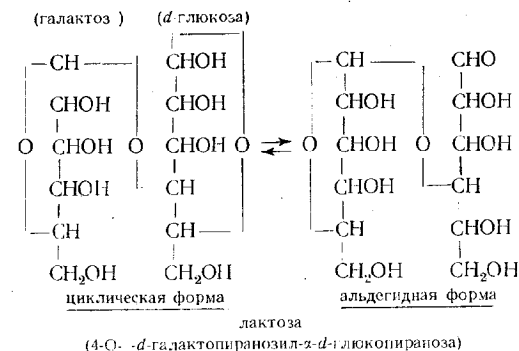


В результате образуется новая  $\alpha$ -кетонная группировка и таким образом происходит окисление всей углеродной цепи. 1 мл смеси растворов I и II жидкости Фелинга эквивалентен 5 мг глюкозы; это эмпирически установленное соотношение положено в основу количественного определения сахара. Проба Фелинга не специфична для редуцирующих сахаров, так как и обычные альдегиды восстанавливают реагент. Как следует из опыта, восстановление это протекает по иному механизму и с различной скоростью.

\* Указание преподавателю. Приготовление жидкости Фелинга. Раствор I: растворяют в воде 34,64 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и доводят объем до 500 мл.

Раствор II: растворяют 173 г виннокислого калия-натрия  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  (сегнетова соль) и 65 г  $\text{NaOH}$  в воде и доводят объем до 500 мл. Перед началом работы смешивают равные объемы растворов.

Рекомендуется испытать: 0,1 М растворы глюкозы, фруктозы, лактозы, мальтозы и *n*-масляного альдегида\*.



В пять пробирок (13×100 мм), пронумерованных водо- и термоустойчивой краской, вносят по 10 микрокапель 0,1 М испытуемого раствора. Готовят стакан горячей воды, в котором можно нагревать одновременно все пробирки. В небольшую колбу наливают отмеренные мензуркой 5 мл жидкости Фелинга (раствор I), моют мензурку, добавляют 5 мл раствора II и перемешивают до полного растворения осадка. Затем в каждую из пяти пробирок добавляют по 2 мл этого реагента, пробирки нагревают на водяной бане и наблюдают результат. Если через 5 мин. в пробирке с *n*-масляным альдегидом не происходит никаких изменений, добавляют каплю чистого альдегида и продолжают нагревание. Пробирки промывают водой и разбавленной кислотой. (Сохраняют маркировку пробирок.)

\* Указание преподавателю. В 100 мл воды растворяют следующие количества вещества: 1,98 г моногидрата *d*-глюкозы; 1,8 г фруктозы; 3,60 г моногидрата  $\alpha$ -лактозы; 3,60 г моногидрата мальтозы; 0,72 г *n*-масляного альдегида.

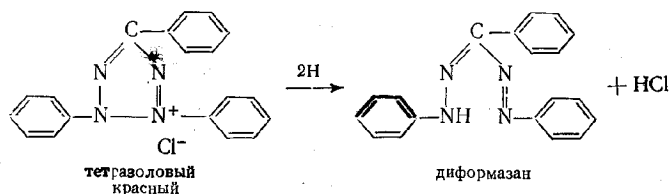
## 2. Проба с реактивом Толленса

Реактив Толленса представляет собой аммиачный раствор окиси серебра и едкого натра. Он восстанавливается альдегидами и кетонами, а также простыми альдегидами до металлического серебра, с образованием на стенках сосудов серебряного зеркала. Эта проба более чувствительна, чем проба с жидкостью Фелинга, и лучше отражает небольшие различия в реакционной способности веществ, но менее надежна для отличия редуцирующих и нередуцирующих сахаров.

В каждую из пяти меченых пробирок вливают по несколько миллилитров 10%-ного раствора NaOH и нагревают пробирки на водяной бане, чтобы они лучше отмылись. В это время готовят реактив Толленса: отмеряют в пробирку 2 мл 5%-ного раствора AgNO<sub>3</sub>, 1 мл 10%-ного раствора NaOH. К осажденной окиси серебра добавляют 0,5 мл разбавленного раствора аммиака (1 мл концентрированного раствора аммиака и 10 мл дистиллированной воды). Пробирку закрывают и встряхивают. Повторяют операцию до полного растворения осадка, избегая избытка аммиака, и разбавляют раствор до 10 мл. Пять пробирок опорожняют, ополаскивают их дистиллированной водой и в каждую вносят по одной микрокапле 0,1 М раствора глюкозы, фруктозы, лактозы, мальтозы и *n*-масляного альдегида, добавляют по 1 мл реактива Толленса и наблюдают реакционные смеси при комнатной температуре, оценивая реакционную способность испытуемого вещества не по цвету раствора, а по времени появления осадка металла. Через несколько минут пробирки помещают в водяную баню.

## 3. Проба с тетразоловым красным\*

Реактив (ТК) — почти бесцветное водорастворимое вещество, окисляющее альдозы и кетозы, а также другие  $\alpha$ -кетолы, и восстанавливающееся при этом в нерастворимый в воде яркий краситель — диформазан.



\* Указание преподавателю. Тетразоловый красный (2,3,5-трифенилтетразолийхлорид). Необходимо применять свежий раствор реагента. Остаток его подкисляют и выливают.

Эта высокочувствительная реакция на редуцирующие сахара позволяет отличать  $\alpha$ -кетолы и простые альдегиды более отчетливо, чем описанными выше способами. Одну микрокаплю каждого из пяти испытуемых 0,1 М растворов помещают в пронумерованные пробирки и в каждую из них добавляют по 1 мл 0,5%-ного водного раствора тетразолового красного и по одной капле 10%-ного раствора NaOH. Пробирки помещают в стакан с горячей водой и наблюдают порядок появления окраски.

Для определения чувствительности пробы выбирают наиболее реакционноспособное из пяти испытуемых веществ. Разбавляют 1 мл 0,1 М раствора выбранного вещества до 100 мл и проводят испытание с 0,2 мл этого раствора.

Установите, какова сравнительная реакционная способность пяти изученных веществ. Какой метод является наиболее надежным для распознавания редуцирующих и нередуцирующих сахаров и какой — для отличия  $\alpha$ -кетолы от простого альдегида?

## 4. Фенилозаны

Готовят 10 мл раствора фенилгидразина, как описано в гл. 14 (стр. 109), и помещают по 1 мл (1 мМ) реактива в четыре пронумерованные пробирки. Добавляют по 3,3 мл (0,3 мМ) 0,1 М растворов глюкозы, фруктозы, лактозы и мальтозы и нагревают пробирки 20 мин. в стакане с горячей водой. Пробирки периодически встряхивают для предупреждения пересыхания и отмечают время выделения озозонов. Если через 20 мин. продукт не выделяется, пробирки охлаждают и протирают стеклянной палочкой, чтобы вызвать кристаллизацию. (Неиспользованный реактив следует сохранить).

Полученные фенилозаны собирают и используют при идентификации неизвестных веществ. Так как озозоны плавятся с разложением, то прибор для определения температур плавления нагревают с постоянной скоростью (0,5° в 1 сек.).

## 5. Гидролиз дисахарида

Цель этого опыта заключается в определении оптимальных условий для гидролиза типичного дисахарида. Для этого в пять пронумерованных пробирок вносят по 1 мл 0,1 М раствора сахарозы (раствор 3,42 г тростникового сахара в 100 мл воды) и в пробирки под номерами 2—5 добавляют по 5 капель концентрированной соляной кислоты.

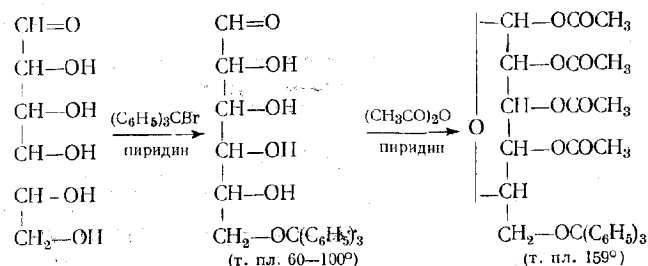
Пробирку 2 оставляют при комнатной температуре, а остальные нагревают на водяной бане: 2,5 мин. пробирку 3; 5 мин. пробирку 4; 15 мин. пробирки 1 и 5. Вынутые из бани пробирки охлаждают до комнатной температуры, и, если среда

кислая, нейтрализуют, добавляя 15 микрокапель 10%-ного раствора едкого натра. Растворы из этих пробирок последовательно переливают в маленькие пробирки, которые помечают тем же номером. Пустые пробирки промывают водой и ставят на место в штатив. Через 15 мин. аналогичным образом нейтрализуют раствор в пробирке 2 и переливают его в маленькую пробирку. Отмеряют одну микрокаплю каждого раствора в соответствующую пронумерованную пробирку, добавляют 1 мл раствора тетраэолового красного и каплю 10%-ного раствора NaOH. Затем пробирки нагревают 2 мин. в одной и той же бане и внимательно наблюдают за результатом.

Определяют визуально степень гидролиза в каждой из пробирок. Гидролиз может быть столь незначительным для какой-либо из проб, что им можно пренебречь. Если не удалось определить минимальное время для полного гидролиза, то перелейте растворы в нумерованные пробирки, обработайте каждый из них 1 мл раствора фенолгидразина и нагревайте 5 мин. Решите, исходя из достигнутых результатов, можно ли использовать гидролиз для изучения неизвестных веществ. Описанный метод применим также для гидролиза метилглюкозидов.

## 6. Трифенилметилацетаты

Озазоны непригодны для идентификации сахаров, так как один и тот же озазон может быть получен из разных сахаров; глюкоза, манноза и фруктоза дают один и тот же озазон. Иногда для этой цели пригодны пента-О-ацетил- и пента-О-бензоилпроизводные, но в некоторых случаях эти продукты являются смесями эпимерных  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм. Описываемое ниже производное получается почти исключительно в одной форме. Для его приготовления сначала обрабатывают сахар в безводном пиридине трифенилбромметаном (сокращенно называется тритилбромид). Этот реактив действует преимущественно на первичные спирты, и поэтому продуктом его реакции с глюкозой является 6-О-тритилглюкоза.



Это соединение представляет собой твердое вещество, которое кристаллизуется в виде сольвата, плавящегося при низкой температуре и в растянутом интервале температур. В то же время его тетра-О-ацетильное производное (мол. в. 590,60) представляет собой кристаллическое вещество с высокой температурой плавления (159°), очень удобное для характеристики и идентификации. Пиридин, применяемый при ацетилировании, является хорошим растворителем, поэтому 6-О-тритилглюкозу не выделяют, а ацетилируют в растворе. Тритиловые эфиры очень чувствительны к кислотному гидролизу, вследствие чего тетра-ацетат тритилглюкозы можно гидролизовать с хорошим выходом, причем получается 2,3,4,5-тетра-О-ацетилглюкоза.

Для получения производного помещают 10 мл 0,1 М раствора глюкозы в пробирку (25×150 мм), которую соединяют с водоструйным насосом и помещают в паровую баню, с которой сняты все кольца, за исключением самого большого. Пробирку располагают почти горизонтально так, чтобы вся она нагревалась. Вода выпаривается в течение нескольких минут и на дне пробирки остается сахарный сироп в виде стекловидной пленки. Для удаления следов влаги добавляют 2 мл бензола и выпаривают аналогичным образом. Добавляют 323 мг (1 мм) тритилбромид\* и 2 мл пиридина, нагревают 10 мин. на паровой бане, добавляют 1 мл уксусного ангидрида и снова нагревают 10 мин. Для гидролиза избытка ангидрида добавляют 15 мл воды и перемешивают, затем пробирку охлаждают и отделяют продукт. Пробирку быстро ополаскивают, не пытаясь полностью удалить оставшееся на стенках вещество; продукт переносят с фильтра в пробирку и добавляют столько метилового спирта, чтобы вещество растворилось в нем при температуре кипения. С помощью капиллярной пипетки горячий раствор переносят в колбу Эрленмейера для кристаллизации. Выход тетра-О-ацетил-6-О-тритил- $\beta$ -D-глюкопиранозид составляет 330 мг, т. пл. 158—159°.

## 7. Неизвестные вещества

В качестве неизвестных могут быть использованы 0,1 М растворы одного из следующих веществ:

<i>d</i> -Глюкоза	Мальтоза
<i>d</i> -Фруктоза	Сахароза
<i>d</i> -Галактоза	Метил- $\alpha$ , <i>d</i> -глюкозид
Лактоза	

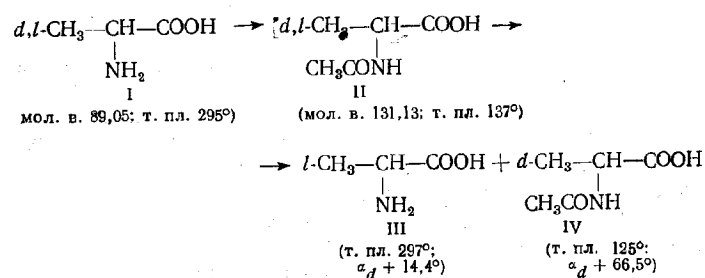
Метод идентификации вещества студент выбирает сам.

\* Получение трифенилбромметана (тритилбромид) описано в гл. 13 (стр. 106, проба 2).

## Глава 22

ЭНЗИМАТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ *d,l*-АЛАНИНА

Разделение *d,l*-аланина (I) производится действием ацилаз на N-ацетилпроизводное (II) в слабощелочном растворе. Этот фермент, содержащийся в свиных почках, катализирует быстрый гидролиз N-ацилпроизводных природных *l*-аминокислот и практически не действует на соответствующие *d*-изомеры, не встречающиеся в природе\*. N-ацетил-*d,l*-аланин (II) может быть, таким образом, превращен в смесь *l*-(+)-аланина (III) и N-ацетил-*d*-аланина (IV).

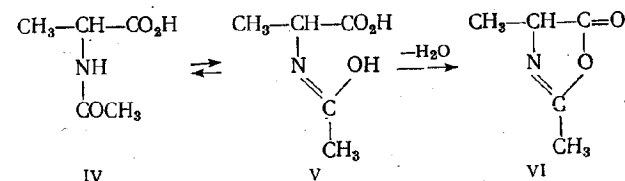


Смесь легко разделяется, так как свободная аминокислота (III) нерастворима в этиловом спирте, в то время как ее N-ацетилпроизводное (IV) легко растворимо в этом растворителе. Следует заметить, что в отличие от слабо левовращающего *d*-(-)-аланина ( $-14,4^\circ$ ) его ацетильное производное является сильно правовращающим.

Ацетилирование  $\alpha$ -аминокислоты представляет некоторые трудности, так как в жестких условиях N-ацетильное производное (IV) частично превращается через енол (V) в азлактон (VI)\*\*.

\* J. P. Greenstein and oth., J. Biol. Chem., 175, 969 (1948); 19 455 (1952).

\*\* Азлактон *d,l*-аланина существует только в виде не вполне очищенной жидкости.



Однако в тщательно контролируемых условиях концентрации, температуры и продолжительности реакции N-ацетилаланин можно легко получить с высоким выходом.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА

Получение N-ацетил-*d,l*-аланина

В пробирку (20×150 мм), снабженную термометром, помещают 2 г *d,l*-аланина и 5 мл уксусной кислоты. Пробирку закрепляют в вертикальном положении и нагревают на пламени горелки до температуры немного выше 100°, затем горелку удаляют. Взвесь перемешивают и постепенно охлаждают; когда температура снизится до 100°, добавляют 3 мл уксусного ангидрида и замечают время. Через 1 мин., в течение которой температура падает до 95°, а затем повышается до 103° (ацетилирование — процесс экзотермический) и снова начинает снижаться, пробирку охлаждают водопроводной водой до 50—60° и раствор выливают в круглодонную колбу емкостью 200 мл. Отмеривают 40 мл дистиллированной воды\*, часть ее используют для промывания пробирки, затем промывные воды и остаток воды сливают в колбу с продуктом. Опускают кипяточный камешек, колбу помещают в водяную баню, присоединяют к водоструйному насосу и отгоняют большую часть воды и кислоты, пока не остается густой сироп (на это расходуется примерно 10 мин.). Пробку и стенки колбы ополаскивают 10 мл ацетона, добавляют 10 мл бензола и снова выпаривают в вакууме, отгоняя растворитель возможно полнее. Остаток воды отгоняют с бензолом в виде азеотропной смеси. В этот момент продукт должен частично превратиться в белое твердое вещество. Добавляют 10 мл бензола и повторяют отгонку (пары бензола горючи, поэтому отгонку ведут с отсасыванием). Если продукт собирается на стенках в виде твердой или полутвердой корки, добавляют 50—75 мл ацетона и нагревают на водяной бане до его растворения, затем раствор переливают в колбу Эрленмейера объемом 250 мл, бросают кипяточный камешек

\* Водопроводная вода содержит ионы тяжелых металлов, дезактивирующие фермент.

и упаривают до объема 20—25 мл, охлаждают льдом и, протирая стенки стеклянной палочкой, добиваются максимального отделения ацетил-*d,l*-аланина в виде мелкокристаллического белого порошка.

Следует заметить, что вещество склонно оставаться в пересыщенном растворе даже в том случае, когда количество растворителя составляет только треть объема, требующегося для его растворения.

Продукт собирают, промывают и сушат; выход 2 г; т. пл. 134—136°. Весь процесс занимает 30—40 мин.

### ЭНЗИМАТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ АЦЕТИЛ-*D,L*-АЛАНИНА

Ацетил-*d,l*-аланин помещают в пробирку (20×150 мм), добавляют 10 мл 1,5 н. раствора аммиака\*, проверяют pH раствора и приливают разбавленный аммиак (1—3 мл) до слабощелочной реакции (pH 8). Затем добавляют 100 мг порошкообразной продажной ацилазы или 2 мл свежего раствора ацилазы\*\*, перемешивают стеклянной палочкой и обмывают палочку дистиллированной водой. Пробирку доливают до половины объема, закупоривают и оставляют на ночь при комнатной температуре или на 4 часа при 37°.

Простой термостат, вмещающий 15 пробирок, можно изготовить из литрового стакана, наполненного водой, нагретой до 37°; температура поддерживается с помощью инфракрасной сушильной лампы на 250 вт, свет которой горизонтально падает на стакан с расстояния, приблизительно равного 40 см. С обеих сторон на более близком расстоянии можно поставить еще два таких же стакана.

По истечении этого времени к раствору добавляют 3 мл уксусной кислоты для дезактивации (денатурации) фермента и, если среда раствора не соответствует pH 5, добавляют еще кислоты. Мутный раствор переливают в колбу Эрленмейера емкостью 125 мл, добавляют 100 мг обесцвечивающего угля

\* Разбавляют 2 мл концентрированного аммиака 20 мл воды.

\*\* Раствор готовят в тот день недели, когда на бойне имеются свежие свиные почки. С двух почек (около 150 г) срезают жир, разрезают почки на мелкие куски, затем или (а) растирают с песком и суспендируют в 300 мл дистиллированной воды, или (б) перемешивают 2 мин. в смесителе с 300 мл воды. Смесь, полученную любым из этих способов, центрифугируют на холоду до получения прозрачного раствора. Раствор осторожно декантируют в целлюлозный мешочек (длина 45 см, диаметр 2,5 см), завязывают его, помещают в ванну с проточной водой и оставляют на ночь. В процессе диализа удаляются растворимые компоненты почек, мешающие выделению аминокислоты; окрашенные примеси удаляются в ходе разделения *d,l*-аминокислоты и не мешают работе. Раствор фермента снова центрифугируют и сохраняют при 5°; объем составляет примерно 150 мл.

(слой в 0,5 см в пробирке размером 13×100 мм). Для коагуляции белка колбу быстро нагревают, вращая над пламенем горелки. Затем белок отфильтровывают, раствор переносят в круглодонную колбу емкостью 200 мл, добавляют 25 мл бензола и кипячительный камешек и для возможно более полного удаления воды и уксусной кислоты упаривают в вакууме на водяной бане. Для удаления следов растворителей добавляют 15 мл бензола и снова выпаривают.

Смесь *l*-аланина и ацетил-*d*-аланина остается в виде белой массы на стенках колбы. В колбу добавляют 15 мл 95%-ного спирта, смесь нагревают на паровой бане и нерастворившийся продукт снимают шпателем. В течение нескольких минут раствор тщательно охлаждают льдом, неочищенный *l*-аланин отфильтровывают с отсасыванием и промывают спиртом. Спиртовой маточный раствор сохраняют\*. Для извлечения *l*-аланина, оставшегося на стенках колбы, в нее вливают 2 мл воды и нагревают на водяной бане до растворения твердого вещества. С помощью пипетки раствор переносят в колбу Эрленмейера на 25 мл, промывают первую колбу еще 2 мл воды и сливают промывную воду в ту же колбу. Добавляют ранее отделенные кристаллы *l*-аланина и растворяют их при нагревании. Раствор фильтруют в колбу Эрленмейера на 50 мл, промывают колбу, в которой был аланин, и воронку последовательно 1 мл воды и 5 мл теплого 95%-ного этилового спирта. К фильтрату, нагреваемому на водяной бане, постепенно добавляют 95%-ный спирт (10—15 мл) до выделения кристаллов *l*-аланина и оставляют его для завершения кристаллизации. Продукт собирают и промывают спиртом. Выход бесцветных игл *l*-аланина колеблется от 0,4 до 0,56 г; угол вращения\*\* равен от +13,7 до +14,4° (в 1 н. соляной кислоте).

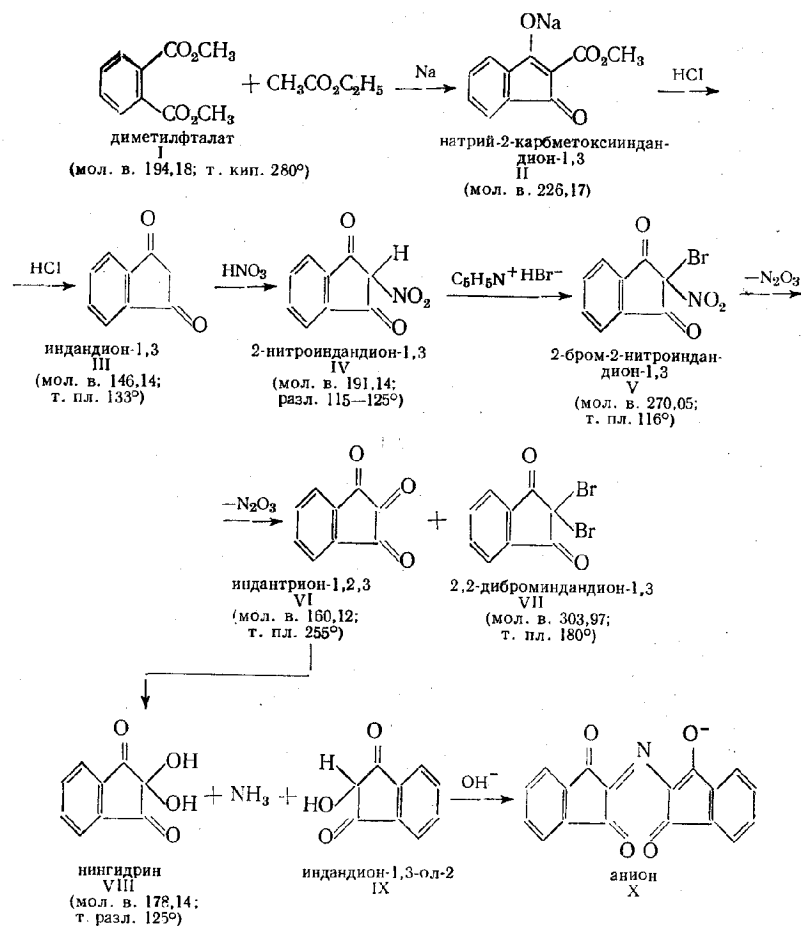
\* В случае низкого выхода *l*-аланина имеет смысл выпарить маточный раствор. Если из остатка выделяется легко затвердевающий и легко кристаллизующийся из ацетона ацетил *d,l*-аланин (т. пл. 130° или выше), то, очевидно, работа велась с недостаточно активной ацилазой или взято ее было слишком мало. Ацетил-*d*-аланин растворяется значительно лучше *d*-аланина и кристаллизуется медленнее.

\*\* Определение оптической активности производится в студенческой лаборатории с помощью карманного поляриметра Цейса, для которого не требуется ни монохроматического света, ни светофильтров. С конструкцией простого и дешевого поляриметра можно ознакомиться в работе W. H. R. Shaw, J. Chem. Ed., 32, 10 (1955).



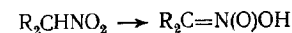
## Глава 23

## НИНГИДРИН



Нингидрин (VIII), широко применяемый для идентификации аминокислот хроматографией на бумаге (гл. 24, стр. 161), может быть получен в результате шестистадийного синтеза. Конденсируют диметилфталат (I) с этилацетатом в присутствии металлического натрия; в ходе реакции происходит переэтерификация и образуется главным образом окрашенный в желтый цвет метиловый эфир — натрий-2-карбоксиндандион-1,3 (II). Диметилфталат предпочитают диэтил- и дибутилфталату, так как низший гомолог более реакционноспособен и несколько дешевле высших гомологов. Одновременно с описанной выше реакцией идет конденсация этилацетата в этилацетоацетат  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , снижающая выход основного продукта (II).

В следующей стадии енолят II нагревают с разбавленной соляной кислотой; образующийся вначале свободный енол  $\beta$ -кетозефира подвергается медленному гидролизу, декарбоксилированию и образуется индандион-1,3 (III), в котором преобладает в основном енольная форма. Это вещество весьма реакционноспособно и вследствие наличия метиленовой группы, сильно активированной двумя кетогруппами, склонно к альдольной конденсации с карбонильной группой второй молекулы диона. Нитрование вещества (III) в строго контролируемых условиях приводит к 2-нитроиндандиону-1,3 (IV). Это желтое вещество сильноокислого характера, существующее, по-видимому, в ацинитроформе



С аминами оно образует малорастворимые соли и было предложено для их идентификации.

При бромировании 2-нитроиндандиона-1,3 в водном растворе получается бесцветный 2-бром-2-нитроиндандион-1,3 (V), который при нагревании в нитробензоле при 175° легко разлагается с выделением  $\text{N}_2\text{O}_3$  и образованием эквивалентных количеств индантриона-1,2,3 (VI) и 2,2-диброминдандиона-1,3. Индантрион-1,2,3 — красное кристаллическое вещество; при кристаллизации из воды образуется бесцветный 2-гидрат, так называемый нингидрин (VIII). Реакция нингидрина с аминокислотами типа  $\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$  состоит в частичном восстановлении нингидрина до индадион-1,3-ола-2 (IX) и превращении аминокислоты в  $\text{R}-\text{CHO}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ . В результате конденсации нингидрина и продукта его восстановления (IX) с аммиаком появляется синее или пурпурное окрашивание.

Разложение аминокислот происходит, очевидно, через промежуточный продукт конденсации аминокислоты с нингидрином.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

## 1. Натрий-2-карбметоксииндандион-1,3 (II)

Эфирная конденсация протекает неудовлетворительно при применении металлического натрия в виде кусков; поэтому прежде всего надо получить тонко измельченный металлический натрий, т. е. смесь частичек и гранул, размер которых не превышает размера мелкой дроби. При получении измельченного натрия необходимо соблюдать особую предосторожность. Для этой цели кончиком ножа или пинцетом вынимают кусок натрия из банки, где он хранится под слоем керосина, отжимают свернутым сухим полотенцем для удаления керосина (фильтровальная бумага менее эффективна) и с помощью ножа и пинцета, не касаясь натрия пальцами, нарезают его маленькими ломтиками общим весом 2 г (это количество в 1,4 раза больше теоретического). Кусочки натрия переносят в пробирку размером 20×150 мм и заливают 5 мл ксилола, вставляют на пробке небольшую отводную трубку и закрепляют пробирку в вертикальном положении на высоте, удобной для нагревания на небольшом пламени горелки. Осторожно нагревают, пока ксилол не начнет кипеть (т. кип. 140°). Пламя убирают, когда ксилол начнет конденсироваться на стенках пробирки на высоте 2,5 см над уровнем жидкости. В это время натрий находится в расплавленном состоянии (т. пл. 97°), хотя его кусочки сохраняют свою первоначальную форму. Пробирку закрывают, и пока натрий еще расплавлен, содержимое интенсивно встряхивают. Эту операцию можно провести успешно и безопасно, применяя защитную пробирку. На дно пробирки кладут кусок ваты, а на верхний край натягивают резиновую трубку (рис. 38), которая должна выступать на 6 см выше края пробирки\*.

Резиновая трубка на защитной пробирке находится сначала в отогнутом состоянии (рис. 38,а), затем в защитную пробирку вставляют пробирку с разогретым ксилолом и натрием, а резиновую трубку возвращают в первоначальное положение (рис. 38,б), далее трубку перегибают, как показано на рис. 38,в. Плотнo зажав пробирку в руке и прижав большим пальцем верх внутренней пробирки, весь прибор энергично встряхивают снизу вверх. Это приводит к образованию больших гранул натрия. Последующее встряхивание проводят осмoтpи-

но, каждый раз проверяя степень измельчения частичек натрия, пока после 5—6 встряхиваний натрий не будет измельчен на куски и гранулы нужных размеров. Дальнейшее встряхивание может повести к слипанию и укрупнению частиц. Затем с за-

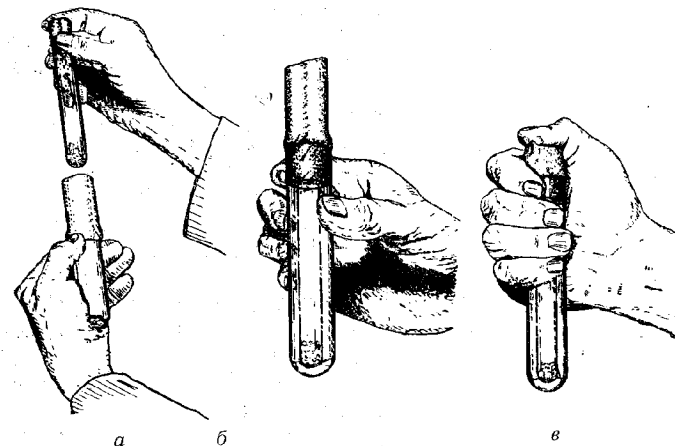


Рис. 38. Приготовление тонко измельченного металлического натрия.

щитной пробирки снимают резиновую трубку; внутреннюю пробирку вынимают и по охлаждению сливают почти весь ксилол в специально предназначенную склянку.

Пока смесь натрия в ксилоле охлаждается, в колбе Эрленмейера на 50 мл готовят смесь 10 мл диметилфталата и 20 мл этилацетата. Вливают 3 мл приготовленной эфирной смеси в пробирку, содержащую измельченный натрий. Полученную взвесь переносят в сухую круглодонную колбу на 100 мл, пробирку ополаскивают еще 3 мл эфирной смеси и добавляют 5 капель 95%-ного этилового спирта. Колбу соединяют с обратным холодильником. Для отвода воды, конденсирующейся на внешней поверхности холодильника и попадающей обычно на пробку и горло колбы, применяют защитную насадку из неопрена (рис. 39). Реакционную смесь нагревают 10 мин. на паровой бане\*, после чего через верх холодильника добавляют остаток эфирной смеси и продолжают нагревание в общей сложности 3—4 часа либо непрерывно, либо с перерывами в течение нескольких дней. Желтый енолят натрия (II) обычно

\* Добавление спирта способствует началу реакции, и максимальный эффект получается только при наличии небольшого количества эфирной смеси.

\* Указание преподавателю. Для обслуживания группы студентов следует предусмотреть несколько мест для работы с металлическим натрием, оборудованных следующими предметами: нож, пинцет, штатив с зажимом, горелка, сухое полотенце, склянки с металлическим натрием и ксилолом, склянка для остатков ксилола и металлического натрия, пипетка на 5 мл для набора ксилола.

начинает выделяться приблизительно через 1 час, затем реакционная смесь постепенно густеет, и может образоваться сплошная твердая масса. Даже если для нагревания смеси в первый день остается только несколько минут, нагревание все же имеет смысл, так как за последующие 1—2 дня стояния при комнатной температуре успеет прореагировать основная масса.

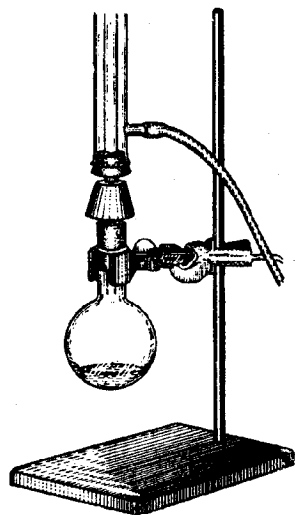


Рис. 39. Холодильник с неопреновой насадкой для предохранения пробки.

В случае периодического нагревания в верхнее отверстие холодильника вставляют пробку с хлоркальциевой трубкой или кусок гигроскопической ваты.

По окончании реакции желтый осадок измельчают шпателем, разбавляют небольшим количеством этилацетата и переносят на воронку Бюхнера. Чтобы по возможности более полно отделить окрашенный маточный раствор, после удаления главной его части прекращают отсасывание, приливают такое количество этилацетата, чтобы он покрывал весь осадок, смесь растирают шпателем до образования однородной массы и продолжают отсасывать. Осадок тщательно отжимают и, вынув из воронки, сушат в тонком слое до постоянного веса. Выход колеблется от 5 до 10 г, причем чаще всего он приближается к 5 г. Колебания в выходе зависят

очевидно, от степени измельчения металлического натрия\*. Однако и 5 г продукта достаточно для продолжения синтеза. Пока препарат сушится, производят следующие испытания. Растворяют 10 мг полученного вещества в воде, добавляют каплю уксусной кислоты ( $pK_a$  4,8) и затем каплю соляной кислоты. Будет ли  $pK_a$  свободного енола больше или меньше 4,8?

## 2. Индандион-1,3 (III)

В колбу Эрленмейера емкостью 250 мл помещают 7 г тонко измельченного вещества II. В другую колбу наливают 100 мл воды, добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты, нагревают до 80° и нагретый раствор выливают в первую колбу.

\* На производстве продолжительность реакции может быть сокращена и выход продукта существенно повышен при применении весьма реакционноспособного коллоидного натрия.

В течение 5—6 мин. температуру поддерживают около 70°. Соль превращается в свободный желтый енол, который в свою очередь превращается в индандион-1,3 (III), выпадающий в виде почти бесцветного твердого вещества, и выделяется двуокись углерода. Смесь охлаждают до 15—20°, продукт собирают на маленьком фильтре и промывают водой, подкисленной небольшим количеством соляной кислоты. Для более быстрого высушивания продукт сильно отжимают шпателем на фильтре до полного прекращения отделения фильтрата: сырой продукт (5—5,6 г) раскладывают на фильтровальной бумаге, размельчают и сушат до постоянного веса, периодически перемешивая препарат; взвешивание проводят через 1, 1,5 и 2 часа. Выход 4,1 г. Неочищенный твердый продукт светло-кремового цвета, плавится при 131—132°. При перекристаллизации из бензола выделяются длинные тонкие иглы, т. пл. 132—133°.

## 3. 2-Нитроиндандион-1,3 (IV)

Неочищенный индандион-1,3 после высушивания может быть непосредственно подвергнут нитрованию смесью дымящей азотной и уксусной кислот. Для нитрования 1 г препарата при температуре не выше 40° требуется 1 мл дымящей азотной кислоты и 4 мл уксусной кислоты.

В колбу Эрленмейера емкостью 125 мл помещают 3,5 г индандиона-1,3 и добавляют 14 мл уксусной кислоты; одновременно готовят баню со льдом. В колбу вставляют термометр и к полученной взвеси при 25° добавляют 3,5 мл дымящей азотной кислоты\*. Обычно температура быстро повышается, поэтому колбу кратковременно охлаждают, стараясь, чтобы температура не превысила 40°, но и не очень понижалась.

Вскоре начинает выпадать желтое нитросоединение, и через 5 мин. температура начинает снижаться. Еще через 5 мин. смесь можно охладить. Продукт собирают, промывают небольшим количеством эфира (для удаления уксусной кислоты) и сушат.

Другой несколько видоизмененный метод заключается в том, что к смеси 15 мл уксусной кислоты и 10 мл уксусного ангидрида медленно добавляют при охлаждении 5 мл концентрированной азотной кислоты. Температуру доводят до 35° и раствор выливают в колбу Эрленмейера на 125 мл, содержащую 3,5 г индандиона-1,3. Колбу осторожно нагревают до 35°, после чего температуру поднимают в течение 4—5 мин. до 40° и поддерживают на этом уровне. Вскоре выпадает желтое нитросоединение и через 5 мин. охлаждение можно прекратить. Еще через 5 мин. смесь охлаждают, продукт собирают и промывают эфиром (выход 3,1 г).

\* Кислоту (уд. в. 1,48; 90%  $HNO_3$ ) набирают либо из свежееоткрытой склянки (описание пипетки см. стр. 94), либо из склянки, которую после каждого употребления парафинируют.

Используют 100 мг полученного нитроиндандиона для проведения ряда испытаний. Готовят раствор 100 мг препарата в 10 мл воды. Для каждой пробы отбирают по 1 мл раствора и прибавляют к нему:

- а) 0,5 мл концентрированной соляной кислоты;
- б) 1 мл 1%-ного раствора солянокислого анилина (оставляют стоять, (соль плавится при 209°);
- в) 5 мл воды и затем 1 мл 1%-ного раствора солянокислого анилина (охлаждают и растирают палочкой);
- д) 1 каплю 20%-ного раствора сульфата меди (I) (растирают).

#### 4. 2-Бром-2-нитроиндандион-1,3 (V)

Колбу Эрленмейера на 50 мл, содержащую 5 г пербромид пиридинийбромид и 25 мл уксусной кислоты, опускают в водяную баню и нагревают. В это же время в стакане на 250 мл растворяют при перемешивании 3 г нитроиндандиона в 50 мл воды. Как только весь пербромид растворится, вынимают горячую колбу и приливают раствор к перемешиваемому водному раствору нитроиндандиона. Раствор обесцвечивается и сразу же выпадает бромнитроиндандион в виде белого осадка. Продукт собирают, отжимают на фильтре шпателем, хорошо отсасывают, затем растворяют в эфире, добавляют 3—4 г безводного сульфата натрия, перемешивают в течение 1—2 мин., фильтруют и фильтрат упаривают досуха с отсасыванием. Твердый остаток, извлеченный из колбы, годен для следующей стадии синтеза, выход 3,1 г. Весь процесс занимает 30—40 мин.

Вещество хорошо кристаллизуется из смеси бензола с лигроном (1:1), оно неустойчиво в гидроксилсодержащих растворителях и разлагается водой с выделением НОВг, что свидетельствует о присутствии положительно заряженного брома.

#### 5. Индантрион-1,2,3 (VI)

В пробирке размером 20×50 мм, снабженной термометром и отводной трубкой (рис. 40), нагревают на го-

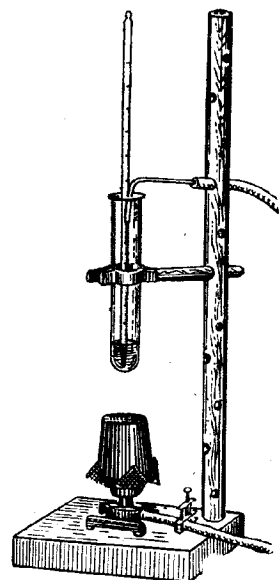


Рис. 40. Прибор для получения индантриона-1,2,3.

релке до 170° смесь бромнитроиндандиона и 4 мл нитробензола (т. кип. 210°). При этом выделяются окислы азота и раствор окрашивается в зеленый цвет. Периодическим нагреванием эту температуру поддерживают 3 мин., затем вынимают термометр и оставляют раствор, чтобы он охладился. Выпадают красные иглы индантриона. Как только кристаллизация при комнатной температуре закончится, смесь охлаждают на ледяной бане; при этом выделяется небольшое количество белого гидрата; кристаллы собирают на воронке Хирша и для удаления нитробензола промывают эфиром (трион и его гидрат нерастворимы в эфире), фильтрат сохраняют. Выход кристаллического продукта 0,7 г.

Если из нитробензольно-эфирного маточного раствора при нагревании на паровой бане удалить эфир и оставшийся раствор оставить на несколько часов, то выпадают кристаллы 2,2-диброминдандиона-1,3 (VII).

Перегонкой с паром из маточного раствора можно выделить 0,6 г этого вещества.

#### 6. Нингидрин (VIII)

В колбе на 10 мл, содержащей 2 мл воды, нагревают до растворения 0,7 г индантриона-1,2,3, при этом окраска исчезает; добавляют 2 мл конц. соляной кислоты и колбу помещают в небольшой стакан с ледяной водой до кристаллизации. Гидрат, кристаллизующийся в виде бесцветных призм, отделяют, промывают небольшим количеством разбавленной (1:1) соляной кислоты и сушат; выход 0,5 г.

Для испытания нингидрина готовят раствор 30 мг нингидрина в 3 мл воды и разливают его в 3 пробирки (13×100 мм). В каждую из пробирок добавляют по 1 мл 1%-ных растворов глицина, *d,l*-аланина и *d,l*-аспарагиновой кислоты. Растворы нагревают 5 мин. на водяной бане и отмечают различия во времени появления окраски. Разбавляют 1 мл раствора глицина до 100 мл, отмечают оттенок и интенсивность окраски и проверяют действие соляной кислоты и щелочи на отдельные порции раствора. Действие нингидрина на белки может быть продемонстрировано добавлением нескольких капель раствора нингидрина в свежескрытое куриное яйцо.

## Глава 24

## ХРОМАТОГРАФИЯ АМИНОКИСЛОТ НА БУМАГЕ

Обычная фильтровальная бумага состоит из волокон целлюлозы, содержащей 22% адсорбированной воды, удерживаемой силами водородных связей (примерно две молекулы воды на звено  $C_6H_{10}O_5$ ). Если в слегка наклоненную пробирку, содер-

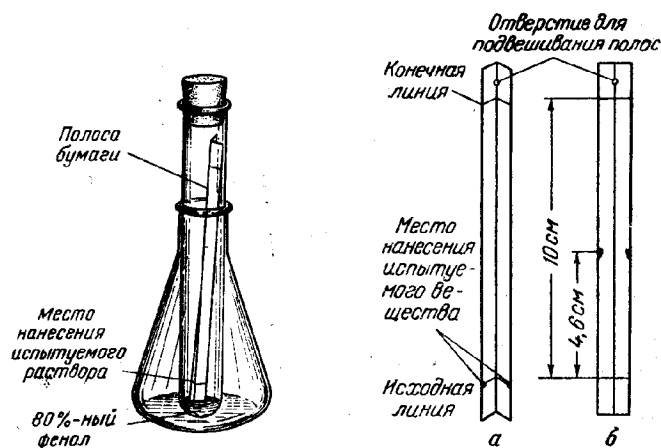


Рис. 41. Прибор для получения хроматограммы на бумаге.

жащую фенол (частично смешивается с водой), опустить согнутую по длине полоску бумаги (рис. 41), конец которой будет погружен в фенол, то последний будет подниматься по бумаге, существенно не влияя на распределение адсорбционной воды. В распределительной хроматографии на бумаге адсорбированная вода является стационарной фазой, а органический растворитель — подвижной фазой.

Для проведения исследования проводят на полосе бумаги две линии, исходную снизу и конечную сверху. Смачивают бумагу по месту исходной линии незначительным количеством

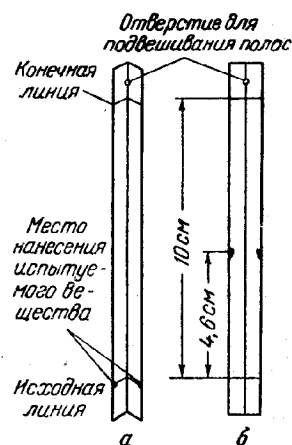


Рис. 42. Складывание и разметка полосы фильтровальной бумаги.

раствора смеси аминокислот (рис. 42,а) и помещают полоску в пробирку с фенолом. По мере подъема фенола по бумаге аминокислоты претерпевают множество распределений между подвижной (липидной) и стационарной (водной) фазами. Липидофильные аминокислоты продвигаются почти так же быстро, как органический растворитель, в то время как гидрофильные аминокислоты задерживаются адсорбированной влагой и продвигаются очень медленно. Когда легко различимый фронт растворителя достигает верхней линии, находящейся на расстоянии 10 см от нижней линии (рис. 42,б), хроматографирование заканчивают. Бумагу вынимают и подвешивают на крючок. Растворы аминокислот бесцветны, поэтому на бумаге нет никаких видимых признаков распределения до тех пор, пока она не будет опрыснута раствором нингидрина. В результате окислительно-восстановительной реакции между нингидрином и аминокислотой (см. гл. 23, стр. 152) получается пигмент, который проявляется на бумаге в виде маленького пятна (см. рис. 42,б). Отмечают положение высшей точки пятна и линейкой измеряют расстояние до него от исходной линии. Скорость потока или величина  $R_f$  для каждой аминокислоты определяется отношением расстояния, на которое продвинулась аминокислота, к расстоянию, пройденному растворителем. В приводимом примере значение  $R_f$  равно 4,6/10, или 0,46. Аминокислоты с первичной  $\alpha$ -аминогруппой дают окраску от розовой до пурпурной; аминокислоты со вторичной аминогруппой, например пролин и оксипролин, дают желтую окраску.

Значения  $R_f$  для данного вещества меняются в зависимости от растворителя и качества фильтровальной бумаги. В табл. 10 приведены величины  $R_f$ , определенные описываемым методом. В ряду глицин, аланин, валин и лейцин значения  $R_f$  возрастают с увеличением молекулярного веса. причем, чем больше алкильная группа, тем больше скорость продвижения аминокислоты приближается к скорости движения органического растворителя. На графике (рис. 43) приведены значения для трех более редких аминокислот с неразветвленной цепью, являющихся высшими  $n$ -алкильными гомологами аланина. Значения  $R_f$  для пяти аминокислот ложатся на правильную кривую, что указывает если не на прямую пропорциональность, то, во всяком случае, на существование определенной закономерности между значениями  $R_f$  и молекулярным весом. Структура радикала оказывает меньшее, но все же заметное влияние; так, соединения с изоструктурой — валин и лейцин, являющиеся несколькими более гидрофильными соединениями, чем  $n$ -изомеры, имеют меньшее значение  $R_f$ .

Степени гидрофильности или липидофильности определенной

аминокислоты выражается величиной молекулярного потока ( $M_f$ ), вычисляемой по формуле:

$$M_f = \frac{\text{Мол. в.}}{100 R_f}$$

Сопоставление значений пятой графы табл. 10 показывает, что для близких по структуре соединений эти значения  $M_f$  зависят от характера аминокислоты. Так, для семи кислот с нормальной и разветвленной цепью углеродных атомов (см. рис. 43) среднее значение  $M_f$  равно 1,6.

То обстоятельство, что значения  $M_f$  для метионина (1,9) и фенилаланина (2,0) несколько выше средней величины, озна-

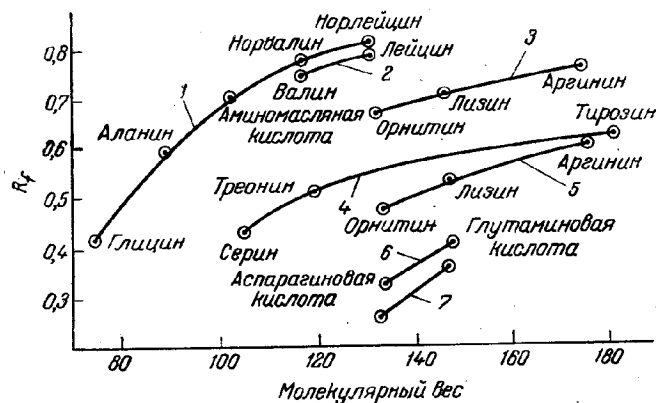


Рис. 43. Зависимость скорости перемещения аминокислот по бумаге ( $R_f$ ) от их молекулярного веса:

1—н-алкилсоединения; 2—изоалкилсоединения; 3—свободные основания; 4—оксисоединения; 5—катионы; 6—кислоты; 7—анионы.

чает, что атом серы и фенильная группа делают эти вещества несколько более гидрофильными, чем соответствующие алкильные кислоты. Пролин, являющийся вторичным циклическим амином, имеет в отличие от остальных кислот самое низкое значение  $M_f$  (1,4). По невыясненным причинам цистин обладает аномальной растворимостью и величиной  $M_f$ . Казалось бы, что высокий молекулярный вес цистина должен компенсироваться наличием в нем двух биполярных гидрофильных группировок, однако значение  $R_f$  для цистина весьма невелико, а растворимость в воде (при 25°) составляет всего 0,112 г/л в отличие от 24,3 г/л для лейцина.

Введение полярных групп в боковые цепи алкильных аминокислот (среднее  $M_f=1,6$ ) приводит к существенному изменению гидрофильности. Например, значение  $M_f$  при введении

ТАБЛИЦА 10

Значения  $R_f$  для аминокислот

Наименование кислоты	Формулы	$R_f$	Мол. в.	$M_f = \frac{\text{Мол. в.}}{100 R_f}$	Выход*, мг/100 мг		
					из воды	из шельки	из желатина
Цистин	$[\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{S}-]_2$	0,16	240,3	15	18,0	—	0,1
Глицин	$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,42	75,07	1,8	4,1	42,3	25,5
Аланин	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,59	89,09	1,5	2,8	24,5	8,7
Валин	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,75	117,15	1,6	5,5	3,2	2,5
Лейцин	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,79	131,17	1,7	11,2	0,8	4,6
Метионин	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,77	149,21	1,9	0,7	—	1,0
Фенилаланин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,82	165,19	2,0	2,4	—	2,2
Пролин	$\text{HNC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{COOH}$	0,85	115,13	1,4	4,3	1,5	18,0
Орнитин	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,67	132,16	2,0	—	—	—
Лизин	$\text{H}_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,47	133,17	2,8	—	—	—
Катион	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,71	146,19	2,1	1,9	0,4	4,1
Катион	$\text{H}_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,53	147,20	2,8	—	—	—
Аргинин	$\text{H}_2\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,76	174,20	2,3	8,9	1,1	8,0
Катион	$\text{H}_2\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,60	175,21	2,9	—	—	—
Серин	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,43	105,09	2,4	10,6	12,6	0,4
Треонин	$\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,51	119,12	2,3	8,5	1,5	1,9
Тирозин	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,62	181,19	2,9	2,2	10,6	0,4
Аспарагиновая кислота	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,32	133,10	4,2	3,9	—	6,7
Анион	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$	0,25	132,09	5,3	—	—	—
Глутаминовая кислота	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,40	147,13	3,7	13,1	—	11,5
Анион	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$	0,35	146,12	4,0	—	—	—

\* Приблизительные значения.

группы основного характера равно 2,1; гидроксильной группы — 2,5; карбоксильной группы — 4,0. Из сопоставления кривых, приведенных на рис. 43, видно, что они сходны по виду, но смещены в сторону низких значений  $R_f$ . Для дипептидов среднее значение  $M_f$  равно 2,6 (рис. 44). Это свидетельствует о том, что липофильность пептидной связи является промежуточной между липофильностью гидроксильной и карбоксильной групп. В случае хроматографирования монохлоргидратов орнитина, лизина и глутаминовой кислоты, ионные группы которых способствуют лучшему переходу в стационарную водную фазу, значения  $R_f$  в каждом из трех случаев на 0,2 ниже, чем

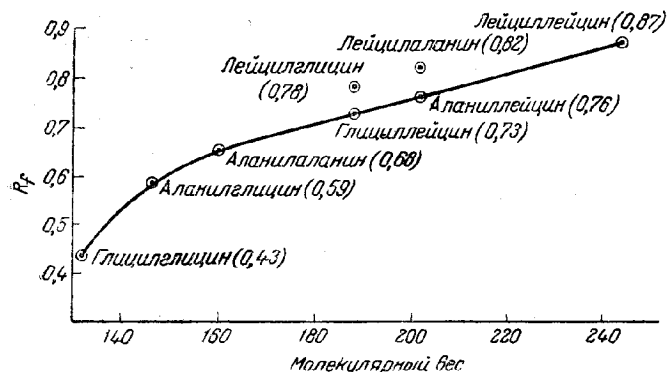


Рис. 44. Зависимость скорости перемещения дипептидов по бумаге ( $R_f$ ) от их молекулярного веса (среднее  $M_f=2,6$ ).

для соответствующих свободных оснований. Значения  $R_f$  как перхлората, так и хлоргидрата лизина идентичны, из чего можно заключить, что величина  $R_f$  лизина определяется только его катионом. Меньшее значение гидрофильности наблюдается для аспарагиновой и глутаминовой кислот. Изменения гидрофильности иногда могут быть использованы для идентификации неизвестных веществ. Такой пример приводится ниже в практической работе.

Разделы 1—3 посвящены общим приемам работы, в разделе 4 перечисляется пять типов хроматограмм, которые должны быть получены на известных кислотах и их смесях. Работу следует распределить так, чтобы успеть закончить ее к исходу дня и одновременно провести гидролиз белка. Во время гидролиза, требующего кипячения в течение 1 часа, проводят характерные испытания, указанные в разделах 5—8. Гидролизат обрабатывают в тот же день и хроматографируют в течение ночи

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### 1. Техника хроматографии

Отрезанную от катушки с фильтровальной бумагой\* полосу бумаги длиной 13 см и шириной 1,3 см сгибают и размечают так, как это показано на рис. 42,а. Все операции проводят, не дотрагиваясь пальцами до рабочей поверхности бумаги, так как контакт с белками кожи может привести к появлению пятен, не связанных с составом испытуемой смеси. Для осуществления такой предосторожности отрезают полосу бумаги на 4 см длиннее, чем требуется для опыта (по 2 см с каждого конца). К этим участкам можно прикасаться руками, а после окончания всех подготовительных операций их отрезают. Такая полоса показана на рис. 45. На нее наносят исходную (а) и конечную (б) линии хроматограммы, находящиеся на расстоянии 10 см друг от друга, а также участки, к которым можно прикасаться (а и г); сверху делают отверстие для подвешивания полосы во время проявления хроматограммы, а внизу отмечают № опыта.

Прибор, изображенный на рис. 46, предохраняет бумагу от загрязнений и приспособлен для отмеривания полос нужной длины. Держась за конец ленты, вытягивают кусок бумаги длиной 10 см или 25 см; его размечают карандашом по точкам а, б, в, г (или, для 25 см ленты по а, б, д, е); в центре между точками а и б кончиком остро отточенного карандаша прокалывают отверстие и отрезают ленту точно под прямым углом на 2 см выше точки а. Между точками в и г надписывают номер опыта и складывают ленту вдвое следующим образом: полосу помещают (не касаясь пальцами рабочей части) на ровную, чистую поверхность, например на обложку блокнота, сверху накладывают прозрачный треугольник так, чтобы он закрывал половину полосы, и плотно прижимают бумагу (рис. 47,а). Под выступающую часть бумаги подводят конец второго треугольника и с его помощью полосу перегибают (рис. 47,б), а после удаления первого треугольника проглаживают ее по сгибу (рис. 47,в). На подготовленную полосу держат за нижний конец, по краям нижней линии (рис. 47,г) наносят маленькие капли раствора аминокислоты; пятно должно быть в диаметре не более 1—2 мм и едва видимо только снизу. Нанесение капли удобно производить тонким концом зубочистки, который перед этим пропитывают раствором аминокислоты\*\*. Чтобы удалить избыток раствора, вначале касаются

\* Указание преподавателю. Рекомендуется применять либо фильтровальную бумагу фирмы Итон—Дикмен № 613 (диаметр катушки 19 или 24 см), либо бумагу ватман № 1 (диаметр катушки 21 см, длина ленты 183 см), но на этой бумаге получаются более низкие значения  $R_f$ .

\*\* Зубочистки укрепляют в пробках склянок с растворами аминокислот.

концом зубочистки горла склянки, затем нанося пробные пятна на части полосы бумаги, подлежащей обрезыванию, и только после этого наносят капли испытуемого раствора на нужный

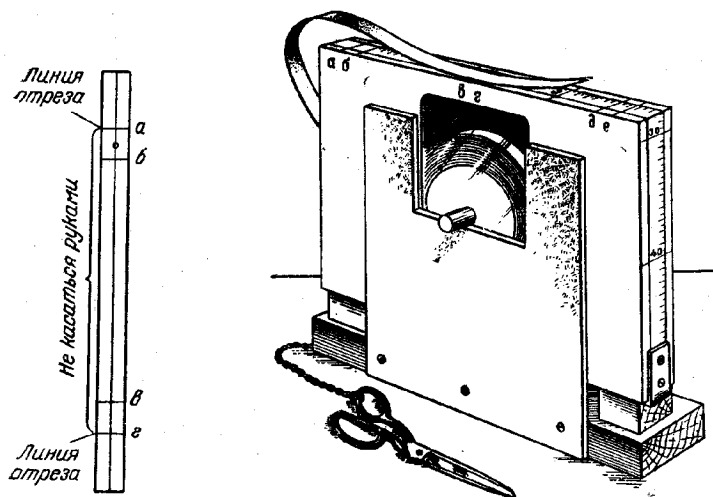


Рис. 45. Подготовленная для хроматографирования полоса бумаги.

участок полосы. После этого полосы сушат (1—2 мин.).

Из склянки, содержащей 80%-ный фенол\*, защищенный от окисления слоем лигроина (т. кип. 90—120°), отмеряют около 0,2 мл фенола и вводят в пробирку (20×150 мм) так, чтобы капли не попадали на стенки\*\*. Это производят следующим

\* Указание преподавателю. Раствор фенола готовят одним из следующих способов:

а) Смесь 80 г фенола ч. д. а. и 20 г дистиллированной воды нагревают до растворения и охлаждают.

б) Выливают 114 мл кипящей воды в склянку с 400 г фенола, смесь встряхивают несколько минут до растворения твердого вещества (температура снижается до 13°). Раствор сразу покрывают слоем лигроина и встряхивают до насыщения (растворяется очень малое количество лигроина). Если раствор не защищен от воздуха, то он окрашивается в розовый, а затем в коричневый цвет и приобретает способность окислять аминокислоты.

\*\* Фенол ядовит и разъедает кожу. При попадании на руки их моют с мылом и протирают разбавленным спиртом.

Рис. 46. Прибор для хранения и отмеривания полос фильтровальной бумаги.

Может быть изготовлен из картонной коробки размера 3×22×30 см, в которую помещают катушку фильтровальной бумаги диаметром 24 см. Низ коробки укрепляют на деревянных брусках, часть деревянного щита, и коробки вырезают, как показано на рисунке (8 см от верха коробки). Поверх коробки наклеивают линейку для разметки. Первая разметочная линия *a* находится на расстоянии 1,3 см от края, остальные отстоят от линии *a* на следующих расстояниях: *b*—1,5 см; *в*—11,5 см; *г*—13 см; *д*—26,5 см; *е*—28 см. Маленькое отверстие в центре между *a* и *б* прокалывают шилом или острым грифелем.

образом: конец капиллярной пипетки (8 мм) опускают через слой лигроина до дна склянки и набирают раствор фенола. Пипетку осторожно вынимают и, не касаясь стенок пробирки, опускают ее до дна и спускают столбик раствора высотой 8 мм. Пробирку устанавливают под небольшим наклоном в стакане или в колбе Эрленмейера, от подготовленной полосы бумаги отрезают участки, к которым прикасались руками, и пинцетом осторожно помещают бумагу в пробирку так, чтобы она касалась

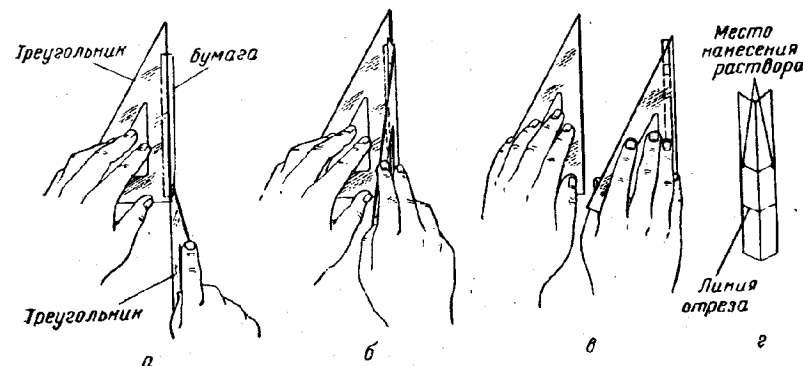


Рис. 47. Складывание полосы бумаги.

лась только нижней и верхней части пробирки, как показано на рис. 41 (стр. 160). Необходимо следить, чтобы отверстие на полосе было вверху, а пятно аминокислоты внизу.

Если ошибочно полоса была вставлена отверстием вниз, ее следует вынуть пинцетом, отрезать влажную часть и вновь ввести ее правильно.

Пробирку закрывают пробкой и замечают время. Чтобы растворитель прошел путь в 10 см и достиг верхней линии, требуется 2—3 часа. Когда верхняя линия достигнута, отмечают время, пинцетом вынимают полосу, промывают ее ацетоном для удаления фенола и быстро сушат. Для этого полосы подвешивают на стеклянную палочку (рис. 48) или крючок. Затем нижний конец высохшей полосы зажимают пинцетом и равномерно опрыскивают бумагу раствором нингидрина\* (бумага должна быть влажной, но раствор с нее не должен стекать каплями).

\* Указание преподавателю. Растворяют 400 мг нингидрина и 1,5 мл симм-коллина в 100 мл 95%-ного этилового спирта. Раствор должен иметь щелочную среду, потому что испытуемые растворы кислые; коллидин можно заменить пиридином, но окраска пятен будет слабее. Этиловый спирт лучше обычно применять бутылочного, так как он быстрее испаряется и способствует быстрому проявлению пятен при комнатной температуре.



лями). Пятна обычно проявляются через 5—10 мин.; для аспарагиновой кислоты этот период может достигать нескольких часов. Из каждой нанесенной капли испытуемого раствора должно образоваться отдельное пятно с каждой стороны полосы, диаметром не более 3—4 мм. Одно из пятен может быть более четким и надежным, нежели другое. Границы каждого пятна очерчивают карандашом, измеряют расстояние высшей точки

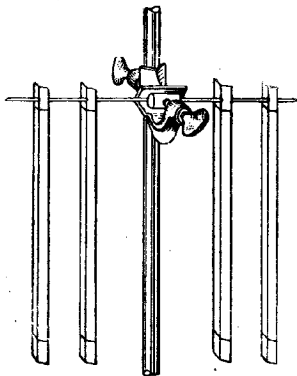


Рис. 48. Подвешивание бумажных полос для сушки.

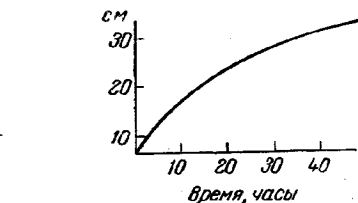


Рис. 49. Скорость продвижения растворителя при хроматографировании аминокислот на бумаге.

пятна от исходной линии и вычисляют  $R_f$ . Не обязательно продолжать хроматографирование до тех пор, пока фронт растворителя точно достигнет верхней линии. Если будет решено прекратить процесс несколько ниже или выше этой линии, то полосу бумаги вынимают, отмечают линию фронта растворителя, промывают ацетоном и обрабатывают, как описано выше.

## 2. Хроматограммы, оставляемые на ночь

Из графика на рис. 49 видно, что скорость продвижения растворителя заметно уменьшается со временем\*. Поэтому применение более длинных полос дает возможность варьировать время хроматографирования. С полосой в 25 см процесс можно вести 3—5, 15 и даже до 24 часов. Такую полосу отмеряют на описанном ранее приборе (рис. 46), размечают линиями по точкам *a*, *b*, *d*, *e* и сгибают, как описано выше.

Наносят удвоенное количество раствора аминокислоты путем высушивания первых пятен и повторного нанесения на эти места испытуемого раствора. Количество фенола увеличивают до 1 мл. Фенол, как и раньше, вводят в пробирку размером

\* Кривая соответствует уравнению:

$$\log T \text{ (мин.)} = \sqrt{0,42 \times \text{Расстояние (см)}}$$

20×150 мм, установленную в наклонном положении в мерном цилиндре на 250 мл. Полосу помещают в пробирку и цилиндр закрывают пробкой.

## 3. Выделение свободных кислот

Для выделения лизина или аргинина из их хлоргидратов и получения аспарагиновой или глутаминовой кислоты в виде анионов наносят на высушенные пятна испытуемых растворов 10%-ный раствор едкого натра. Для этого используют чистую зубочистку, которую затем выбрасывают. Бумагу просушивают.

## 4. Хроматографирование смеси известных веществ

Приготавливают 5 полос бумаги длиной 10 см, на которые наносят 0,1 М растворы\* перечисленных ниже кислот или пар кислот, причем в последнем случае сначала наносят раствор одной кислоты, а после высушивания—раствор другой кислоты.

Хлоргидрат аргинина

Аргинин катион (см. раздел 3)

Лейцин и глутаминовая кислота

Фенилаланин и глицин

Аланин и аспарагиновая кислота

Следует добиваться хорошего разделения пятен и сравнить найденные значения  $R_f$  с приведенными в табл. 10. Если наблюдается постоянное отклонение от табличных данных, то это следует учесть при изучении неизвестных веществ.

## 5. Обнаружение свободных аминокислот

Маленькую каплю раствора хлоргидрата аргинина помещают на дно перевернутого стакана и чистой зубочисткой (после опыта выбрасывают) добавляют маленькую каплю 2%-ного раствора фосфорновольфрамовой кислоты. Наблюдают, происходит ли выпадение белого осадка. Повторяют опыт с хлоргидратом лизина и, для сравнения, с какой-либо свободной аминокислотой.

## 6. Капельная проба с нингидрином

Бумажный фильтр размечают, как показано на рис. 50. Вписывают названия аминокислот: аланин, пролин (двойное коли-

\* Указание преподавателю. Растворяют 0,01 моля хлоргидрата аминокислоты в 100 мл воды или 0,01 моля свободной аминокислоты и 1 мл концентрированной соляной кислоты в 100 мл воды (для цистина и тирозина требуется 4 мл кислоты). Кислота способствует лучшему растворению соединений с высоким молекулярным весом и предотвращает рост микроорганизмов.

чество), метионин, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота и аргинин. В графе против каждого названия наносят капли соответствующих аминокислот любого желаемого размера. После высушивания бумагу опрыскивают смесью нингидрина с коллидином и снова высушивают. Опыт повторяют, обрабатывая бумагу нингидрин-пиридиновой смесью. Отмечают окраску. Фильтры можно хранить в тетради, но первоначальную окраску следует записать; нанесение на пятно лакового покрытия предохраняет его от выцветания.

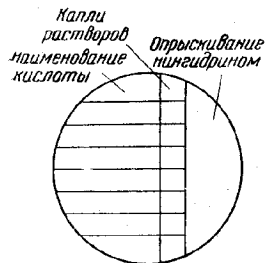


Рис. 50. Обнаружение аминокислот с помощью нингидрина.

Наносят на бумагу, как описано выше, капли растворов аланина, метионина, цистина, тирозина и пролина (двойное количество); высушивают бумагу и слегка опрыскивают водным раствором, содержащим 1% перманганата калия и 2% карбоната натрия. На розовом фоне сразу же появляются желтые пятна. Их очерчивают карандашом, и бумагу немедленно отбеливают сернистым ангидридом, помещая ее на короткое время под часовое стекло над стаканом, в котором проходит реакция бисульфита натрия с соляной кислотой. После удаления избытка  $\text{SO}_2$  бумагу опрыскивают раствором нингидрина с коллидином и высушивают. Перманганат окисляет атомы серы метионина и цистина, а также фенольную группу тирозина, но реакция восстановления  $\text{SO}_2$  указывает на то, что исходные аминокислоты все же остаются. Природа желтого пигмента неизвестна\*.

### 8. Отличие тирозина от серосодержащих аминокислот

Проба основана на том, что в отличие от метионина и цистина тирозин, имеющий фенольную группу, сочетается с диазотированными аминами.

Половину полосы фильтровальной бумаги длиной 10 см пропитывают 1%-ным раствором 2,5-дихлорфенилдиазонийхлорида и сушат на воздухе. Половину пропитанной части помечают буквой Т, а другую половину буквой М. На каждый участок на-

\* Пролин при проведении перманганатной пробы дает слабую положительную реакцию, если перед отбеливанием не выждать 0,5—1 мин. При отбеливании сразу после опрыскивания перманганатная проба дает отрицательный результат. В этом случае пролин идентифицируют нингидрином по образованию желтого пятна.

носят соответственно капли тирозина и метионина. Затем полосы пропитывают 1%-ным водным раствором карбоната натрия, снова сушат и через 5—10 мин. отмечают первоначальный и конечный результат (отмечают, что оба раствора содержат соляную кислоту).

### 9. Белковый гидролизат

В пробирку размером 25×150 мм, закрепленную таким образом, чтобы ее можно было нагревать на голом пламени, помещают 100 мг волос, шелка или желатина (обычно используют пищевой желатин), 3 мл постоянно кипящей 20%-ной соляной кислоты\* и кипяtilный камешек. Укрепляют холодильник с «охлаждающим пальцем» таким образом, чтобы отводная трубка покоилась на верхнем крае основной пробирки\*\*. Смесь кипятят 1 час на голом пламени горелки, после чего холодильник удаляют, присоединяют отводную трубку и раствор упаривают до 1 мл. Стенки пробирки ополаскивают 3 мл уксуса, добавляют 3 мл бензола и нагреванием на открытой паровой бане с максимальным отсасыванием водоструйным насосом удаляют соляную кислоту и растворители (азеотропная перегонка). В пробирке остается пленка хлоргидратов аминокислот. Добавляют 1 мл воды, короткое время нагревают и охлаждают.

Описанными выше пробами (разделы 5—8) и хроматографированием в течение ночи (раздел 2) пытаются определить основные компоненты смеси (см. табл. 10).

В некоторых случаях можно выделить группы компонентов с близкими значениями  $R_f$ , но распознать индивидуальные вещества в пределах этих групп трудно. В этом случае полезно небольшую пробу обработать фосфорновольфрамовой кислотой, отфильтровать и произвести хроматографирование фильтрата. Оставшийся гидролизат сохраняют и определяют пролин после проведения всех операций, описанных в разделе 11.

### 10. Неизвестные вещества

В качестве неизвестных веществ могут служить ~0,1 М солянокислые растворы следующих аминокислот:

Цистин	Метионин	Тирозин
Глицин	Пролин	Аспарагиновая кислота
Аланин	Лизин	Глутаминовая кислота
Лейцин	Аргинин	

\* Смешивают 2,5 мл концентрированной соляной кислоты с 2 мл воды.

\*\* Охлаждающая пробирка помещается вблизи поверхности кипящей жидкости и прекрасно разрушает пену.

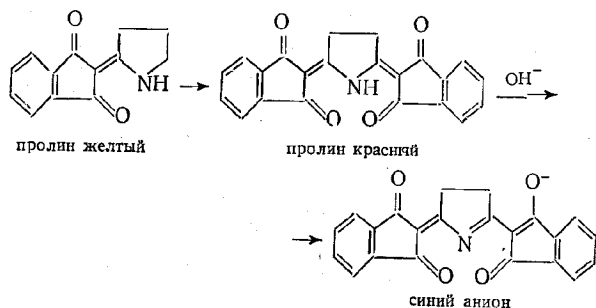
Для идентификации достаточно 0,1 мл неизвестного раствора (медицинской пипеткой отмеряют 2 капли в склянку для образца). Исследование проводят при помощи капельных проб (разделы 5—8) и хроматографированием как самого образца, так и свободных кислот (раздел 3). Определяют, какое весовое количество вещества оказалось достаточным для проведения исследования.

### 11. Выделение пролина, лейцина и глицина

Отделение пролина от других нейтральных аминокислот представляет трудности ввиду его чрезвычайно высокой растворимости в гидроксилсодержащих растворителях; его растворимость в воде равна 1620 г/л при 25°, что в 18 раз больше растворимости близкой по молекулярному весу аминокислоты — валина.

Частичное отделение лейцина от глицина осуществляется с помощью горячего бутилового спирта, который преимущественно экстрагирует более липофильный компонент.

При обработке нингидрином нейтрального раствора смеси пролина с другими аминокислотами слабо-желтая окраска, обусловленная пролином, маскируется ярко-синей окраской красителей, образуемых другими компонентами. И, наоборот, солянокислые растворы всех аминокислот, за исключением пролина (и оксипролина), остаются бесцветными при нагревании с нингидрином. Пролин при этом сначала превращается в желтый, затем в красный пролин



Красный пролин экстрагируют из воды бутиловым спиртом, а при встряхивании со щелочью, содержащей восстановитель (для предотвращения окисления кислородом воздуха и обесцвечивания), в водную фазу переходит синий анион.

В пробирку размером 20×150 мм вводят пипеткой 1 мл раствора, содержащего по 10 мг/мл пролина, лейцина и глицина

(в виде биполярных ионов), добавляют по 3 мл ацетона и бензола, затем вносят кипящий камешек и смесь выпаривают досуха в вакууме при нагревании на паровой бане. Остаток должен представлять собой совершенно сухое белое кристаллическое вещество, которое кипятят с 1 мл абсолютного этилового спирта, соскребая со стенок шпателем или стеклянной палочкой. В воронку на 2,5 см укладывают бумажный фильтр (4,25 см), смачивают его этиловым спиртом, уплотняют и вставляют воронку в пробирку размером 13×100 мм. Охлажденную суспензию пипеткой переносят на фильтр, а пробирку ополаскивают 1 мл спирта. Воронку с нерастворившимся остатком устанавливают в чистой пробирке и промывают 2 мл спирта; промывной раствор отбрасывают. Спиртовой раствор выпаривают досуха, остаток (а), содержащий пролин, используют для последующих испытаний. Нерастворимый в спирте остаток помещают в пробирку размером 20×150 мм, добавляют 3 мл бутилового спирта и быстро доводят смесь до кипения. Горячей пипеткой переносят суспензию на фильтр. Отфильтрованный осадок (б) сушат на фильтре, а фильтрат (в) упаривают в вакууме досуха при нагревании на паровой бане.

Полученные фракции: пролин (а), упаренный экстракт (в) и нерастворимый в бутиловом спирте остаток (б) растворяют в 1 мл воды каждый, и растворы подвергают следующим испытаниям.

1) На фильтровальную бумагу наносят 2 капли раствора пролина (а), опрыскивают раствором нингидрина с коллидным и удостоверяются, является ли вещество чистым пролином (желтое пятно).

2) В пробирку размером 13×100 мм помещают одну каплю раствора пролина (а), каплю концентрированной соляной кислоты и каплю 0,3%-ного водного раствора нингидрина. Смесь нагревают на водяной бане в течение 1—2 мин. и наблюдают, происходит ли изменение цвета. Затем добавляют 1 мл воды и 1 мл бутилового спирта, встряхивают и после разделения слоев отделяют спиртовой слой, окрашенный в розовый цвет. Через слой бутилового экстракта осторожно вводят кончик капиллярной пипетки и удаляют водный слой. Затем добавляют 1 мл воды, пробирку встряхивают и описанным способом вновь удаляют водный слой. К оставшемуся спиртовому раствору добавляют 1 мл щелочного раствора гидросульфита, защищенного от окисления слоем бензола\*, смесь осторожно встряхивают и оставляют до расслоения.

\* Указание преподавателю. Заливают слоем бензола (2—3 см) 100 мл 2%-ного водного раствора NaOH и добавляют 2 г гидросульфита натрия, смесь перемешивают круговым движением до растворения.

3) Если пробами (1) и (2) удалось удостовериться, что фракция (а) представляет собой пролин, остаток раствора сливают в специальную склянку, чтобы сохранить ценный препарат.

4) Для проверки разделения лейцина и глицина спиртовой экстракт (в) и нерастворимый в бутиловом спирте остаток (б) исследуют хроматографированием на бумаге.

5) Одну каплю раствора смеси пролина, глицина и лейцина помещают в пробирку, добавляют одну каплю 0,3%-ного водного раствора нингидрина, нагревают на водяной бане в течение 1—2 мин. и отмечают появление и маскирование желтой окраски пролина.

6) Одну каплю раствора смеси пролина, глицина и лейцина помещают в пробирку, добавляют каплю концентрированной соляной кислоты, каплю 0,3%-ного водного раствора нингидрина и нагревают 1—2 мин. на водяной бане. Рассматривают пробирку на белом фоне и отмечают появление красного окрашивания. Затем добавляют 0,5 мл (10 капель) воды и 0,5 мл бутилового спирта, смесь встряхивают и оставляют до расслоения. Толщина верхнего слоя должна быть не менее 1 мм (если нужно, добавляют бутиловый спирт). При этих условиях концентрация красного пролина в растворе достаточна для его открытия.

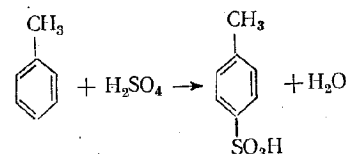
## 12. Выделение пролина из белкового гидролизата

Оставшийся (после гидролиза 100 мг волос, шелка или желатина) раствор белкового гидролизата (около 1 мл) обесцвечивают, встряхивая его 1 мин. с углем, и фильтруют через воронку диаметром 2,5 см. Помещают 4 капли (0,2 мл) почти бесцветного фильтрата в пробирку размером 10×75 мм, добавляют 4 капли концентрированной соляной кислоты и 4 капли 0,3%-ного водного раствора нингидрина. Смесь нагревают на водяной бане 1—2 мин. Красная окраска, лучше всего наблюдаемая против света, свидетельствует о присутствии пролина.

Красный пролин находится в виде взвеси. При фильтровании он остается на фильтре и может быть извлечен бутиловым спиртом. При встряхивании окрашенного экстракта с щелочным гидросульфитом возникает чисто-синяя окраска.

## Глава 25

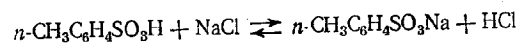
### НАТРИЕВАЯ СОЛЬ *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ



Фенол настолько склонен к реакциям замещения, что сульфируется разбавленной серной кислотой. Нафталин сульфируется концентрированной серной кислотой при температуре от 0° до 60°. Бензол еще менее активен и сульфируется дымящей серной кислотой (7—30%-ный олеум) при 40° в бензол-сульфокислоту, а при 200° — в бензол-м-дисульфокислоту. Тoluол активнее бензола и, подобно нафталину, сульфируется концентрированной серной кислотой даже при 0°. Выход (%) трех получающихся изомерных продуктов сульфирования следующим образом зависит от температуры:

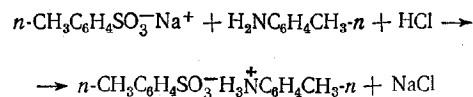
Температура реакции, °C	Орто	Мета	Пара
0	45,2	2,5	52,3
35	33,3	5,3	61,4
100	17,4	10,1	72,5

В описываемом ниже способе для повышения выхода пара-изомера и увеличения скорости реакции процесс проводят при более высокой температуре (около 170°). Во избежание образования дисульфопродуктов берется минимальное количество серной кислоты. То, что некоторое количество толуола остается непрореагировавшим, не имеет существенного значения ввиду его дешевизны. Основной продукт реакции — натриевую соль *n*-толуолсульфокислоты выделяют путем частичной нейтрализации кислой смеси и добавлением хлорида натрия



Натриевая соль *n*-толуолсульфокислоты не плавится, но ее можно охарактеризовать и идентифицировать превращением

в соль *n*-толуидина, обладающую характерной температурой плавления:



## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### 1. Получение натриевой соли *n*-толуолсульфокислоты

В круглодонную колбу емкостью 200 мл с обратным холодильником помещают 32 мл (0,3 моля) очищенного толуола\* и 19,0 мл концентрированной серной кислоты, вносят кипящий камешек и нагревают смесь на асбестовой сетке при постоянном механическом перемешивании. Кислота не должна попадать на пробку. Когда толуол (верхний слой) начнет кипеть, прекращают нагревание и отмечают время. Затем колбу снова осторожно нагревают и периодически (через каждые 2—3 мин.) встряхивают, чтобы слои хорошо перемешивались и реагенты могли лучше вступать во взаимодействие. При правильном нагревании толуол кипит равномерно. Чрезмерное нагревание только выводит толуол из зоны реакции и способствует образованию дисульфопроизводных. Непрерывное встряхивание ускоряет реакцию и способствует хорошему выходу. Через час слой толуола должен почти исчезнуть, и лишь очень незначительное его количество конденсируется в холодильнике. После этого продолжать нагревание не рекомендуется.

Теплую реакционную смесь выливают в 100 мл воды и колбу ополаскивают водой из промывалки. (Если смеси дают охладиться, то она превращается в густую массу кристаллов моногидрата *n*-толуолсульфокислоты, которую можно расплавить и обработать, как описано ниже.) Кислый раствор осторожно нейтрализуют небольшими порциями бикарбоната натрия (15 г), добавляют 40 г хлорида натрия и нагревают смесь до полного растворения, приливая, если нужно, еще немного воды. Насыщенный раствор, не фильтруя, охлаждают на ледяной бане, смывают кристаллы натриевой соли *n*-толуолсульфокислоты на фильтр маточным раствором, отжимают и промывают 20 мл насыщенного раствора хлорида натрия (продукт очень хорошо растворим в воде).

Чтобы перекристаллизовать продукт, его переносят в стакан, остаток с воронки и фильтра смывают из промывалки

\* Указание преподавателю. Толуол может содержать производные толуола, которые вызывают потемнение реакционной смеси. Рекомендуется толуол предварительно очистить обработкой серной кислотой (см. стр. 330).

водой и для растворения добавляют еще воды до общего количества 100 мл. Добавляют 40 г хлорида натрия, смесь нагревают до кипения, перемешивают и добавляют воду до полного растворения вещества. Для обесцвечивания встряхивают раствор 1—2 мин. с 1 г угля и горячим фильтруют с отсасыванием. Продукт, прилипший к стенкам стакана, воронки и фильтра, смывают возможно меньшим количеством воды. Если фильтрат содержит частицы угля, фильтрование повторяют через другой фильтр. Бесцветный раствор переносят в стакан, упаривают до насыщения, причем остается около 170 мл раствора; для сравнения такое же количество воды наливают в аналогичный стакан. Образовавшиеся на стенках кристаллы смывают и помещают стакан в ледяную баню для кристаллизации; при отсутствии кристаллизации раствор снова упаривают. Продукт собирают и промывают, как описано выше.

Если сушка производилась при комнатной температуре, то получаются слегка липкие кристаллы гидрата *n*-толуолсульфокислоты. Кристаллизационную воду удаляют высушиванием на паровой бане или в шкафу при 120°.

Выход чистого безводного вещества 20—25 г.

### 2. Идентификация продукта

Растворяют 1 г полученного вещества в минимальном количестве кипящей воды, добавляют 0,5 г *n*-толуидина и 1 мл концентрированной соляной кислоты, смесь нагревают до растворения; в случае необходимости приливают еще немного воды. (Если появляются маслянистые капли, обусловленные присутствием амина, добавляют еще соляной кислоты). Раствор тотчас же охлаждают в ледяной бане и протирают стенки колбы стеклянной палочкой до начала кристаллизации соли. Продукт отделяют, промывают небольшим количеством воды и несколько кристаллов оставляют в качестве затравки для последующих кристаллизаций. Остаток еще раз перекристаллизовывают из воды; в случае необходимости раствор обесцвечивают. При задержке кристаллизации в раствор вносят несколько кристаллов вещества. Чистая соль плавится при 197°, отклонение на 2—3° считается удовлетворительным.

## ВОПРОСЫ

1. Объясните, почему из раствора, насыщенного при кипении хлоридом натрия и натриевой солью *n*-толуолсульфокислоты, при охлаждении кристаллизуется соль *n*-толуолсульфокислоты, а не хлорид натрия.

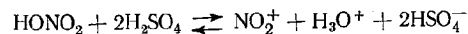
2. Как можно регенерировать углеводород, если допустить, что проводилось сульфирование не толуола, а более дорогостоящего углеводорода?

3. Калиевая соль *n*-толуолсульфокислоты менее растворима в воде, чем натриевая; как получить ее из натриевой соли?

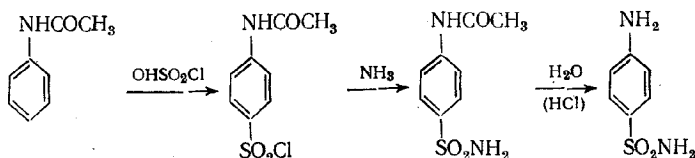
## Глава 26

**ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАНИЛАМИДА  
(*n*-АМИНОБЕНЗОЛСУЛЬФАМИДА, СТРЕПТОЦИДА)  
ИЗ БЕНЗОЛА**

В этой главе описывается шестистадийный синтез первого из разработанных лекарственных сульфаниламидных препаратов — стрептоцида. Бензол нитруют смесью азотной и серной кислот, последняя способствует образованию иона нитрония:



Образующийся нитробензол восстанавливают оловом в соляной кислоте до анилина. В процессе реакции частично выделяется двойная соль олова  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{SnCl}_4$ , которую после завершения реакции разлагают, добавляя избыточное количество щелочи. При этом олово переходит в водорастворимые станниты или станнаты  $(\text{Na}_2\text{SnO}_2$  или  $\text{Na}_2\text{SnO}_3)$ . Выделяющийся анилин отделяют перегонкой с паром от растворимых неорганических солей и нерастворимых соединений олова, сушат, вновь перегоняют и ацетилируют уксусным ангидридом в водном растворе или простым нагреванием амина с уксусной кислотой. Полученный ацетанилид обрабатывают избытком хлорсульфоновой кислоты, при этом вводится сульфохлоридная группа и образуется *n*-ацетаминобензолсульфохлорид



Можно получать это соединение также через сульфаниловую кислоту, однако этот способ неудобен ввиду трудности

ацетилирования сульфаниловой кислоты. В обоих случаях при получении сульфохлоридной группы аминогруппа должна быть защищена ацетилированием. Следующая стадия синтеза — аммонолиз сульфохлорида, и последняя стадия — удаление защитной ацетильной группы. Для каждой последующей стадии синтеза используют весь продукт, получаемый в предыдущей стадии, и соответственно этому подбирают количества нужных реагентов. Студент должен сам решить, какой способ предпочтителен и требуется ли предварительная очистка полученных промежуточных продуктов, учитывая, что очистка ведет к потерям вещества. Старайтесь сочетать высокий выход конечного продукта с хорошим его качеством, при минимальной затрате времени на очистку. Запишите время, потраченное на работу. Чтобы ваша работа была продуктивной, тщательно изучите процесс. Комбинируйте последовательные стадии так, чтобы избежать ненужного выделения продуктов. Это сохранит время и увеличит выход.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

## 1. Нитробензол

Для предотвращения образования динитробензола нитрование проводят смесью азотной и серной кислот, разбавленной небольшим количеством воды. Вначале, когда концентрации бензола и азотной кислоты максимальны, реакция экзотермична; к концу она замедляется по мере уменьшения концентрации реагентов. Поэтому вначале смесь охлаждают, чтобы реакция шла не очень бурно, а к концу увеличивают скорость взаимодействия компонентов нагреванием уже разбавленной смеси. Бензол и нитробензол нерастворимы в кислотной смеси и находятся в верхнем слое, поэтому для ускорения реакции и получения хорошего выхода нужно смесь энергично перемешивать.

Реакцию проводят в круглодонной колбе на 200 мл, снабженной пробкой и термометром, опущенным до дна колбы. Если пробка закрывает шкалу термометра в пределах 25—65°, то часть пробки против шкалы термометра вырезают так, как это рекомендовалось при описании прибора для определения температуры плавления. Если этого не требуется, то в пробке прокалывают маленькое отверстие для выравнивания давления. До начала реакции подготавливают ледяную воду для охлаждения.

В колбу вливают 5 мл воды, добавляют 25 мл концентрированной серной кислоты и раствор охлаждают. Приливают

15 мл 71%-ной азотной кислоты и снова охлаждают. Затем добавляют 15 г бензола, вставляют термометр, отмечают время и сильно встряхивают колбу для облегчения взаимодействия смешивающихся слоев. Следует внимательно наблюдать за температурой; когда температура поднимается до 60°, колбу быстро опускают в ледяную воду, чтобы помешать дальнейшему повышению температуры. В течение 20 мин. колбу встряхивают и поддерживают температуру 55–60°. Через 7–8 мин. температура начинает понижаться, а на 10-й минуте, по окончании экзотермической реакции, колбу приходится нагревать на водяной или паровой бане, чтобы поддерживать температуру, по возможности точно, при 60°. Затем колбу охлаждают льдом до 25°, добавляют 75 мл воды, снова охлаждают и раствор (или часть его) выливают в маленькую делительную воронку, содержащую 30 мл эфира. Смесь встряхивают, нижний водный слой сливают в воронку и вливают новую порцию реакционной смеси (колбу промывают небольшим количеством эфира). Эфирный экстракт один раз промывают водой и затем встряхивают с 25 мл 10%-ного раствора едкого натра. Если раствор сохраняет желтую окраску, его следует промыть еще двумя-тремя порциями щелочи до полного обесцвечивания. Затем эфирный раствор промывают насыщенным раствором хлорида натрия, фильтруют через слой безводного сульфата натрия и отгоняют эфир. Остатки эфира отсасывают с водоструйным насосом.

Неочищенный продукт переливают в перегонную колбу на 25 мл и перегоняют с воздушным холодильником. Несколько первых капель погона собирают в отдельную пробирку. Чистый нитробензол, желтоватая жидкость, кипит при 206–207° (не испр.). Не следует полностью перегонять все содержимое колбы, так как присутствующий в остатке м-динитробензол при температуре выше 207° разлагается со взрывом. Выход нитробензола 18 г.

Нитробензол ядовит при вдыхании или при попадании на кожу.

Следует подумать, как доказать идентичность желтого вещества экстрагированного эфиром из водного слоя, и вещества экстрагированного из эфира щелочью. С этим веществом приходилось уже встречаться в предыдущих работах. Оно образуется как из бензола, содержащего тиофен, так и из бензола, свободного от тиофена, и является побочным продуктом реакции, независимо от того, содержит ли азотная кислота окислы азота (желтая) или она бесцветна (для освобождения от окислов азота добавляют мочевины). Чтобы ответить на этот вопрос, подкислите желтый щелочной экстракт, поместите в него кусочек шелка и нагрейте.

## 2. Анилин

Реакцию проводят в колбе, пригодной для перегонки с паром. Это либо колба на 500 мл с длинным горлом, которую можно приспособить для перегонки с паром, как показано на рис. 51, либо перегонная колба на 500 мл, в которую для перегонки с паром вставляют доходящую до дна стеклянную трубку. В колбу помещают 25 г гранулированного олова, 12 г нитробензола и 55 мл концентрированной соляной кислоты. Вставляют термометр и содержимое хорошо перемешивают, чтобы вызвать реакцию в 3-фазной системе.

Смесь подогревают до 60° и далее периодически попружают в ледяную баню, чтобы избежать перегрева и бурного течения реакции, не поддающегося регулированию. Поддерживают эту температуру в течение 15 мин., после чего реакция делается спокойной. Термометр удаляют (промывают водой), колбу помещают на паровую баню, причем зажимают так, чтобы ее легко было периодически вынимать для перемешивания. Вставляют «охладительный палец» для конденсации нитробензола, который перегоняется с паром, и смесь нагревают при периодическом перемешивании до исчезновения капелек и окраски нитробензола (около 15 мин.). Под конц реакции восстановления во избежание улетучивания анилина при последующих операциях раствор охлаждают льдом и постепенно приливают к нему охлажденный раствор 40 г едкого натра в 100 мл воды.

На этой стадии процесс может быть прерван и продолжен на следующий день. Колбу переключают на перегонку с паром (рис. 51) или вводят трубку для подачи пара в вертикально укрепленную на паровой бане перегонную колбу, соединенную, как обычно, с холодильником. Перегонка без подачи пара (как в предыдущих опытах) в данном случае не подходит вследствие неравномерности (с толчками кипения). Необходимо применять водоотделитель, так как поступающий пар настолько влажен, что быстро наполняет колбу водой. С помощью винтового зажима избыток воды отводят в стакан. Анилин растворим в воде (3,6 г/100 г при 18°), поэтому перегонку следует некоторое

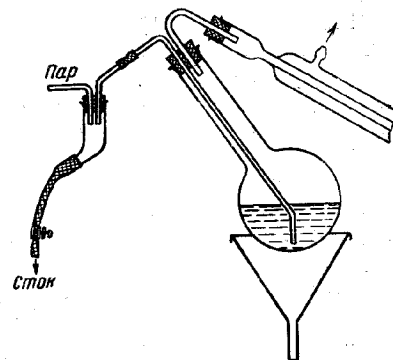


Рис. 51. Прибор для перегонки с паром.

время продолжать (еще 50—60 мл) и после того, как дистиллят станет прозрачным. Измеряют объем дистиллята и добавляют 0,2 г хлорида натрия на 1 мл дистиллята. Смесь выливают в делительную воронку, колбу ополаскивают 20 мл бензола, встряхивают и дают смеси расслоиться. Нижний слой выливают, а верхний, состоящий из раствора анилина в бензоле, сушат фильтрованием через сульфат натрия в колбу Эрленмейера на 50 мл. Бензол можно отогнать из перегонной колбы, но несмотря на то, что анилин кипит при значительно более высокой температуре, чем бензол, четкое разделение их не может быть достигнуто без специального фракционирования (см. гл. 3).

Чистый анилин представляет собой бесцветную преломляющую жидкость с характерным запахом, темнеющую на воздухе, особенно быстро на солнечном свете. Даже сильно окрашенный образец анилина можно очистить добавлением щепотки цинковой пыли и последующей перегонкой. Анилин ядовит; следует избегать вдыхания его паров, а кожу при попадании на нее анилина следует промыть разбавленной соляной кислотой. При постепенном добавлении бромной воды к 2—3 мл водного раствора анилина до появления слабой желтой окраски из раствора осаждается триброманилин (т. пл. 116°). *о*-Толуидин и *п*-толуидин образуют дибромистые производные, плавящиеся соответственно при 50 и 73°; *м*-толуидин образует трехбромистое соединение (т. пл. 97°). Изонитрильную реакцию проводят следующим образом: добавляют к 2 мл метилового спирта 2 капли анилина, 10 капель концентрированного раствора едкого кали и 5 капель хлороформа. После очень медленного подогревания (под тягой) появляется характерный запах.

### 3. Ацетанилид

Ацетанилид может быть получен двумя способами. а) Нагревание с уксусной кислотой. В колбу на 100 мл, снабженную воздушным холодильником, помещают 5 г анилина и 20 мл уксусной кислоты; если анилин окрашен, добавляют щепотку цинковой пыли. Пламя горелки устанавливают таким образом, чтобы кольцо конденсата поднималось примерно до уровня, стоящего на 15 см от верха холодильника. Нагревают 4 часа, после чего горячую реакционную смесь тонкой струей выливают в 200 мл холодной воды. Продукт собирают и промывают водой. Чистый ацетанилид бесцветен и плавится при 114°.

б) При ацетилировании в водном растворе растворяют 5,0 (0,054 моля) анилина в 135 мл воды и 4,5 мл (0,054 моля) концентрированной соляной кислоты. Если раствор окрашен, его обесцвечивают фильтрованием с отсасыванием через слой угля. Отмеривают 6,2 мл (0,065 моля) уксусного ангидрида и

растворяют 5,3 г (0,065 моля) безводного ацетата натрия в 30 мл воды. К перемешиваемому раствору хлоргидрата анилина приливают уксусный ангидрид и раствор ацетата натрия. Смесь охлаждают льдом и отделяют продукт. Он должен быть бесцветным и плавиться примерно при 114°.

Ацетанилид можно кристаллизовать из большого объема воды или из воды, содержащей небольшое количество спирта. При нагревании с водой он может расплавиться, поэтому следует убедиться, что весь ацетанилид впоследствии растворился.

### 4. Сульфаниламид

Сульфохлорирование ведут без растворителя в колбе Эрленмейера на 125 мл, снабженной пробкой.

Для улавливания выделяющегося хлористого водорода реакционную колбу соединяют с помощью стеклянной и резиновой трубок со стеклянной трубкой, пропущенной через пробку в горло склянки для отсасывания, наполовину заполненной водой. Трубка должна находиться на 1 см выше уровня воды и не должна погружаться в нее.

Чтобы легче было управлять реакцией, помещают в колбу 5,0 г ацетанилида и плавят его на голом пламени. Колбу pokrывают, чтобы затвердевающий ацетанилид равномерно распределился по дну колбы. Ацетанилид хорошо охлаждают на ледяной бане и добавляют 12,5 мл хлорсульфоновой кислоты. Хлорсульфоновая кислота весьма бурно реагирует с водой, набирать ее надо, засасывая специальным приспособлением в пипетку. Соблюдая осторожность, вносят сразу всю кислоту в колбу с ацетанилидом и соединяют колбу с газовой ловушкой. После этого прекращают охлаждение и содержимое колбы перемешивают до тех пор, пока не растворится часть твердого вещества и не начнется быстрое выделение хлористого водорода.

Для предупреждения слишком энергичного протекания реакции иногда требуется периодическое охлаждение льдом. Через 5—10 мин. реакция замедляется, и только несколько кусочков ацетанилида остаются нерастворенными. Для завершения реакции смесь нагревают еще 10 мин. на паровой бане, охлаждают колбу под краном и маслянистый продукт медленно тонкой струей при постоянном помешивании под тягой выливают в стакан с 75 мл ледяной воды, который в свою очередь охлаждают льдом. Колбу ополаскивают холодной водой и выпадающий *п*-ацетаминобензолсульфохлорид помешивают до образования однородной суспензии белого цвета. Вещество отделяют на воронке Бюхнера, промывают, хорошо отжимают и переносят в промытую реакционную колбу. Добавляют 15 мл



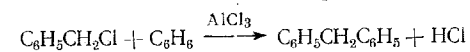
концентрированного водного раствора аммиака и 15 мл воды. Не следует смесь оставлять надолго перед добавлением аммиака. Смесь нагревают на горелке с сеткой, периодически помешивают и поддерживают в течение 5 мин. температуру, близкую к температуре кипения. На этой стадии процесса становится заметным изменение в состоянии смеси, так как сульфохлорид превращается в пастообразный амид. Взвесь хорошо охлаждают на ледяной бане, отделяют *n*-ацетаминобензолсульфамид фильтрованием с отсасыванием, осадок отжимают на воронке и тщательно удаляют избыток воды, чтобы не разбавлять кислоту, применяемую на следующей стадии синтеза.

Еще влажный амид переносят в толстостенную реакционную колбу, добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты и 10 мл воды. Смесь осторожно кипятят 5–10 мин. до полного растворения твердого вещества и затем продолжают кипячение еще 10 мин. (не следует выпаривать смесь досуха!). При охлаждении раствора до комнатной температуры из него не должен выделяться твердый амид, в противном случае нагревание необходимо продолжить. Охлажденный раствор хлоргидрата сульфаниламида встряхивают с углем и фильтруют с отсасыванием. Раствор переводят в стакан и осторожно, при помешивании, добавляют водный раствор 5 г бикарбоната натрия. После прекращения пенообразования испытывают среду раствора на лакмус и в случае кислой реакции добавляют еще бикарбонат до нейтральной реакции. Взвесь тщательно охлаждают льдом, после чего отделяют зернистый белый осадок сульфаниламида. Из неочищенного продукта (т. пл. 161–163°) путем перекристаллизации из спирта или воды получают чистый сульфаниламид почти с 90%-ным выходом (т. пл. 163–164°).

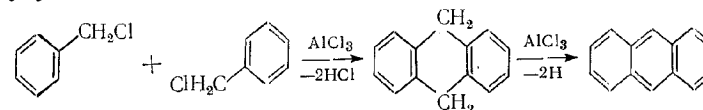
## Глава 27

### ДИФЕНИЛМЕТАН

Дифенилметан получается в качестве основного продукта при конденсации хлористого бензила с бензолом в присутствии хлорида алюминия в качестве катализатора.



Хлористый бензил значительно активнее насыщенных галлоидных алкилов, поэтому эта реакция протекает очень гладко и сопровождается меньшим количеством побочных реакций, обычно характерных для синтеза Фриделя—Крафтса. Однако даже при 0° часть исходного вещества превращается в антрацен, присутствие которого обнаруживается по характерной флуоресценции



Эта и некоторые другие реакции уменьшают выход дифенилметана и затрудняют выделение чистого углеводорода.

### ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА

#### Получение дифенилметана

В круглодонную колбу на 200 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 10 г хлористого бензила и 50 мл бензола. Содержимое колбы хорошо охлаждают на ледяной бане и к верхней части холодильника присоединяют ловушку для поглощения хлористого водорода, выделяющегося во время реакции. Затем в пробирку с хорошо подобранной пробкой отвешивают 4 г безводного AlCl<sub>3</sub> и около 1/4 этого количества всыпают в колбу через верх холодильника. Колбу все время охлаждают и встряхивают; через несколько минут начинается реакция, сопровождающаяся бурным, постепенно замед-

ляющимся выделением хлористого водорода. Через холодильник по частям вводят оставшийся  $\text{AlCl}_3$  и при температуре ледяной бани продолжают встряхивать колбу еще 5—10 мин. К этому времени должно выделиться красное маслянистое вещество (комплексное соединение с  $\text{AlCl}_3$ ). Охлаждающую баню убирают и колбу оставляют на 30 мин. при комнатной температуре. При более длительном стоянии образуется антрацен.

После этого для разложения комплекса смесь вновь охлаждают на ледяной бане и осторожно вносят 20 г толченого льда и затем 40 мл воды. Смесь хорошо перемешивают и переносят в делительную воронку. Нижний водный слой отделяют от верхнего бензольного слоя, содержащего дифенилметан. Бензольный раствор промывают вначале разбавленной соляной кислотой — для удаления основных солей алюминия, затем водой — для удаления кислоты, сушат до просветления, нагревая с 2 г хлорида кальция. После этого раствор встряхивают 1—2 мин. с 0,2 г угля и фильтруют в колбу Эрленмейера с отсасыванием.

Большую часть бензола отгоняют на паровой бане. Оставшееся масло перегоняют из маленькой перегонной колбы с воздушным холодильником, нагревая ее на голом пламени. Предтон содержит некоторое количество бензола, поэтому его хранят подальше от огня. Чистый дифенилметан кипит при  $262^\circ$ , кристаллизуется в твердую бесцветную массу с т. пл.  $26\text{--}27^\circ$  и имеет приятный запах апельсинов. Собирают фракцию, кипящую при  $250\text{--}275^\circ$ , охлаждают ее на ледяной бане и потирают стенки сосуда стеклянной палочкой, чтобы вызвать кристаллизацию (или заражают кристалликом чистого дифенилметана).

Если продукт не кристаллизуется, то перегонку повторяют и собирают фракцию, кипящую в пределах  $255\text{--}265^\circ$ . Для определения температуры плавления твердое вещество нагревают помешивая его термометром; вначале температура непрерывно повышается, затем некоторое время остается неизменной до расплавления большей части вещества. Эта температура и является температурой плавления вещества. Полученный продукт плавится в интервале  $20\text{--}23^\circ$ , выход 7—10 г.

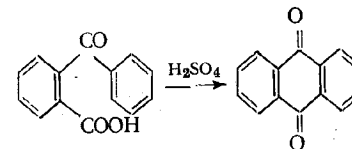
В высококипящем остатке содержится антрацен (т. пл.  $217^\circ$ ), *о*-дибензилбензол (т. пл.  $78^\circ$ ) и *п*-дибензилбензол (т. пл.  $86^\circ$ ). Все эти углеводороды кипят в интервале  $350\text{--}380^\circ$ .

## Глава 28

### СИНТЕЗ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ АНТРАХИНОНА

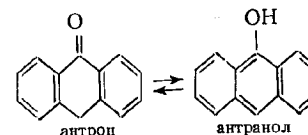


Реакцию между бензолом и фталевым ангидридом по Фриделю—Крафтсу проводят при избытке бензола, являющегося также растворителем, и в присутствии двух эквивалентов хлорида алюминия, служащего катализатором. Реакция протекает быстро, образуемая *о*-бензоилбензойная кислота выделяется в виде соли, в которой одна молекула  $\text{AlCl}_3$  связана с карбоксильной группой, а вторая с карбонильной. При добавлении льда и соляной кислоты комплекс разрушается, при этом  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и основные соли алюминия  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$  и  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$  превращаются в растворимый  $\text{AlCl}_3$ . При дегидратации в присутствии серной кислоты *о*-бензоилбензойная кислота циклизуется в антрахинон



Так как антрахинон сульфuriруется лишь в жестких условиях, то для ускорения реакции можно проводить при высокой температуре, что не приводит к увеличению потерь продукта. Подбирают такие условия проведения реакции, чтобы продукт выделялся в кристаллическом виде\*, легко поддающемся сушке.

Следующая стадия состоит в восстановлении антрахинона в антрон, который выделяют в кетоформе одним из двух описываемых ниже способов.



\* Применение полифосфорной кислоты для циклизации описали Н. R. Snyder, F. X. Werber, J. Am. Chem. Soc., 72, 2967 (1952).

Антрон — бледно-желтое, нефлуоресцирующее вещество, не растворимое в щелочи. Антранол — желто-коричневое, флуоресцирующее вещество; раствор в щелочи приобретает глубокую желтую окраску.

Целесообразно, чтобы одна половина студентов проводила выделение антрона по способу (а), а другая — по способу (б) и результаты сравнить.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### 1. *o*-Бензоилбензойная кислота

Реакцию проводят в круглодонной колбе на 500 мл, снабженной коротким холодильником. Для поглощения выделяющегося хлористого водорода к верхней части холодильника присоединяют ловушку с помощью резиновой трубки, достаточно длинной, чтобы не мешать переносу колбы с паровой бани на ледяную. Ловушка представляет собой склянку для отсасывания, до половины наполненную водой, с трубкой для выделяющегося газа, расположенной на расстоянии 1 см от поверхности воды.

Загружают в колбу 15 г фталевого ангидрида и 75 мл бензола, свободного от тиофена, и охлаждают ее на ледяной бане до начала кристаллизации бензола. Охлаждение необходимо для замедления очень бурно идущей реакции, которую иначе трудно регулировать. Добавляют 30 г безводного  $AlCl_3$  (рекомендуется отвеживать из только что открытой склянки в пробирку с пробкой), присоединяют холодильник с ловушкой, колбу сильно встряхивают и несколько минут нагревают рукой. Если реакция не начинается, колбу очень осторожно в течение нескольких секунд нагревают на паровой бане. При первых признаках закипания и начала выделения хлористого водорода колбу переносят к охлаждающей бане, чтобы в случае необходимости замедлить реакцию. Слабое и осторожное подогревание продолжают, пока реакция не станет настолько спокойной, что смесь можно нагревать на паровой бане. Это происходит через 5 мин. Продолжают нагревание при перемешивании содержимого колбы, внимательно наблюдая за выделением продукта реакции. Вещество выделяется внезапно и теплота кристаллизации настолько велика, что может потребоваться охлаждение льдом. После отделения пастообразного продукта смесь нагревают на паровой бане еще 10 мин., снимают холодильник и встряхивают колбу, охлаждая ее на ледяной бане. Колбу и ледяную баню помещают под тягу и небольшими порциями добавляют 100 г льда, перемешивают, если нужно, то охлаждают и не прибавляют следующую порцию льда, пока не прореагирует предыдущая.

По разложении комплексного соединения приливают 20 мл концентрированной соляной кислоты и 100 мл воды и энергично встряхивают. Убеждаются, что смесь приняла комнатную температуру, добавляют еще 50 мл воды, снова встряхивают колбу и снова проверяют температуру. Затем к смеси добавляют 50 мл эфира, продукт счищают со стенок и горла колбы и растирают стеклянной палочкой на дне. Для облегчения последнего гидролиза продукта присоединения, извлечения органического продукта и растворения основных солей алюминия закрывают колбу корковой пробкой и сильно встряхивают в течение нескольких минут. Когда большая часть твердого осадка растворится, смесь переливают в делительную воронку, заполняя ее почти до верха; нижний водный слой сливают. В воронку переносят остаток реакционной смеси, ополаскивают колбу свежим эфиром и опять сливают нижний водный слой. Для уменьшения количества появляющегося рыхлого грязного осадка, возникающего между слоями, добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты, 25 мл воды, энергично встряхивают 2—3 мин. и сливают водный слой. Если на границе раздела фаз остается грязная эмульсия, бензольно-эфирный слой декантируют на бумажный фильтр, сливая раствор через верх воронки, и дают ему профильтроваться без отсасывания. Воронку ополаскивают свежим эфиром, моют и опять переносят в нее эфирно-бензольный раствор. Встряхивают раствор со следующей порцией разбавленной соляной кислоты, после чего выделяют продукт реакции, пользуясь одним из следующих методов.

а) Приливают 50 мл 10%-ного раствора едкого натра, хорошо встряхивают, отделяют водный слой\*. Повторяют операцию с 25 мл раствора щелочи и соединяют экстракты. Промывают органический раствор 10 мл воды и промывную воду добавляют к щелочному экстракту. Подкисляют экстракт концентрированной соляной кислотой до pH 1—2 и, если *o*-бензоилбензойная кислота выделяется в виде масла, охлаждают ее льдом и для облегчения кристаллизации потирают о стенки сосуда стеклянной палочкой. Кристаллы отделяют и хорошо промывают. Продукт представляет собой моногидрат *o*-бензоилбензойной кислоты  $o-C_6H_5COC_6H_4COOH \cdot H_2O$ . Для превращения его в безводную *o*-бензоилбензойную кислоту переносят продукт во взвешенную круглодонную колбу на 200 мл, эвакуируют ее водоструйным насосом и нагревают на паровой бане с открытыми кольцами. При этом колбу покрывают полотенцем. Прове-

\* Природа желтого окрашивания, характерного для первого щелочного экстракта, неизвестна; обуславливающее ее вещество, очевидно, отделяется, так как при растворении конечного продукта в щелочи получается бесцветный раствор.

ряют вес колбы через 45 мин, 1 час и 1¼ часа. Выход 19—21 г, т. пл. 126—127°.

б) Для предварительной осушки бензольно-эфирный раствор пропускают через слой сульфата натрия, собирают в перегонную колбу на 250 мл и отгоняют растворитель на паровой бане, охлаждая приемник льдом. Когда в колбе остается 55 мл раствора, постепенно приливают лигроин до слабого помутнения жидкости и оставляют раствор на кристаллизацию сначала при 25°, а затем при 5°. Выход бесцветных кристаллов правильной формы 18—20 г, т. пл. 127—128°. Часть вещества, не используемую для синтеза антрахинона, сохраняют для последующих практических работ (см. гл. 29).

## 2. Антрахинон

В колбу на 100 мл помещают 5 г безводной *o*-бензоилбензойной кислоты, добавляют 25 мл концентрированной серной кислоты и нагревают смесь на паровой бане при встряхивании до образования гомогенного раствора. Затем, вставив термометр, нагревают колбу на пламени микрогорелки до 150—155°, выдерживают 5 мин. при этой температуре и охлаждают до 100°. Вынимают термометр, дают стечь с него раствору и пипеткой по каплям при перемешивании добавляют 5 мл воды, чтобы растворить выпавший вначале осадок и дать возможность выделиться в дальнейшем веществу в виде мелких, но хорошо фильтрующихся кристаллов. Смесь охлаждают, разбавляют водой до верха колбы, отделяют осадок и хорошо промывают его водой. Выливают фильтрат, вымывают фильтровальную колбу, опять вставляют в нее воронку. Испытывают продукт, как описано ниже, на присутствие в нем непрореагировавшего исходного вещества. Для этого 10 мл концентрированного раствора аммиака разбавляют 50 мл воды и выливают на фильтр, хорошо перемешивают с осадком для лучшего выщелачивания, включают водоструйный насос и промывают водой. Отбирают несколько миллилитров фильтрата и подкисляют; если осадок не образуется, то выход антрахинона должен быть близок к теоретическому.

Продукт сушат до постоянного веса (т. пл. 286°, испр.).

## 3. Антрон

а) *Восстановление антрахинона хлоридом олова (II)*. В круглодонную колбу на 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 5 г антрахинона, 40 мл уксусной кислоты и раствор, полученный нагреванием 13 г дигидрата хлорида олова (II) с 13 мл концентрированной соляной кислоты. Добавляют

кипятильный камешек и отмечают время; нагревают смесь до полного растворения антрахинона и еще 20 мин. после этого и отмечают время. Отъединяют холодильник и, нагревая колбу на паровой бане, постепенно, порциями по 1 мл, приливают 5 мл воды до получения насыщенного раствора, после чего оставляют на кристаллизацию. Продукт отделяют, сушат и определяют температуру плавления (156°).

б) *Восстановление антрахинона гидросульфитом*. В круглодонную колбу на 500 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 5 г антрахинона, 6 г едкого натра, 15 г дигидрата гидросульфита натрия и 130 мл воды. Смесь нагревают голым пламенем и размешивают в течение нескольких минут до превращения антрахинона в краситель кубовый красный, содержащий анион антрагидрохинона. Следует отметить, что появление частиц нового вещества наблюдается еще до полного растворения антрахинона.

После 45 мин. нагревания в колбе с обратным холодильником смесь охлаждают, продукт фильтруют, хорошо промывают и сушат. Определяют выход и температуру плавления продукта и кристаллизуют его из 95%-ного этилового спирта, отмечая объем использованного растворителя. Если количество полученных кристаллов недостаточно, маточный раствор упаривают и получают дополнительное количество вещества.

*Сравнение результатов*. Сравните результаты опытов (выход, чистоту продукта и рабочее время), проведенных разными способами, и решите, какой из предлагаемых способов лучше.

Исходя из стоимости применяющихся восстановителей и растворителей, а также учитывая легкость регенерации органических растворителей, следует решить, какой из способов предпочтителен для промышленного осуществления.

## 4. Восстановление антрона до антрацена по Мартину

В круглодонную колбу на 500 мл помещают 10 г цинковой пыли, активируют ее добавлением 50 мл воды и 1 мл раствора сульфата меди (раствор Фелинга № 1) и перемешивают 2 мин. Дают цинку осесть, декантируют раствор и добавляют 10 г едкого натра, 160 мл воды, 40 мл ксилола (т. кип. 135—140°) и 4 г антрона. Трехфазную смесь энергично нагревают в колбе с обратным холодильником; первоначальное желтое окрашивание водной фазы объясняется присутствием аниона антранола; антрон, по-видимому, находится главным образом в ксилольном слое. Сущность метода восстановления по Мартину заключается в том, что для веществ, подобно антрону плохо растворимых в воде, применяют несмешивающийся с водой растворитель, в котором антрон растворяется; этим достига-

ется распределение небольшого количества антрацена в восстанавливаемом слое. Для того чтобы лучше видеть цвет водного слоя, горелку через каждый час убирают. Нагревание прекращают через 3 часа, когда цвет водного слоя изменяется от ярко-желтого к бледно-желтому. Смесь охлаждают льдом, цинк и кристаллы антрацена отсасывают. Колбу переворачивают, стекающие капли раствора собирают фильтровальной бумагой и сохраняют. Влажные кристаллы возвращают в реакционную колбу и бензолом смывают туда же кристаллы, прилипшие к воронке, фильтру и шпателью. Колбу присоединяют к водоструйному насосу и нагревают 15 мин. на паровой бане. Затем колбу отсоединяют; для полноты удаления влаги приливают немного свежего бензола и вновь отгоняют еще 15 мин.; стеклянную трубку, ведущую к насосу, промывают ацетоном, чтобы на ней лучше были видны появляющиеся в процессе сушки капли влаги. Трех таких операций бывает достаточно для высушивания вещества.

Пока сушится твердое вещество, фильтрат выливают в делительную воронку и ополаскивают колбу бензолом. Насыщенный антраценом углеводородный слой отделяют, нагревают с сульфатом натрия до просветления, обесцвечивают углем и фильтруют. Слой угля промывают бензолом.

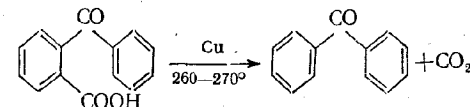
Высушенный в вакууме твердый продукт по возможности полностью переносят из колбы на фильтровальную бумагу и помещают в колбу Эрленмейера на 125 мл. Ксилольно-бензольный раствор выливают в реакционную колбу и нагревают на паровой бане до растворения остатков антрацена; горячий раствор переливают в колбу Эрленмейера, содержащую основную порцию продукта, и ополаскивают реакционную колбу бензолом. В горло колбы помещают воронку с фильтром, колбу нагревают на горячей плитке, при этом пары растворителя смачивают фильтр и нагревают воронку. Затем раствор фильтруют в другую колбу Эрленмейера, промывают колбу и фильтр бензолом и оставляют для кристаллизации. Антрацен выделяется в виде тонких, бесцветных, сильно флуоресцирующих пластинок, т. пл. 216° (испр.), выход 2,8 г.

Следует соблюдать определенную осторожность, так как в работе используются легковоспламеняющиеся растворители.

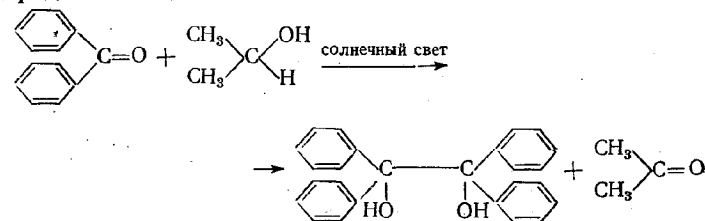
## Глава 29

### БЕНЗОФЕНОН И БЕНЗПИНАКОН

Из различных методов получения бензофенона нами выбран описываемый здесь метод декарбоксилирования *o*-бензоилбензойной кислоты в присутствии медного катализатора, получаемого из карбоната меди. Процесс состоит в нагревании при определенной температуре расплавленной кислоты в присутствии катализатора.



В отсутствие катализатора кислота циклизуется в антрахинон. По окончании декарбоксилирования продукт выделяют отгонкой его из реакционной смеси. Бензофенон существует в двух аллотропных формах — лабильной (т. пл. 26°) и стабильной (т. пл. 48°). При перегонке обычно получается лабильная форма бензофенона, представляющая собой жидкость, которая в отсутствие затравки очень медленно затвердевает в прозрачные кристаллы; при потирании о стенки или внесении кристаллов стабильной модификации жидкость быстро затвердевает, превращаясь в стабильную форму. Бензофенон бесцветен, но, подобно  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным алифатическим кетонам, поглощает ультрафиолетовые лучи. Поглощенная энергия увеличивает его активность, в результате чего становится возможным фотохимическое восстановление, при котором изопропиловый спирт служит донором водорода



При действии солнечного света на раствор бензофенона в изопропиловом спирте выделяются кристаллы бензпинакона, а изопропиловый спирт окисляется до ацетона. Этот опыт удается только в теплую погоду в результате нескольких дней облучения пробы на ярком солнечном свете.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### 1. Бензофенон<sup>1</sup>

Смесь 15 г безводной *o*-бензоилбензойной кислоты и 0,5 г основного карбоната меди слегка нагревают в перегонной колбе емкостью 50 мл на голом пламени при помешивании до получения однородного плава и окончания реакции нейтрализации. Затем колбу закрывают пробкой и нагревают на паровой бане с отсасыванием для удаления образовавшейся воды. После этого колбу закрепляют для нагревания на голом пламени, вставляют пробку с термометром, шарик которого опускают в плав, а к отводной трубке колбы присоединяют резиновую трубку со стеклянным наконечником, который погружают в цилиндр с водой для наблюдения за выделением двуокиси углерода. Количество воды в цилиндре должно быть минимальным, чтобы избежать засасывания ее в колбу. Нагревают колбу на небольшом голом пламени до 265°, поддерживая эту температуру возможно точнее до окончания реакции. В процессе реакции непрерывно выделяется газ, а через 20—25 мин. из прозрачного раствора выпадает металлическая медь. Еще через 5 мин. (температура все еще 265°), когда выделение пузырьков газа прекращается, удаляют ловушку, гасят горелку и переставляют термометр так, как это нужно для перегонки. Бензофенон перегоняют на голом пламени с воздушным холодильником и собирают в предварительно взвешенную колбу. Бензофенон кипит при 294° (не испр.) или 306° (испр.). Конденсат обычно бесцветен или имеет светло-желтую окраску. Перегонку прекращают при повышении температуры кипения на 4—5° или при появлении темно-желтого погона\*.

Записывают вес бензофенона (11—13 г) и пытаются закристаллизовать его путем охлаждения или потиранием о стенки стеклянной палочкой. Если в лабораторном воздухе не содержится достаточного количества кристаллов устойчивой формы бензофенона для затравки, продукт получается в ла-

<sup>1</sup> G. Doherty, J. Am. Chem. Soc., 50, 571 (1928).

\* Темный остаток в колбе можно разжигать, а медь выделить путем добавления бензола и кипячения массы в течение получаса; темный раствор сливают и, если нужно, процесс повторяют.

бильной, трудно затвердевающей форме. Для ускорения кристаллизации в жидкость вносят на кончике стеклянной палочки кристаллик обычного стабильного бензофенона и протирают стенки стеклянной палочкой. При начале кристаллизации ощущается некоторое разогревание. Бензофенон хорошо кристаллизуется из лигроина (т. кип. лигроина 60—90°); при кристаллизации из спирта большое количество вещества остается в маточном растворе.

В приемник к закристаллизовавшемуся продукту приливают лигроин (1,5 мл на 1 г) и нагревают на паровой бане. Не обесцвечивая углем и не фильтруя, раствор охлаждают на ледяной бане до появления мути и выделения масла. Охлаждение прекращают и в раствор вносят затравку. После начала кристаллизации раствор перемешивают и вновь охлаждают на ледяной бане. Кристаллы отделяют на воронке Бюхнера и отмывают окрашенные в желтый цвет примеси 30—40 мл свежего охлажденного льдом растворителя. Если продукт окрашен, его вновь перекристаллизовывают. При медленном охлаждении раствора без применения затравки можно получить очень крупные кристаллы бензофенона. Выход 9,5—11,5 г; т. пл. 47—48°.

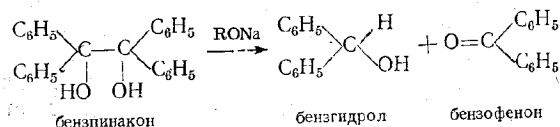
### 2. Бензпинакон<sup>1</sup>

В круглодонной колбе на 100 мл нагревают до растворения смесь 60—70 мл изопропилового спирта и 10 г бензофенона, доливают изопропиловый спирт до горла колбы и добавляют одну каплю ледяной уксусной кислоты (если не добавит кислоты, то продукт реакции может быть гидролизован щелочью, извлекаемой из стекла). Колбу закрывают хорошо подобранной и хорошо отжатой корковой пробкой, которую дополнительно привязывают проволокой. Опускают колбу вниз горлом в стакан на 100 мл и выставляют на яркий солнечный свет. Бензпинакон плохо растворим в спирте, поэтому за его образованием можно следить по выделению на стенках колбы маленьких бесцветных кристаллов (бензофенон образует крупные призм). При выполнении опыта в Кембридже в августе первые кристаллы появлялись уже через 5 часов и реакция практически заканчивалась (95%-ный выход) через 4 дня. Зимой реакция продолжается две недели, выпадающий бензофенон переводят в раствор нагреванием на паровой бане. По окончании реакции колбу, если нужно, охлаждают и отделяют продукт, который сразу получается чистым (т. пл. 188—189°). В случае малого выхода маточный раствор вновь облучают.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Издательство, 1949, стр. 98.

## 3. Щелочное разложение

Небольшое количество бензпинакона (т. пл. 189°) суспендируют в спирте и нагревают взвесью до кипения, чтобы убедиться, что количество растворителя недостаточно для полного растворения вещества. Затем добавляют одну каплю раствора едкого натра, нагревают 1—2 мин. и наблюдают результат. Раствор содержит равные части бензгидрола (т. пл. 68°) и бензофенона (т. пл. 48°), образовавшихся в результате реакции.

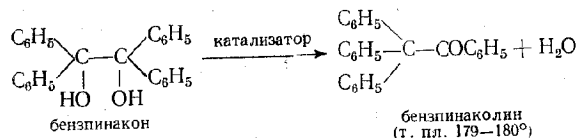


Низкоплавкие продукты реакции значительно более растворимы, чем исходное вещество.

При добавлении к бензофенону вместо уксусной кислоты (как это делается при получении бензпинакона) небольшого кусочка металлического натрия (0,05 г) бензофенон почти количественно превращается в бензгидрол. Реакция требует солнечного освещения и считается законченной при исчезновении зеленовато-голубоватой окраски. Раствор разбавляют водой, подкисляют и упаривают. В этом случае в результате фотохимического восстановления также образуется бензпинакон, но он тотчас же разлагается алкоголем натрия. Образующийся при расщеплении бензофенон снова превращается в бензпинакон и опять разлагается.

4. Пинаколиновая перегруппировка<sup>1</sup>

Реакция превращения бензпинакона в бензпинаколин протекает с большой скоростью и характеризуется высоким выходом.



В колбе Эрленмейера на 125 мл, снабженной обратным холодильником, нагревают 1—2 мин. смесь из 5 г бензпинакона,

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Издательство, 1949, стр. 97.

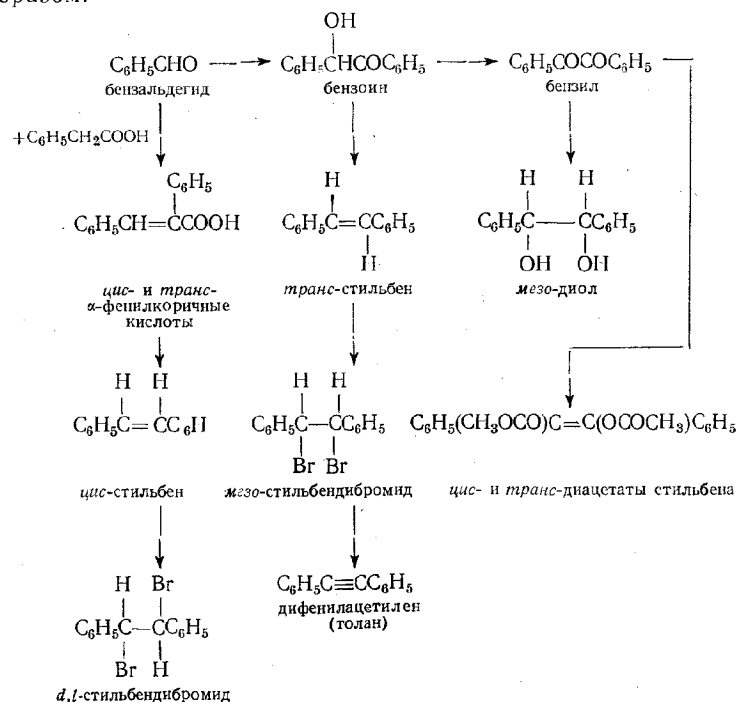
25 мл уксусной кислоты и 2—3 маленьких кристаллов иода (0,05 г) до растворения кристаллов. Полученный красный раствор кипятят еще 5 мин., охлаждают, при этом бензпинаколин выделяется в виде вязкой пастообразной массы. Смесь разбавляют спиртом, продукт отделяют и промывают спиртом для освобождения от иода. Полученный продукт можно использовать без дополнительной очистки, выход 95%.

## Глава 30

## ПРОИЗВОДНЫЕ 1,2-ДИФЕНИЛЭТАНА\*

Ниже приводится метод быстрого приготовления небольших количеств двенадцати родственных соединений из бензальдегида и фенилуксусной кислоты.

Схема превращений может быть представлена следующим образом:



\* Указание преподавателю. При хорошо организованной работе, проходящей без помех, опыты могут быть выполнены приблизительно за 4 рабочих дня. Преподаватель может назначить сроки, в которые студент может выполнить максимальное число синтезов; он может разрешить также предъявлять образцы только конечных продуктов.

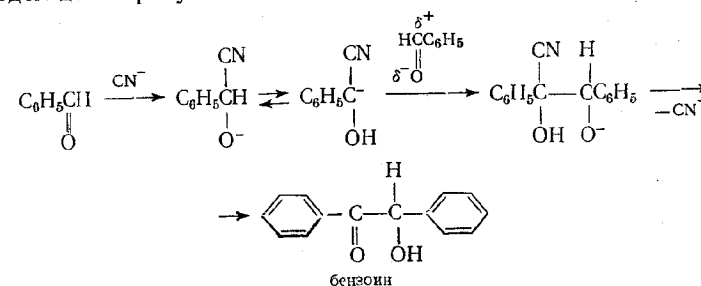
В прописях указаны количества реагентов, достаточные для получения промежуточных соединений в количествах несколько больших, чем требуется для проведения всех последовательных стадий синтеза. Если опыты будут проводиться одновременно, то весь ряд синтезов может быть осуществлен в очень небольшой отрезок рабочего времени. Например, можно начать приготовление бензоина (записывают время начала работы, не полагаясь на память!) и во время 30 мин. нагревания приступить к приготовлению α-фенилкоричной кислоты, для образования которой требуется 35 мин. кипятить реакционную массу. За это время можно закончить приготовление бензоина и оставить его для кристаллизации. Реакционную массу, содержащую фенилкоричные кислоты, можно в свою очередь отставить для охлаждения, пока не появится возможность вновь заняться ею. Точно также не следует терять время, пока идет кристаллизация продуктов, нужно использовать его для других операций.

Стереохимия и механизмы реакций рассматриваются при описании методов получения отдельных продуктов. Для некоторых соединений, имеющих характерные спектры поглощения в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра, в соответствующих разделах приведены мелким шрифтом нужные спектроскопические константы.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

## 1. Бензоин

d,l-Бензоин получается при конденсации двух молекул бензальдегида в присутствии цианида калия.



Бензоин представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, мол. в. 212,24, т. пл. 135°. Максимум поглощения спиртовых и хлороформных растворов соответствует следующим длинам волн:  $\lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}$  247 мμ ( $E=14\,500$ );  $\lambda_{\text{CHCl}_3}$  2,88; 5,93; 6,21; 6,28; 6,8<sub>5</sub> м.



Как типичный  $\alpha$ -кетоспирт (сравните с *d*-фруктозой), бензоин восстанавливает жидкость Фелинга (в спиртовом растворе) и образует озазон (т. пл. 225°); 2,4-динитрофенилгидразон бензоина кристаллизуется из спирта в виде оранжево-желтых пластинок (т. пл. 239°).

**Абсорбционная спектроскопия.** Соединения, содержащие сопряженные системы двойных связей, такие, как  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ ,  $\text{R}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{R}$  и  $\text{R}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{C}(\text{R})=\text{O}$ , способны к избирательному поглощению одной или нескольких определенных длин волн ( $\lambda$ ) в ультрафиолетовой области спектра, охватывающей длины волн от 210 до 380 мк. Это явление связано с колебаниями электронов в ненасыщенных системах вследствие поглощения ими лучистой энергии определенной частоты колебаний. Длина волны, при которой происходит поглощение, или положение

характеристической полосы поглощения в ультрафиолетовом спектре, не зависит от концентрации раствора (обычно применяют спиртовые растворы вещества). Интенсивность поглощения, однако, прямо пропорциональна концентрации растворенного вещества и выражается в виде коэффициента поглощения  $E$ , определяемого по уравнению:

$$E = \frac{A}{l \cdot c}$$

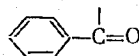
где  $A$ —поглощение (оптическая плотность);  
 $l$ —длина пути прохождения света через раствор (длина кюветы), см;  
 $c$ —концентрация, моль/л.

Если приготовить раствор, где в данном объеме растворителя будет находиться точно известное количество вещества, то с помощью обычного спектрофотометра Бекмана или регистрирующего спектрофотометра Бекмана или Кэри можно точно определить положение и интенсивность полос поглощения. На рис. 52 изображен спектр поглощения для раствора бензоина, определенной концентрации (0,062 мг вещества в 10 мл 95%-ного этилового спирта), полученный на спектрофотометре Кэри с применением кюветы в 2 см; максимум поглощения при 247 мк равенется 0,85. Следовательно:

$$c = 0,062 \cdot \frac{1}{1000} \cdot 100 \cdot \frac{1}{212,24} = 0,0000292 \text{ моль/л}$$

$$E = \frac{0,85}{2 \cdot 0,0000292} = 14500$$

Оптические характеристики записывают следующим образом:  $\lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} 247 \text{ мк}$  ( $E=14500$ ). Если для неочищенного образца бензоина  $E=7250$  при 247 мк, то можно считать, что он содержит только 50% бензоина. Максимум поглощения при 247 мк характеризует присутствие фенилкетонной группы



в которой карбонильная группа сопряжена с ненасыщенным бензольным кольцом. Алифатические  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны  $\text{RCH}=\text{CHC}(\text{R})=\text{O}$ , обладают избирательным поглощением в ультрафиолетовой области при приблизительно одинаковой длине волны. 2,4-Динитрофенилгидразон бензоина поглощает более интенсивно и при большей длине волны:  $\lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} 386 \text{ мк}$  ( $E=27500$ ).

Поглощение в инфракрасной области спектра с длиной волны от 2 до 16 м связано не с колебаниями электронов, а с продольным и поперечным растяжением и сгибанием характерных групп, таких, как гидроксильная или карбонильная. Полосы поглощения, появляющиеся в области 2—8 м, приписывают как наличию специфических функциональных групп, так и наличию гидроксильных и карбонильных групп. Пока еще не все полосы, появляющиеся в длинноволновой области спектра 8—16 м, могут быть интерпретированы; тем не менее эта область очень характерна для рассматриваемых соединений со специфическими с функциональными группами; эту часть инфракрасного спектра образно называют областью «отпечатка пальцев» и часто используют для сравнения спектра поглощения неизвестных и известных веществ. Если два спектра точно накладываются друг на друга, можно утверждать, что соединения идентичны. Интенсивность поглощения в инфракрасной области спектра пока еще измеряется с недостаточной точностью и воспроизводимостью (по сравнению с измерениями в ультрафиолетовой области спектра, проводимыми легко) и обычно ее не выражают численной величиной коэффициента поглощения. Однако полоса, обусловленная присутствием данной функциональной группы, становится более интенсивной по сравнению с другими полосами при наличии возрастающего числа групп одинакового типа.

Положение полосы поглощения в инфракрасной области спектра можно определять, указывая на длину волны, при которой поглощение максимальное; так,  $\lambda_{\text{CHCl}_3} 6,00 \text{ м}$  означает, что раствор вещества в хлороформе (около 20 мг/мл) имеет максимальное поглощение при длине волны 6,00 м. По другому методу указывают частоту колебаний ( $\nu$ ) избирательно поглощаемого излучения, измеренную в волновых числах ( $\text{см}^{-1}$ ). Волновое число—это обратная величина длины волны, выраженной в сантиметрах:

$$\lambda(\mu) = \frac{1 \cdot 10^4}{\nu(\text{см}^{-1})}$$

Например, если  $\lambda=5,737$ , соответствующее волновое число будет равно  $1743 \text{ см}^{-1}$ .

На рис. 53 показан спектр поглощения бензоина в инфракрасной области, определенный в хлороформном растворе с помощью спектрофотометра Берда с двумя световыми пучками.

Приводим полосы поглощений, характерные для некоторых функциональных групп: гидроксильная группа 2,88 м; сопряженная карбонильная группа 5,93; фенильная группа в сопряжении с карбонильной группой 6,21; 6,28; 6,68 и 6,85 м. Часть спектра с длиной волны больше 7 м относится к области «отпечатка пальцев».

**Получение бензоина.** В круглодонной колбе на 100 мл с прилифованным холодильником растворяют 1,5 г цианида калия (яд, не разливать!) в 15 мл воды, добавляют 30 мл 95%-ного спирта и 15 мл чистого бензальдегида\*, 30 мин. слабо кипятят

\* Указание преподавателю. Продажный бензальдегид стабилизирован 0,1% гидрохинона. Если имеющийся бензальдегид окрашен в желтый цвет или содержит бензойную кислоту, его следует промыть равным объемом 5%-ного раствора соды, пока не перестанет выделяться двуокись углерода. Верхний слой сушат над хлористым кальцием и перегоняют, не давая горячей жидкости соприкасаться с воздухом (т. кип. 178—180°).

раствор на водяной бане и оставляют для кристаллизации. Если кристаллизация не начинается в течение нескольких минут, ее вызывают потиранием стеклянной палочкой капли раствора о горло колбы. По окончании кристаллизации продукт отделяют и отмывают от желтого маточного раствора водным спиртом (1:1). Маточный раствор и промывные воды, содержащие цианид выливают в раковину, после чего промывают ее

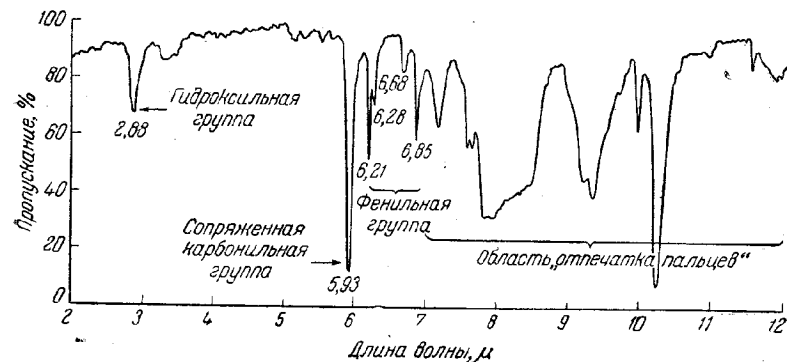
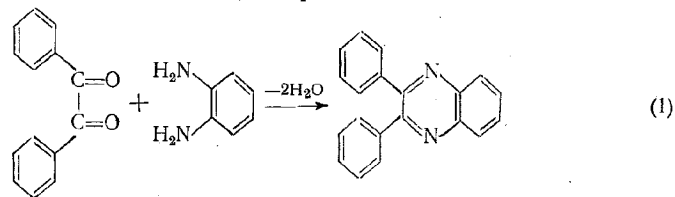


Рис. 53. Спектр поглощения бензоина в инфракрасной области спектра.

большим количеством воды. Бензоин получается бесцветным с хорошей температурой плавления (134—135°); выход 10—12 г.

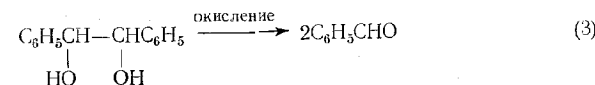
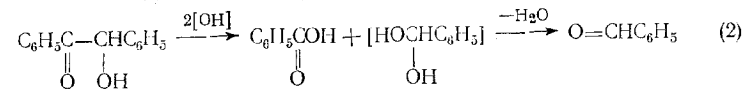
При упаривании маточного раствора до объема 20 мл получается добавочное количество вещества (1,8 г; т. пл. 133—134,5°), общий выход 13,7 г (87%). Перекристаллизацию почти без потерь можно проводить из метилового спирта (11 мл/г) или 95%-ного этилового спирта (7 мл/г).

## 2. Бензил и 2,3-дифенилхиноксалин



	Бензил	o-Фенилендиамин	2,3 Дифенилхиноксалин
Мол. в.	210,22	108,14	282,33
Т. пл., °C	96	103	126
$\lambda$ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, мμ	260	—	245
$\lambda$ CHCl <sub>3</sub> , мμ	5,93; 6,22; 6,85	—	—
E	22000	—	41900

Бензоин легко окисляется в соответствующий α-дикетонбензил, смесью азотной и уксусной кислот или сульфатом меди в пиридине. При окислении бензоина бихроматом натрия в уксусной кислоте выход бензила ниже, так как часть вещества превращается в бензальдегид в результате расщепления связи между двумя окисленными атомами углерода, которые активированы связанными с ними фенильными группами (2). Подобно этому при окислении гидробензоина бихроматом или перманганатом также получается главным образом бензальдегид и лишь следы бензила (3)



При конденсации бензила с o-фенилендиамином образуется хиноксалиновое производное — 2,3-дифенилхиноксалин (1). Эта реакция характерна для α-дикетонс. Образующееся во время конденсации гетероциклическое кольцо конденсировано с бензольным кольцом в бициклическую систему, аналогичную нафталину.

Бензил содержит две карбонильные группы, каждая из которых сопряжена с ненасыщенной фенильной группой. Он окрашен в желтый цвет, в то время как бензоин, который содержит только одну карбонильную группу, сопряженную с фенильной группой, бесцветен. Кроме того, бензил имеет максимум поглощения при большей длине волны ( $\lambda$  C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 260 мμ) и характеризуется большей интенсивностью поглощения ( $E=22\,000$ ), чем бензоин. Спектры поглощения бензоина и бензила в инфракрасной области аналогичны, но у бензила отсутствует полоса, характеризующая гидроксильную группу.

**Получение бензила.** В колбе Эрленмейера на 125 мл нагревают на водяной бане в течение 2 час. смесь из 4 г бензоина, 20 мл уксусной кислоты и 10 мл концентрированной азотной кислоты; затем охлаждают смесь под краном, добавляют 75 мл воды, перемешивают 1—2 мин., чтобы лучше осело вещество. Бледно-желтый осадок отделяют и промывают на воронке Хирша. Кристаллы на фильтре хорошо отжимают. Неочищенный продукт (вес сухого вещества 3,7—3,9 г; т. пл. 90—92°) можно без высушивания кристаллизовать из метилового спирта. Записывают форму кристаллов, цвет и температуру плавления очищенного продукта.

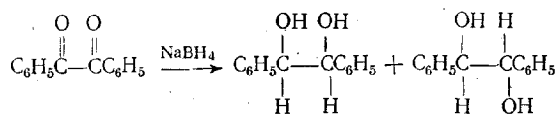
Для обнаружения неокисленного бензоина растворяют 0,5 г неочищенного или перекристаллизованного бензила в 0,5 мл этилового (96%) или метилового спирта и добавляют

каплю 10%-ного раствора едкого натра. При наличии бензоина раствор вскоре приобретает красный цвет, который объясняется образованием комплекса бензила с продуктом самоокисления бензоина. Если образец не содержит бензоина, окраска не появляется. Добавьте небольшое количество бензоина, вызовите появление окраски и заметьте, что если пробирку закрыть и энергично встряхнуть, окраска исчезнет; если оставить раствор в покое, окраска появляется вновь.

**Получение 2,3-дифенилхиноксалина.** Продажный *о*-фенилендиамин, если его не очистить, обычно окрашен (окисляется на воздухе), и при использовании его для конденсации с бензилом получаются плохие результаты. Для очистки помещают 200 мг вещества на дно пробирки размером 20×150 мм. Пробирку эвакуируют водоструйным насосом, закрепляют ее в горизонтальном положении и нагревают дно пробирки на голом пламени, чтобы отогнать или возогнать бесцветный *о*-фенилендиамин в верхнюю часть пробирки. В таком положении пробирку охлаждают и извлекают кристаллы *о*-фенилендиамина.

В такую же пробирку отвешивают 0,2 г бензила (теоретическое количество 210 мг) и 0,1 г чистого *о*-фенилендиамина (теоретическое количество 108 мг) и нагревают смесь 10 мин. на паровой бане; расплавленная сначала смесь затвердевает в светло-коричневую массу, которую растворяют в горячем метиловом спирте (около 5 мл) и оставляют на кристаллизацию. Если кристаллизация не начинается вскоре, раствор еще раз нагревают и разбавляют небольшим количеством воды до насыщения. Кристаллы тотчас же отфильтровывают, так как они легко окисляются в продукт коричневого цвета. 2,5-Дифенилхиноксалин образует бесцветные иглы, т. пл. 125—126°, выход 185 мг, спектральная характеристика  $\lambda_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$  245 мμ,  $E=41900$ .

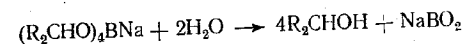
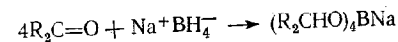
### 3. мезо-Гидробензоин



	Бензил	мезо-Гидробензоин	<i>d,l</i> -Гидробензоин
Мол. в. ....	210,22	214,25	214,25
Т. пл., °C ...	96	137	120

В результате присоединения двух атомов водорода к бензоину или четырех атомов водорода к бензилу получается смесь стереоизомерных диолов, в которой преобладает *мезо*-гидробензоин. Восстановление проводят быстро с помощью

боргидрида натрия  $\text{Na}^+\text{BH}_4^-$  в растворе спирта. Высокая стоимость реагента компенсируется его низким молекулярным весом (37,85) и тем, что 1 моль гидрида восстанавливает 4 моля кетона.

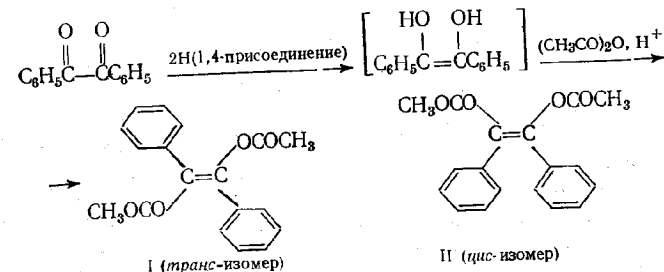


В учебной практике лучше исходить из бензила (а не бензоина), так как при работе с бензилом о степени восстановления вещества можно судить по исчезновению желтой окраски. Количество боргидрида X, требуемое для восстановления 500 мг бензила (мол. в. 210,22), рассчитывают следующим образом:

$$X = \frac{500 \cdot 37,85 \cdot 2}{210,22 \cdot 4} = 45 \text{ мг}$$

**Получение мезо-гидробензоина.** В колбе Эрленмейера на 50 мл растворяют 0,5 г бензила в 5 мл 95%-ного спирта, охлаждают раствор в проточной воде до образования тонкой взвеси и добавляют 0,1 г боргидрида натрия (большой избыток). Бензил растворяется, смесь разогревается и в течение 2—3 мин. желтая окраска исчезает. Через 10 мин. добавляют 5 мл воды, нагревают раствор до кипения, фильтруют, разбавляют водой до получения насыщенного раствора (10 мл) и оставляют для кристаллизации. *мезо*-Гидробензоин выделяется в виде блестящих тонких пластинок; т. пл. 136—137°; выход 0,35 г. Спектральная характеристика *мезо*-гидробензоина  $\lambda_{\text{CHCl}_3}$  2,82; 2,96 μ.

### 4. Восстановительное ацетилирование бензила



*транс*-Изомер (I) плавится при 155°;  $\lambda_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$  271 мμ,  $E=23400$ .  
*цис*-Изомер (II) плавится при 119°;  $\lambda_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$  265 мμ,  $E=12800$ .  
 Молекулярный вес смеси изомеров 296,31;  $\lambda_{\text{CHCl}_3}$  5,70; 7,9—8,0 μ.

В 1899 г. Тиле впервые осуществил присоединение водорода к бензилу в положение 1,4, показав, что восстановление бензила цинковой пылью в смеси уксусного ангидрида и серной кислоты заключается в присоединении водорода к  $\alpha$ -дикетонной группировке в положение 1,4 и в ацетилировании образующегося непредельного диола, прежде чем он подвергнется превращению в бензоин. Реакция восстановительного ацетилирования приводит к образованию смеси пространственных изомеров I и II. Тиле и последующим исследователям удалось выделить в неочищенном виде более растворимый *цис*-стильбен- $\alpha,\beta$ -диолдиацетат (II), плавящийся при более низкой температуре. Хроматографическое разделение в данном случае невозможно, так как оба изомера в одинаковой степени адсорбируются окисью алюминия. Однако можно получить оба изомера в чистом виде описываемой ниже фракционной кристаллизацией. В предлагаемом методе при получении смеси изомеров серная кислота заменена соляной, так как первая увеличивает количество окрашенных примесей и восстанавливается до серы и сероводорода\*.

В течение 50 лет конфигурация этих двух геометрических изомеров оставалась неустановленной, но высказанное предположение о том, что изомер с более высокой температурой плавления обладает симметричной *транс*-конфигурацией (I), в конце концов оказалось правильным. Спектры поглощения в инфракрасной области в данном случае оказались бесполезными. Рисунок 54 показывает, что в рассматриваемой области (2—8  $\mu$ ) спектры, характеризующие ацетоксильные группы, почти идентичны, но различны в области «отпечатка пальцев» (8—12  $\mu$ ). Однако спектры поглощения изомеров в ультрафиолетовой области заметно отличаются и, по аналогии с *цис*- и *транс*-стильбеном (раздел 5), можно сделать справедливое заключение, что высококипящий изомер имеет конфигурацию I, так как его максимум поглощения лежит в более длинноволновой области и интенсивность поглощения больше, чем у второго изомера.

**Получение *цис*- и *транс*-стильбен- $\alpha,\beta$ -диолдиацетатов.** Охлаждают в ледяной бане одну пробирку (20×150 мм), содержащую 7 мл уксусного ангидрида, и другую (13×100 мм), содержащую 1 мл концентрированной соляной кислоты. Кислоту с помощью пипетки по каплям вливают в ангидрид не быстрее чем за минуту. Пробирку насухо вытирают снаружи, выливают раствор в колбу Эрленмейера на 50 мл, содержащую 1 г чистого бензила и 1 г цинковой пыли, помещают в лед и перемешивают 2—3 мин., затем вынимают из льда и держат в руке, а если начинается разогревание, опять охлаждают. После прекращения выделения тепла смесь оставляют на 5 мин., добавляют 25 мл воды, перемешивают, растирают все комочки и

\* Если в приводимом ниже методе вместо смеси соляная кислота—уксусный ангидрид применять ацетилхлорид, единственным продуктом реакции будет *цис*-изомер.

вновь оставляют для гидролиза избытка уксусного ангидрида; отфильтровывают продукт вместе с цинковой пылью, промывают водой, хорошо отжимают, отсасывают и для растворения органических веществ размешивают с 70 мл эфира (сушка не обязательна!); добавляют 4 г безводного сернокислого натрия, несколько минут встряхивают, фильтруют раствор в колбу Эрленмейера на 125 мл, фильтрат концентрируют (водяная баня, кипяточные камешки, отсасывание) до объема приблизительно 15 мл\*, закрывают колбу и оставляют раствор для кристаллизации.

Вскоре *транс*-изомер (I) начинает выделяться в форме призматических игл и через 20—25 мин. кристаллизация пре-

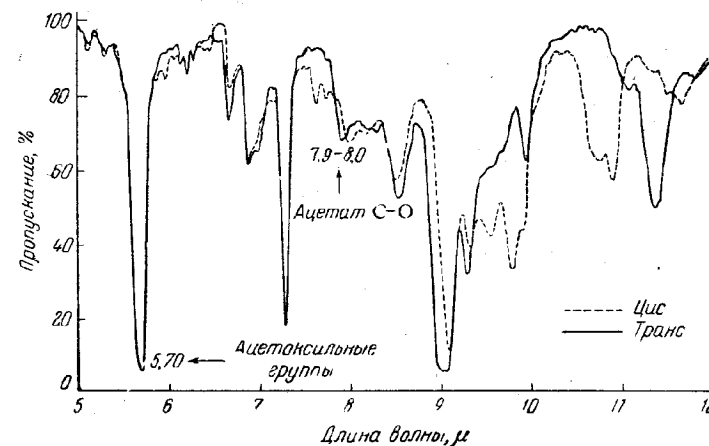


Рис. 54. Спектр поглощения *цис*- и *транс*-изомеров стильбен- $\alpha,\beta$ -диолдиацетата в инфракрасной области спектра.

крашается. Удаление и упаривание маточного раствора удобно производить следующим образом. Колбу Эрленмейера на 25 мл, снабженную отводной трубкой, нагревают на водяной бане, затем с помощью капиллярной пипетки переносят часть эфирного раствора, покрывающего кристаллы, по каплям в теплую колбу. Если эфир испаряется с той же скоростью, с какой добавляется раствор, вся операция заканчивается очень быстро, после чего кристаллы промывают небольшим количеством свежего эфира и промывную жидкость испаряют, как описано выше. Выход *транс*-диацетата около 294 мг (I), т. пл. 154—156°.

\* В другую колбу такого же объема отмеряют 15 мл растворителя и сравнивают уровень в обеих колбах.

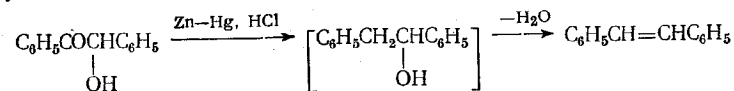
После упаривания эфира полученный белый осадок растворяют в 10 мл метилового спирта, оставляют раствор на 10 мин.; заражают маленьким кристаллом *транс*-диацетата I и через 20—30 мин. получают еще около 58 мг вещества (т. пл. 153—156°). Затем маточный раствор и промывные воды упаривают до объема 7—8 мл, оставляют при комнатной температуре и опять вносят затравку — кристалл *транс*-диацетата (I), что дает еще около 62 мг вещества (т. пл. 153—155°).

Теперь маточный раствор достаточно обогащен *цис*-диацетатом (II) и можно приступить к его выделению. Маточный раствор и промывные воды после отделения третьей порции (I) упаривают до объема 4—5 мл, закрывают колбу пробкой и оставляют на ночь для кристаллизации. Иногда *цис*-диацетат (II) самопроизвольно выделяется в виде больших, очень красивых прямоугольных призм. Если раствор остается пересыщенным, добавляют кристаллик препарата II, что вызывает быструю кристаллизацию вещества в виде мелких кристаллов (выход 215 мг, т. пл. 118—119°; вторая порция 70 мг, т. пл. 116—117°); из маточного раствора выделяют еще 70 мг препарата (т. пл. 116—117°).

### 5. *транс*-Стильбен

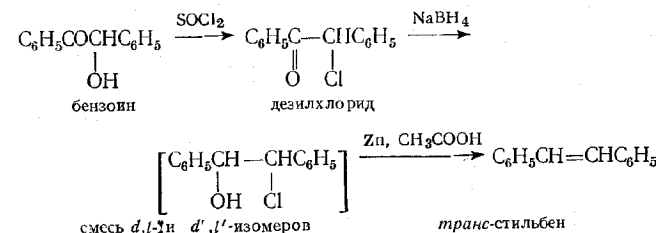
	<i>транс</i> -Стильбен	<i>цис</i> -Стильбен
Мол. в. ....	180,24	180,24
Т. пл., °C ....	125	6
$\lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}$ ....	301, м $\mu$ ( $E=28\,500$ )	280 м $\mu$ ( $E=13\,500$ )
»	226 м $\mu$ ( $E=17\,700$ )	223 м $\mu$ ( $E=23\,000$ )
Теплота гидрирования, ккал ....	-20,1	-25,8

Одним из методов получения *транс*-стильбена является восстановление бензоина амальгамой цинка в смеси спирта с соляной кислотой, протекающее, вероятно, с образованием промежуточного соединения по следующей схеме:



Описываемый ниже метод более быстрый и дает углеводород высокой степени чистоты. Он включает три стадии;

а) замену гидроксильной группы бензоина хлором, причем образуется дезилхлорид, б) восстановление кето-группы дезилхлорида боргидридом натрия, что приводит, по-видимому, к смеси двух диастереоизомерных хлоргидринов, и в) отщепление элементов хлорноватистой кислоты с помощью цинка и уксусной кислоты. Последняя стадия аналогична дебромированию дибромидов олефинов.



*транс*-Стильбен плавится выше *цис*-стильбена и имеет меньший запас энергии. На рис. 55 и 56 приведены спектры поглощения в ультрафиолетовой области спектра, снятые при различных скоростях движения барабана (поэтому шкалы длин волн не совпадали); уменьшение скорости движения барабана вызывало распространение спектральных полос на большее расстояние, но при этом уточнялись границы отдельных полос. В спектре *транс*-стильбена наиболее интенсивная полоса имеет два пика, но для краткости полюсу характеризуют средними величинами двух постоянных  $\lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}$  308 м $\mu$   $E=28\,500$ .

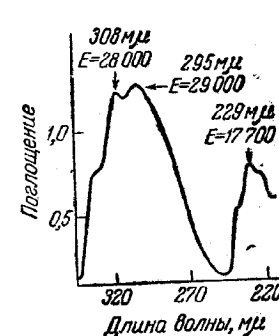


Рис. 55. Спектр поглощения *транс*-стильбена в ультрафиолетовой области спектра.

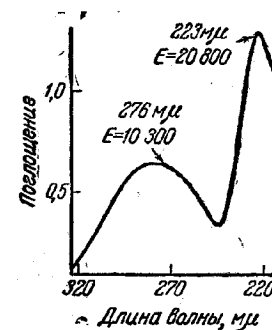


Рис. 56. Спектр поглощения *цис*-стильбена в ультрафиолетовой области спектра.

*цис*-Стильбен заметно отличается от своего *транс*-изомера; полоса, соответствующая большей длине волны, смещена к 276 м $\mu$  и наполовину менее интенсивна; полоса, лежащая при более короткой длине волны, более интенсивна, чем первая. Полосы при 308 и 276 м $\mu$ , по-видимому, характеризуют полную сопряженность системы, обусловленную наличием двух фенильных групп и этиленовой двойной связи. Эта полоса у *транс*-изомера лежит в более длинно-

волновой области и интенсивнее, чем у цис-изомера. Интерференция между двумя ортоводородными атомами фенильных групп стильбена исключает копланарность этих колец и, следовательно, уменьшает резонанс, чем объясняется меньшее поглощение света *цис*-стильбеном.

Спектр поглощения *транс*-стильбена в инфракрасной области (рис. 57) характеризуется наличием четырех полос, относящихся к фенильным группам; почти такие же линии имеются в спектре бензоина (см. рис. 53).

**Получение *транс*-стильбена.** В круглодонную колбу на 100 мл помещают 4 г растертого в порошок бензоина, 4 мл хлористого тионила\*, слегка нагревают на водяной бане в вытяжном шкафу до полного растворения вещества и затем нагревают еще 5 мин. несколько сильнее. Для удаления избытка хлористого тионила (т. кип. 77°) откачивают колбу водоструйным насосом, добавляют 10 мл петroleйного эфира (т. кип. 30—60°), нагревают до кипения и опять откачивают. При этом в виде вязкого светло-желтого масла образуется дезилхлорид, кристаллизующийся при хранении. Его растворяют в 40 мл 95%-ного спирта охлаждают водой и добавляют 360 мг боргидрида натрия (избыток вреден). Размешивают и растирают комки реагента, через 10 мин. к раствору хлоргидрина добавляют 2 г цинковой пыли и 4 мл уксусной кислоты и кипятят в течение 1 часа. Затем смесь охлаждают и после выделения

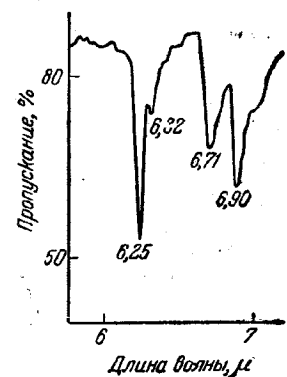


Рис. 57. Спектр поглощения *транс*-стильбена в инфракрасной области спектра.

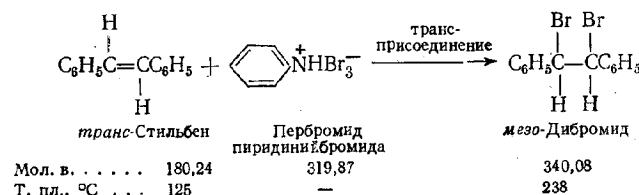
белых кристаллов добавляют 50 мл эфира. Раствор декантируют от основной массы цинка, 2 раза промывают его в делительной воронке равным объемом воды, содержащей 1—2 мл концентрированной соляной кислоты, для растворения основных солей цинка, затем встряхивают с 5%ным раствором соды и насыщенным раствором хлорида натрия, фильтруют через слой безводного сульфата натрия (4 г), упаривают досуха, остаток растворяют в возможно меньшем количестве 95%-ного спирта (30—40 мл) и оставляют для кристаллизации. *Транс*-стильбен выделяется в виде блестящих ромбических пластинок, т. пл. 124—125°; выход 1,8—2,2 г.

Маточный раствор хроматографируют, пропуская его через колонку с окисью алюминия, промытой кислотой. При освеще-

\* Реагент может быть отмерен бюреткой или пипеткой; в последнем случае нельзя всасывать жидкость ртом, пипетку заполняют с помощью водоструйного насоса.

нии колонки в камере ультрафиолетовым светом наблюдают флуоресцирующие полосы, обусловленные побочными продуктами.

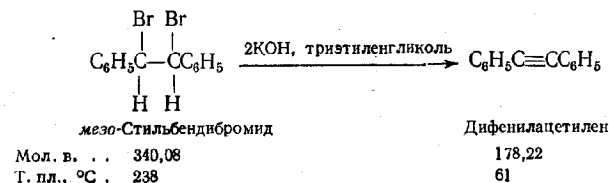
## 6. *мезо*-Стильбендибромид



При взаимодействии *транс*-стильбена с бромом в результате обычного транс-присоединения получается оптически неактивный, нерастворимый *мезо*-дибромид; значительно ниже плавящийся *d,l*-изомер (стр. 216) является побочным продуктом реакции.

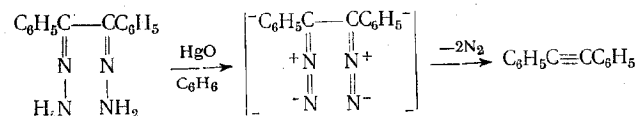
**Получение *мезо*-стильбендибромида.** В колбе Эрленмейера на 125 мл при нагревании на водяной бане растворяют 2 г *транс*-стильбена в 40 мл уксусной кислоты, добавляют 4 г пербромид пиридиний-бромада, перемешивают и, если нужно, смывают кристаллы, попавшие на стенки, небольшим количеством уксусной кислоты, затем нагревают еще 2—3 мин. Почти тотчас же выделяется дибромид стильбена в виде маленьких пластинок. Смесь охлаждают под краном, отделяют выпавшие кристаллы и промывают их метиловым спиртом; выход бесцветных кристаллов 3,2 г, т. пл. 236—237°. Используют 0,5 г синтезированного соединения для получения дифенилацетилена, а остаток сохраняют для другого опыта (см. гл. 31, стр. 220).

## 7. Дифенилацетилен (толан)



Один метод приготовления дифенилацетилена состоит в окислении дигидразона бензила окисью ртути; образующийся при

этом промежуточный диазид теряет азот и превращается в дифенилацетилен



Другой метод состоит в дегидрогалогенировании *мезо*-стильбендидбромида. В ранних работах смесь дибромида и 43%-ного спиртового раствора едкого кали нагревали 24 часа на масляной бане при 140°. В настоящее время реакцию проводят в высококипящем триэтиленгликоле, что сокращает время реакции до нескольких минут.

Спектр поглощения дифенилацетилена в ультрафиолетовой области (рис. 58) характеризуется большой тонкостью структуры, выражающейся в многочисленности полос поглощения. Спектр поглощения в инфракрасной области (рис. 59) имеет четыре полосы, характерные для фенильных групп, но относительная интенсивность полос при 6,7 и 6,9  $\mu$  обратно пропорциональна интенсивности аналогичных полос *транс*-стильбена (см. рис. 57).

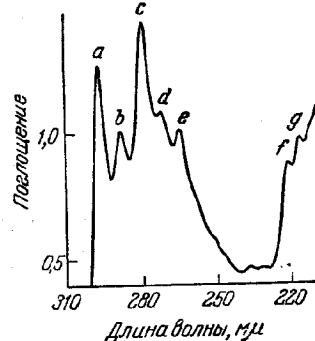


Рис. 58. Спектр поглощения дифенилацетилена в ультрафиолетовой области:  
a—297 м $\mu$ , E=29 400; b—288 м $\mu$ , E=23 250;  
c—279 м $\mu$ , E=33 000; d—272 м $\mu$ , E=25 200;  
e—23 450; e—269 м $\mu$ , f—221 м $\mu$ , E=20 300;  
g—216 м $\mu$ , E=20600.

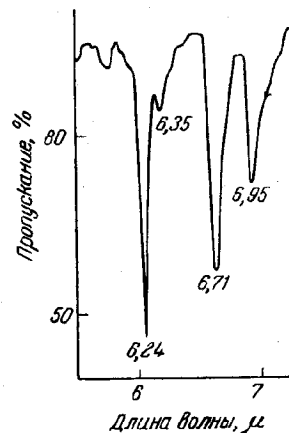
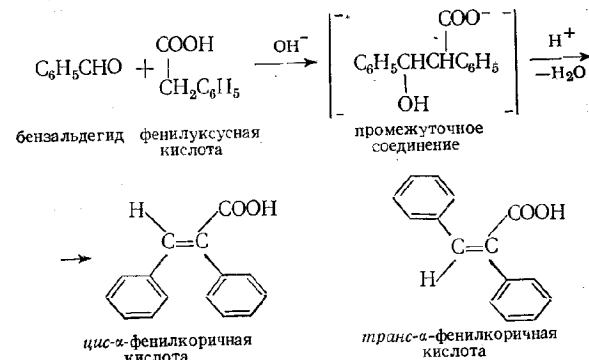


Рис. 59. Спектр поглощения дифенилацетилена в инфракрасной области.

**Получение дифенилацетилена.** В пробирку 20×150 мм помещают 0,5 г *мезо*-стильбендидбромида, 250 мг едкого кали и 2 мл триэтиленгликоля (т. кип. 290°). В другую пробирку (10×75 мм) вставляют термометр и наливают столько триэтиленгликоля, чтобы покрыть шарик термометра. Пробирку с термометром вставляют в первую пробирку, которую зажимают в

вертикальном положении на расстоянии 5 см от пламени микрогорелки. Смесь нагревают на небольшом пламени до 160°, причем начинает выделяться бромид калия. Периодически прекращая нагревание, следят, чтобы температура смеси в течение 5 мин. была в пределах 160—170°. Затем охлаждают пробирку до комнатной температуры, вынимают маленькую пробирку с термометром и добавляют 10 мл воды. Дифенилацетилен выделяется в виде почти бесцветных крупинок, которые отсасывают на воронке Бюхнера. Продукт не требует высушивания и может быть непосредственно перекристаллизован из 95%-ного спирта. При спокойной кристаллизации могут быть получены красивые, очень большие кристаллы; их отделяют, а маточный раствор упаривают, при этом выпадает еще некоторое количество чистого продукта; общий выход 0,23 г, т. пл. 60—61°.

### 8. *цис*- и *транс*- $\alpha$ -Фенилкоричные кислоты



	Бензальдегид	Фенилуксусная кислота	<i>цис</i> - $\alpha$ -Фенилкоричная кислота	<i>транс</i> - $\alpha$ -Фенилкоричная кислота
Мол. в.	106,12	136,14	224,35	224,35
Т. кип., °C	179	265	—	—
Т. пл., °C	—	77	174	138
pK <sub>a</sub> (в 60%-ном спирте)	—	—	6,1	4,8
$\lambda_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	—	—	280 м $\mu$ (E=19 500)	289 м $\mu$ (E=22 500)
$\lambda_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	—	—	223 м $\mu$ (E=32 100)	222 м $\mu$ (E=14 500)

Реакция взаимодействия бензальдегида с фенилуксусной кислотой, при которой образуется смесь  $\alpha$ -карбоновых кислот, производных *цис*- и *транс*-стильбена, является разновидностью альдольной конденсации, известной под названием реакции Пер-

кина. Она осуществляется нагреванием смеси компонентов с уксусным ангидридом и триэтиламином (т. кип.  $89,5^\circ$ , уд. в. 0,729). В процессе реакции фенилуксусная кислота, вероятно, присутствует и в виде аниона и в виде смешанного ангидрида, получающегося в результате взаимодействия с уксусным ангидридом. Примененное в более старых методиках 5-часовое нагревание в настоящее время сокращено в 10 раз путем добавления меньшего количества летучего уксусного ангидрида, применения в качестве второго компонента избыточного количества менее дорогого высококипящего альдегида и применения укороченного холодильника, допускающего отгонку части уксусного ангидрида, а значит и повышение температуры реакции. Побочным продуктом реакции конденсации является *транс*-стильбен. Установлено, что в условиях опыта ни *транс*-, ни *цис*-кислота не декарбоксилируются. По-видимому, углеводород образуется в результате отщепления двуокиси углерода и гидроксильного иона от промежуточного аниона помещен в скобки).

После окончания реакции  $\alpha$ -фенилкоричные кислоты частично находятся в виде смешанных ангидридов, которые могут быть гидролизваны добавлением избытка соляной кислоты. Раствор встряхивают с эфиром, после чего кислоты извлекают щелочью. Нейтрализация уксусной кислотой ( $pK_a$  4,76) вызывает выделение только менее сильной *цис*-кислоты (ср. величины  $pK_a$ ); *транс*-кислота выделяется при подкислении раствора соляной кислотой.

В то время как *цис*-стильбен менее устойчив и плавится ниже, чем *транс*-стильбен, в случае  $\alpha$ -карбоксильных производных зависимость обратная, и поэтому основным продуктом реакции является более устойчивая, плавящаяся при более высокой температуре *цис*-кислота. По-видимому, пространственное затруднение от воздействия карбоксильной и фенильной групп в *транс*-кислоте больше, чем от воздействия двух фенильных групп в *цис*-кислоте. Тот факт, что *транс*-кислота не этерифицируется по Фишеру, а *цис*-кислота этерифицируется, также подтверждает наличие пространственных затруднений.

Как следует из приведенных выше спектральных данных, *цис*- и *транс*- $\alpha$ -фенилкоричные кислоты, подобно *цис*- и *транс*-стильбену, имеют две полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра.

По длине волны и интенсивности поглощения и даже по относительной интенсивности обеих полос карбоновые кислоты очень близки к соответствующим углеводам.

Спектр поглощения *цис*-кислоты в инфракрасной области спектра (рис. 60) имеет наряду с обычными полосами, обусловленными наличием фенильной группы, две полосы, характерные для карбоксильной группы. Одна широкая и неровная полоса простирается в области длин волн от 3 до 4  $\mu$  и характеризует связанную гидроксильную группу кислоты, а другая при 5,96  $\mu$  обусловлена сопряженной карбонильной группой.

**Получение изомерных  $\alpha$ -фенилкоричных кислот.** В пробирку размером 25×150 мм помещают 2,5 г фенилуксусной кислоты, 9 мл бензальдегида, 2 мл триэтиламина и 2 мл уксусного ангидрида, бросают кипящий камешек, устанавливают «охлаждающий палец» и кипятят смесь 35 мин.

Продукт охлаждают, добавляют 4 мл концентрированной соляной кислоты, перемешивают, приливают эфир, нагревают до растворения основной массы осадка и переносят раствор в делительную воронку; раствор дважды промывают водой и дважды экстрагируют смесью 25 мл воды и 5 мл 10%-ного рас-

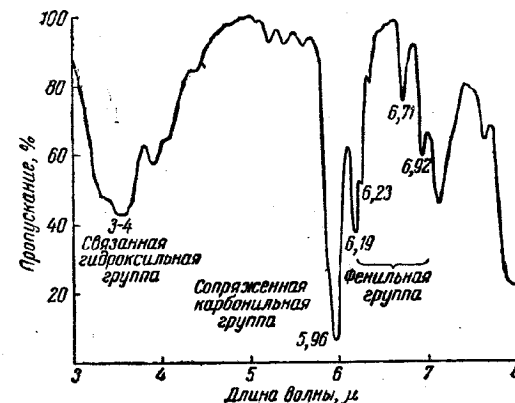


Рис. 60. Спектр поглощения *цис*- $\alpha$ -фенилкоричной кислоты в инфракрасной области спектра.

твора едкого натра\*; темный окрашенный эфирный раствор выливают\*\*, объединенный бесцветный щелочной экстракт подкисляют 5 мл уксусной кислоты до pH 6, отделяют выделившуюся *цис*-кислоту, а фильтрат и промывные воды собирают. Выход *цис*-кислоты 2,9 г, т. пл.  $163-166^\circ$ . Для перекристаллизации растворяют 0,3 г *цис*-кислоты в 8 мл эфира, добавляют 8 мл петролейного эфира (т. кип.  $30-60^\circ$ ), нагревают до кипения, оставляют на кристаллизацию и получают шелковистые иголки (т. пл.  $173-174^\circ$ ).

К водному фильтрату после отделения *цис*-кислоты добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты. Получается

\* При употреблении более концентрированной щелочи может выделяться натриевая соль.

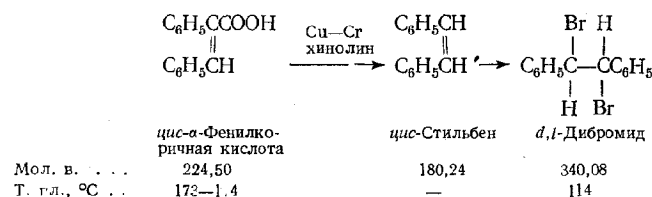
\*\* Чтобы выделить стильбен, этот эфирный раствор промывают насыщенным раствором бисульфита натрия для удаления бензальдегида, сушат, упаривают и остаток кристаллизуют из небольшого количества метилового спирта.



мутная эмульсия, которая через 30 мин. коагулирует, и выделяются кристаллы транс-кислоты. Выход кислоты 0,3 г, т. пл. 136—137°.

Для перекристаллизации растворяют 0,3 г транс-кислоты в 5 мл эфира. Раствор, если нужно, отфильтровывают от следов хлорида натрия, добавляют 10 мл петролейного эфира и выпаривают до 5 мл. Кислота выделяется в виде призм (т. пл. 138—139°).

### 9. *цис*-Стильбен и *d,l*-стильбендибромид



Декарбоксилирование *цис*- $\alpha$ -фенилкоричной кислоты достигается кипячением раствора кислоты в хинолине в присутствии следов медно-хромитного катализатора. Основной характер и высокая температура кипения (237°) делают хинолин особенно удобным растворителем. *цис*-Стильбен, жидкий при комнатной температуре, может быть идентифицирован в виде кристаллического *d,l*-стильбендибромида.

Из *транс*-стильбена, содержащегося в исходном сырье как примесь, образуется небольшое количество *мезо*-дибромида, который легко отделить вследствие плохой растворимости.

Хотя в стильбендибромиде и гидробензоине возможно свободное вращение вокруг простой связи между двумя асимметрическими атомами углерода, измерение дипольных моментов показывает, что молекулы стремятся преимущественно к такой форме или конформации, при которой две фенильные группы взаимно отталкиваются и находятся по возможности на большем расстоянии одна от другой. На рис. 61 показаны проекционные формулы оптимальных конформаций *d*- или *l*-дибромида и *мезо*-дибромида. В этих формулах молекулы расположены по оси связи, соединяющей два асимметрических атома углерода. Ближайший к наблюдателю атом углерода обозначен цифрой 1 и три его другие валентные связи изображены сплошными линиями. Атом углерода, находящийся сзади (обозначен цифрой 2), изображен пунктирной окружностью, а его валентности—пунктирными линиями. В *мезо*-дибромиде две взаимноотталкивающиеся фенильные группы, так же как и два больших атома брома, находятся на противоположных концах молекулы и, следовательно, эта структура значительно симметричнее структуры *d*- (или *l*-)дибромида. Измерение дифракции рентгеновских лучей для твердых стильбендибромидов подтверждает конформации, показанные на рис. 61. Найдены следующие расстояния Br—Br: для *мезо*-дибромида 4,50 Å, для *d,l*-дибромида 3,85 Å. Разница в симметрии

двух оптически неактивных изомеров объясняет заметное отличие их свойств.

Температура плавления

Растворимость  
в эфире при 18°

*d,l*-Дибромид 114°  
*мезо*-Дибромид 237°

1 ч. в 3,7 ч.  
1 ч. в 1025 ч.

**Получение *цис*-стильбена и его дибромида.** В пробирку размером 20×150 мм помещают 2,5 г технической, тщательно высушенной *цис*- $\alpha$ -фенилкоричной кислоты, 0,2 г медно-хромитного\* катализатора, 3 мл хинолина\*\* (т. кип. 237°), вставляют термометр на пробку и смесь в течение 10 мин. нагревают при 235—245°. Кольцо конденсата должно подниматься не больше чем

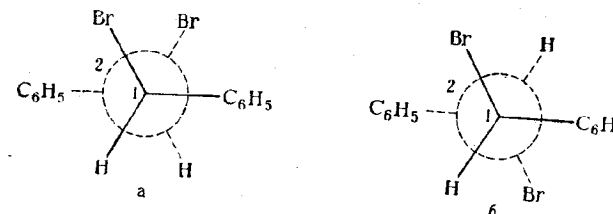


Рис. 61. Проекционные формулы оптимальных конформаций: а—*d*- или *l*-дибромид стильбена; б—*мезо*-дибромид стильбена.

до половины пробирки. Смесь охлаждают, добавляют 30 мл эфира и немного угля для обесцвечивания, фильтруют без отсасывания и удаляют хинолин 3—4-кратной экстракцией водой, содержащей 3—4 мл концентрированной соляной кислоты. Затем промывают насыщенным раствором хлорида натрия, фильтруют через сульфат натрия и отгоняют эфир. Оставшееся коричневатое масло (1,3—1,8 г) представляет собой *цис*-стильбен с примесью небольшого количества транс-изомера, образующегося в результате перегруппировки, вызываемой нагреванием.

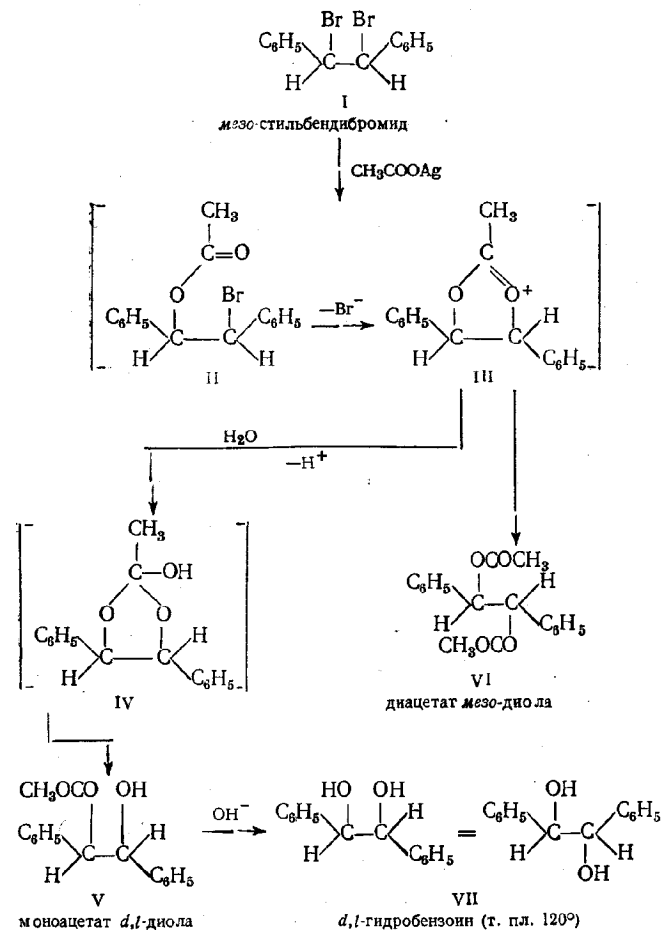
Растворяют 1,5 г неочищенного *цис*-стильбена в затемненном помещении в 10 мл уксусной кислоты, добавляют 1,5 г пербромадида пиридинийбромида. Нагревают на водяной бане до полного растворения реагента, затем охлаждают под краном и трением вызывают выделение небольшого количества (10—20 мг) кристаллов *мезо*-дибромида. Раствор фильтруют с отсасыванием, сильно разбавляют водой и экстрагируют эфиром. Эфирный слой дважды промывают водой и затем 5%-ным раство-

\* Методы приготовления катализатора описаны в J. Am. Chem. Soc., 54, 1138 (1932); там же, 72, 2626 (1950); пригодны обе методики.

\*\* Потемневший при хранении хинолин следует перегнать над небольшим количеством цинковой пыли.

ром бикарбоната натрия до нейтральной реакции, встряхивают с насыщенным раствором хлорида натрия, фильтруют через сульфат натрия и концентрируют до объема 10 мл. Если выделится еще небольшое количество плохо растворимого мезо-дибромид, его отделяют и затем упаривают оставшийся растворитель. В остатке получают *d,l*-дибромид в виде темного масла, легко затвердевающего при трении стеклянной палочкой. Его растворяют в небольшом количестве метилового спирта и оставляют для кристаллизации; *d,l*-дибромид выделяется в виде бесцветных призматических пластинок, т. пл. 113—114°; выход 0,6 г.

## Глава 31

*d,l*-ГИДРОБЕНЗОИН

VII. *d,l*-Гидробензоин

*d,l*-Гидробензоин (VII) одно из немногих рацемических соединений, которые могут быть разделены на оптически активные компоненты простой кристаллизацией. Большинство методов получения этого вещества приводит к образованию трудно разделимых смесей *d,l*- и *мезо*-диолов, в которых более растворимый *d,l*-диол находится в меньшем количестве. Однако при взаимодействии ацетата серебра с *мезо*-стильбендибромидом в растворе уксусной кислоты, содержащей 4% воды, образуется смесь, содержащая значительное количество моноацетата *d,l*-диола (V), в которой изомерный моноацетат *мезо*-диола отсутствует\*. Из этой смеси, содержащей оба диацетата и оба диола, моноацетат *d,l*-диола может быть выделен хроматографически.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА

Получение *d,l*-гидробензоина

В колбу Эрленмейера на 50 мл помещают 2 г *мезо*-стильбендибромид (см. стр. 211), 2 г ацетата серебра, 25 мл уксусной кислоты и 1 мл воды. Смесь перемешивают и нагревают 10 мин. на водяной бане, причем исходная однородная белая взвесь превращается в творожистый густой осадок бромидов серебра, появляется быстро исчезающий розовый оттенок и раствор делается прозрачным и бесцветным. Его охлаждают до комнатной температуры, фильтруют с отсасыванием и промывают осадок бромидов серебра небольшим количеством спирта или ацетона. Фильтрат помещают в делительную воронку, добавляют 60 мл воды, причем образуется похожая на молоко взвесь, и экстрагируют 40 мл эфира. Эфирный экстракт два раза промывают водой и один раз 10%-ным раствором едкого натра (25 мл), сушат, фильтруют и отгоняют эфир (с отсасыванием). На эти операции расходуется примерно 30 мин.

Оставшееся маслянистое вещество растворяют в 3—4 мл бензола и заливают в колонку, содержащую 25 г окиси алюминия; колбу ополаскивают небольшим количеством бензола. Вымывают растворителями (порции по 25 мл) в следующем порядке: 50 мл петролейного эфира, 50 мл смеси петролейного эфира и бензола (1:1), 50 мл бензола, 50 мл смеси бензола и эфира (1:1), 50 мл эфира. Если из первых фракций выделяются маслообразные продукты (диацетаты), а в последующих фракциях ничего не содержится, то вещество из первых

\* В безводной уксусной кислоте основным продуктом реакции является диацетат *мезо*-гидробензоина (VI). Согласно приведенному механизму в реакциях II→III и III→VI имеет место Вальденовское обращение.

фракций выбрасывают. Моноацетат *d,l*-диола (т. пл. 87°) должен появиться в промежуточных фракциях в виде медленно затвердевающего (например, в течение ночи) маслообразного вещества. Если в дальнейшем получатся твердые фракции, то определяют температуры плавления первой и последней из них и в случае совпадения температур плавления все фракции объединяют, для чего каждую порцию вещества растворяют в небольшом количестве эфира, переносят в колбу Эрленмейера на 50 мл, нагревают на водяной бане (с отсасыванием) и определяют вес полученного продукта (0,6 г). Моноацетат *d,l*-диола растворяют в 10 мл 95%-ного спирта, добавляют 5 мл 10%-ного раствора едкого натра, нагревают 10 мин. на водяной бане,

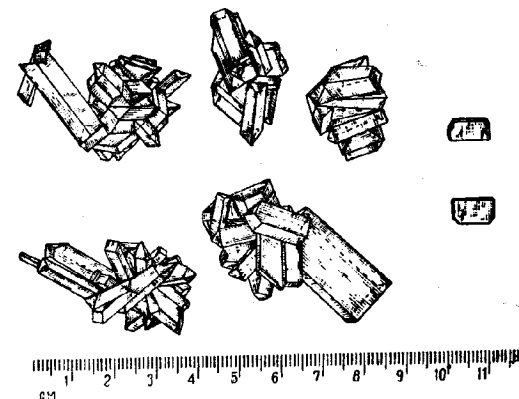


Рис. 62. Кристаллы *d*- и *l*-гидробензоина. Верхний кристалл справа  $\alpha_D - 97,0^\circ$ , кристалл под ним  $\alpha_D + 97,0^\circ$ .

разбавляют 30 мл воды, охлаждают и потиранием стеклянной палочкой вызывают кристаллизацию *d,l*-гидробензоина. Диол часто осаждается из водного раствора в виде низкоплавкого гидрата, поэтому его лучше экстрагировать эфиром. Высушенный и профильтрованный эфирный раствор концентрируют в вакууме до объема 10 мл, добавляют 15 мл петролейного эфира и медленно упаривают раствор, пока не начнут выделяться кристаллы, т. пл. 120°, выход 0,35 г.

Образование и отделение гемидрических призм оптически активных *d*- и *l*-изомеров требует медленной кристаллизации из эфира; для этой операции лучше объединить препараты, полученные в нескольких опытах.

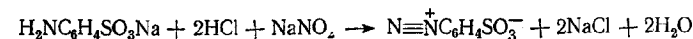
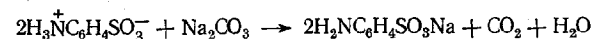
Если не удастся сразу идентифицировать кристаллы энантиоморфной гемидрической формы, нужно выбрать от-

дельные кристаллы, растворы которых являются сильно правои- или левовращающими. Кристаллы, полученные выпариванием *d*- и *l*-растворов, затем можно вводить в качестве затравки в концентрированный эфирный раствор *d,l*-диола. Кристаллы опускают в колбу как можно дальше друг от друга. Если закрыть колбу ватой и оставить ее в холодильнике, то образуются кристаллы в виде двух скоплений, в которых различима противоположная гемиядриа (рис. 62).

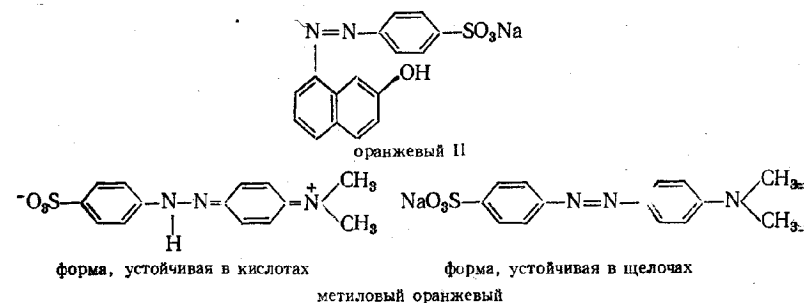
## Глава 32

## АЗОКРАСИТЕЛИ

В этой главе описаны реакции диазотирования сульфаниловой кислоты и сочетания соли диазония с фенолом или амином. Сульфаниловая кислота плохо растворима в воде, поэтому ее превращают в растворимую натриевую соль, раствор обрабатывают нитритом натрия и затем подкисляют; по мере освобождения аминогруппа диазотируется и выделяется соль диазония в виде биполярного иона.



При сочетании диазотированной сульфаниловой кислоты с 2-нафтолом в щелочном растворе образуется краситель оранжевый II, при сочетании той же соли диазония с *N,N*-диметиланилином в слабокислом растворе (водная уксусная кислота) получается метиловый оранжевый.



Метиловый оранжевый является индикатором; он меняет цвет при pH 3,2—4,4 вследствие превращения одного хромофора (азогруппа) в другой (хиноидная система).

Приготовьте один из двух красителей, обменяйтесь образцами с соседом и испытайте оба красителя. Оба вещества окрашивают шерсть, шелк и кожу; избегайте попадания их на руки.

Отмывают руки теплым, слабо подкисленным серной кислотой раствором перманганата, пока они не окрасятся двуокисью марганца, а затем удаляют окраску теплым разбавленным раствором бисульфита.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### 1. Диазотирование

В колбе Эрленмейера на 125 мл растворяют при кипячении 4,8 г кристаллической сульфаниловой кислоты (моногидрат) в 50 мл 2,5%-ного раствора соды (или берут 1,33 г безводной соды и 50 мл воды). Раствор охлаждают водой, добавляют 1,9 г нитрита натрия, перемешивают до растворения нитрита и переливают в стакан или колбу, содержащую около 25 г льда и 5 мл концентрированной соляной кислоты. Через несколько минут должен выделиться белый порошкообразный осадок соли диазония. Продукт не отделяют, его употребляют в виде взвеси. Он более устойчив, чем другие соли диазония, и может храниться в течение нескольких часов.

### 2. Оранжевый II (натриевая соль 1-*п*-сульфобензолазонафта-2)

В 20 мл 10%-ного холодного раствора едкого натра растворяют 3,6 г 2-нафта и приливают при перемешивании взвесь диазотированной сульфаниловой кислоты. Сочетание происходит очень быстро, и краситель, являющийся натриевой солью, легко выделяется из раствора вследствие присутствия значительного избытка ионов натрия (из прибавленных соды, нитрита и щелочи). Кристаллическую массу тщательно перемешивают и через 5—10 мин. нагревают до полного растворения. Добавляют 10 г хлорида натрия, чтобы уменьшить растворимость кристаллизующегося вещества, и вновь нагревают. После этого стакан с раствором охлаждают в ледяной воде\*. Продукт отделяют на воронке Бюхнера. Для вымывания остатков вещества из стакана и для отмывания продукта от темного маточного раствора лучше пользоваться насыщенным раствором хлорида натрия, а не водой. Вещество отфильтровывается и сохнет медленно\*\*

\* Охлаждение способствует образованию более легко фильтрующегося продукта. Если время позволяет, еще лучше дать раствору остыть при комнатной температуре.

\*\* Если требуется прервать фильтрование, то при включенном насосе на вакуумную резиновую трубку, ближе к фильтровальной склянке, надевают винтовой зажим, перекрывают его, наполняют воронку и отключают насос; разрежение сохранится и фильтрование будет продолжаться.

и содержит около 20% хлорида натрия. Выход неочищенного продукта не имеет значения и его не сушат до очистки. Краситель слишком хорошо растворим, чтобы его можно было перекристаллизовать из воды. Его можно получить достаточно чистым, добавляя к горячему профильтрованному водному раствору насыщенный раствор хлорида натрия и охлаждая его, но еще лучшие кристаллы получаются из водного спирта. Отфильтрованное вещество переносят в стакан, смывают водой остатки вещества с воронки и бумаги и нагревают до кипения, при этом вещество переходит в раствор. Избытка воды брать не следует, но ее должно быть столько, чтобы вещество не выделялось при фильтровании (около 50 мл). Отсасывают раствор на воронке Бюхнера, которая должна быть предварительно нагрета на паровой бане. Переносят фильтрат в чистую колбу Эрленмейера, замечают объем, и если он превышает 60 мл, то излишний растворитель отгоняют. Гасят горелку, охлаждают раствор до 80°, добавляют 100—125 мл спирта, хорошо охлаждают смесь и отделяют продукт. Кристаллы и стакан промывают маточным раствором и под конец небольшим количеством спирта. Выход чистого кристаллического продукта 6—8 г. Оранжевый II выделяется из водного спирта с двумя молекулами кристаллизационной воды; это надо учесть при расчете выхода. Кристаллизационную воду удаляют нагреванием при 120°, при этом вещество приобретает огненно-красный цвет.

### 3. Метилоранжевый (натриевая соль *п*-сульфобензолазо-4-диметиланилина)

Хорошо перемешивают в пробирке 3,2 мл диметиланилина и 2,5 мл ледяной уксусной кислоты. Полученный раствор приливают к взвеси диазотированной сульфаниловой кислоты, находящейся в стакане емкостью 400 мл, и хорошо перемешивают. Через 5—10 мин. образуется густая паста красной устойчивой в кислоте модификации красителя. Для превращения в оранжевую натриевую соль к ней добавляют 35 мл 10%-ного раствора едкого натра, хорошо перемешивают и нагревают до кипения; при этом большая часть красителя переходит в раствор. Смесь охлаждают в ледяной воде и отфильтровывают продукт на воронке Бюхнера. Для отмывки темного маточного раствора и для ополаскивания стакана лучше пользоваться насыщенным раствором хлорида натрия.

Продукт не требует сушки и сразу же может быть перекристаллизован из воды. Предварительно для определения условий кристаллизации делают пробу на растворимость. Выход препарата 5—6 г

## Испытание красителей

### Растворимость и окраска

Сравните растворимость в воде оранжевого II и метилового оранжевого и объясните разницу структурными особенностями соединений; обработайте первый раствор щелочью и отметьте изменение в оттенке окраски, происходящее вследствие образования соли. Ко второму раствору поочередно добавьте кислоту и щелочь.

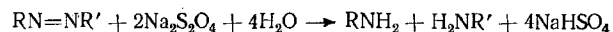
### Восстановление

Азосоединения легко характеризуются по их взаимодействию с восстановителями, которые обуславливают их расщепление по месту двойной связи с образованием двух бесцветных аминов. За реакцией легко следить по изменению окраски. Ею пользуются для получения оксиаминов и подобных соединений, для анализа азокрасителей (титрование восстановителями) и для идентификации азосоединений по продуктам расщепления.

а) *Восстановление в кислой среде.* Растворяют 0,5 г хлорида олова (II) в 1 мл концентрированной соляной кислоты, добавляют 0,1 г азосоединения и нагревают. Должен получиться бесцветный раствор, который при разбавлении водой не дает осадка. Аминофенол или диаминопроизводные находятся в виде растворимых хлоргидратов. Другой продукт расщепления — сульфаниловая кислота достаточно растворима, чтобы оставаться в растворе.

б) *Восстановление в нейтральной среде.* Смешивают немного азокрасителя с 1 мл воды, добавляют небольшое количество гидросульфита натрия и нагревают смесь до тех пор, пока она не перестанет изменяться. Проверьте растворимость в щелочи осадка, образующегося при восстановлении оранжевого II. Если после восстановления метилового оранжевого получится прозрачный некристаллизующийся раствор, повторяют опыт с несколько большим количеством вещества.

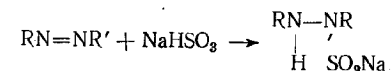
Восстановление гидросульфитом натрия можно выразить следующим уравнением:



Если требуется доказать, что выделяющееся вещество представляет собой амин, то его нужно отделить прежде, чем испытывать растворимость в соляной кислоте, так как добавление кислоты в реакционную смесь вызовет разложение гидросульфита, сопровождающееся выделением серы.

### Присоединение бисульфита

Образование амина при восстановлении окрашенного соединения не является достаточным доказательством наличия в нем азогруппы. Нитросоединения также восстанавливаются в амины. Другой характерной реакцией азосоединений является взаимодействие с бисульфитом натрия, которое, вероятно, протекает следующим образом:



В этой реакции присоединения поведение группы  $\text{N}=\text{N}$  аналогично поведению группы  $\text{C}=\text{O}$ . Продукт присоединения или бесцветен, или окрашен слабее исходного азосоединения. Нитросоединения не реагируют с бисульфитом натрия.

Две капли 10%-ного раствора едкого натра приливают к 1 мл насыщенного раствора бисульфита натрия, смесь нагревают, добавляют несколько капель водного раствора азосоединения, опять нагревают и, если тотчас же не наступит изменение, оставляют на несколько минут.

## Глава 33

***n*-ХЛОРТОЛУОЛ**

Растворяют *n*-толуидин в рассчитанном количестве соляной кислоты, добавляют еще два эквивалента кислоты и охлаждают смесь льдом до выделения хлоргидрата в виде пасты, которую обрабатывают при 0°—5° нитритом натрия (один эквивалент); выделяющаяся при этом азотистая кислота реагирует с амином, образуя соль диазония  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{Cl}^-$ . Соляная кислота, расходуемая на образование хлоргидрата амина и на выделение азотистой кислоты из нитрита натрия, необходима еще для создания достаточно кислой среды, предотвращающей образование диазоаминосоединения и перегруппировку соли диазония.

Восстанавливают сульфат меди сульфитом натрия в присутствии хлорида натрия; полученный белый кристаллический хлорид меди (I) для защиты от действия кислорода воздуха оставляют под слоем восстанавливающего раствора; перед употреблением его растворяют в соляной кислоте. При добавлении хлорида меди к раствору соли диазония образуется комплексное соединение, быстро разлагающееся с образованием *n*-хлортолуола и азота. Смесь сильно загрязнена, но может быть очищена перегонкой с паром, причем в кубле остается большинство примесей и все соли; перегоняется же достаточно чистое вещество, в котором присутствуют только следы желтого пигмента, удаляемого последующей перегонкой высушенного масла.

**ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ****1. Получение хлорида меди (I)**

В перегонной колбе на 500 мл, пригодной для перегонки с паром, растворяют при нагревании 30 г кристаллического сульфата меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) в 100 мл воды и добавляют 10 г хлорида натрия; при этом может выпасть небольшой осадок основного хлорида меди. Готовят раствор сульфита натрия из 7 г бисульфита натрия, 4,5 г едкого натра и 50 мл воды и прибавляют его не слишком быстро к горячему раствору сульфата

меди. Смесь энергично встряхивают и ставят колбу в холодную воду\* в наклонном положении, удобном для декантации. Пока производят диазотирование, колба охлаждается и хлорид меди (I) оседает. При надобности декантируют верхний слой жидкости, белый осадок промывают один раз водой декантацией и растворяют в 45 мл концентрированной соляной кислоты, причем образуется двойное соединение. Раствор легко окисляется воздухом и его следует пускать в работу без промедления.

**2. Диазотирование**

В колбу Эрленмейера на 125 мл помещают 11 г *n*-толуидина, 15 мл воды и 10 мл концентрированной соляной кислоты. Смесь нагревают на голом пламени до растворения амина; это подтверждает, что весь амин перешел в хлоргидрат. Добавляют еще 15 мл кислоты и хорошо охлаждают раствор в ледяной воде; оставляют колбу в охлаждающей смеси и готовят раствор 7 г нитрита натрия в 20 мл воды. Диазотирование проводится при температуре 0°—5°, поэтому в взвесь хлоргидрата амина периодически добавляют кусочки льда так, чтобы в смеси всегда находился лед. Каждые 5 мин. в колбу, не вынимая ее из льда и встряхивая, приливают немного раствора нитрита. При этом вещество растворяется и образуется прозрачный раствор соли диазония. Через 3—4 мин. его испытывают на присутствие азотистой кислоты: для этого погружают стеклянную палочку в раствор, набранную каплю опускают в маленькую пробирку и добавляют несколько капель воды. Погружают в пробирку полосу иодкрахмальной бумаги; моментальное появление темносиней окраски, обусловленное образованием комплексного соединения иода с крахмалом, указывает на присутствие азотистой кислоты (испытание проводят только после разбавления водой, так как крепкая кислота дает такое же окрашивание). Раствор оставляют в ледяной воде.

**3. Реакция Зандмейера**

Заканчивают приготовление раствора хлорида меди (I), охлаждают его в ледяной воде, вливают в раствор хлористого диазония через воронку с длинным отростком и ополаскивают колбу. Встряхивают смесь в течение 10 мин. при комнатной температуре, наблюдая образование комплексного соединения и его разложение с выделением азота и маслообразного продукта. Присоединяют колбу к источнику пара и холодильнику,

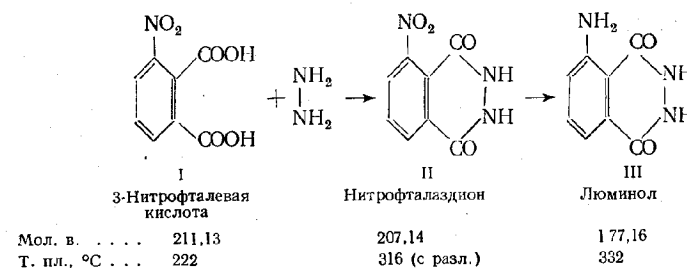
\* Если требуется прервать работу, то это можно сделать на этой стадии, оставляя хлорид меди под слоем раствора восстановителя.

но не начинают перегонку с паром, пока не прекратится выделение азота и не отделится слой масла. Затем включают паровую баню и, когда жидкость нагреется, начинают пропускать пар. При пропускании в холодный раствор пара он будет конденсироваться и увеличивать объем жидкости. Подсчитывают количество воды, требуемое для перегонки с паром всего продукта, считая на 100%-ный выход. Азеотропная смесь *n*-хлортолуола и воды перегоняется при 95°. Студент должен определить сам, являются ли следы масла, появляющегося в дистилляте после отгонки основной массы продукта, примесью или *n*-хлортолуолом. *n*-Хлортолуол (уд. в. 1,07) тяжелее воды, но легче того раствора неорганических солей, в котором он получался. Дистиллят экстрагируют небольшим количеством эфира, который промывают 10%-ным раствором едкого натра (для удаления следов *n*-крезола), раствором соли и фильтруют во взвешенную колбу через безводный сульфат натрия. Отгоняют эфир (с отсасыванием), определяют вес (около 9 г) и рассчитывают выход в процентах.

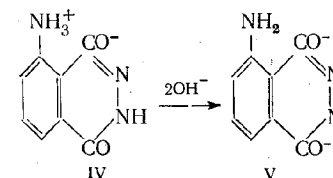
Неочищенный продукт обычно содержит примесь, окрашивающую его в желтый цвет, природа которой неизвестна. Эта примесь не азосоединение, так как не обесцвечивается гидросульфитом. Она не удаляется при встряхивании с концентрированной серной кислотой и не отделяется при пропускании через колонку с окисью алюминия. Она может быть, однако, удалена перегонкой продукта из колбы на 25 мл с коротким воздушным холодильником. При перегонке такого маленького количества потери будут велики, но цель — получение средней фракции высокой чистоты, не считаясь с выходом, будет достигнута. Чистый *n*-хлортолуол — бесцветная жидкость, т. кип. 162° (испр.) и около 159° (неиспр.), т. пл. 7°. Перегоняют медленно до начала отгонки чистого продукта; в этот момент перегонку останавливают, присоединяют чистый холодильник и приемник и возобновляют перегонку, собирая продукт, кипящий в интервале 1°. Перегонку прекращают прежде, чем в приемник начнут попадать брызги желтого продукта. Критерием чистоты полученного вещества является кристаллизация, вызываемая охлаждением и трением, а также соответствующая температура плавления.

## Глава 34

## ЛЮМИНОЛ



5-Аминофталазидон-1,4 (III), обычно называемый люминолом, так как окисление этого соединения сопровождается выделением света, получается восстановлением нитропроизводного (II), которое в свою очередь образуется в результате нагревания соли 3-нитрофталевой кислоты (I) с гидразином. По старым прописям сульфат гидразина и щелочной раствор кислоты упаривали досуха и прокаливали полученную смесь в печи при 165°. На проведение реакции требовалось 4,5 часа. Реакция идет значительно быстрее, если прибавить к водному раствору соли гидразина высококипящий триэтиленгликоль (т. кип. 290°), отогнать избыток воды и быстро нагреть реакционную смесь до 210—215°; при этой температуре образование продукта (II) заканчивается за несколько минут. Нитрофталазидон (II) нерастворим в разбавленных кислотах, но растворим в щелочах (енолизация). Гидросульфитом натрия в щелочном растворе он восстанавливается в люминол (III). В разбавленных слабых или нейтральных растворах люминол существует главным образом в виде биполярного иона (IV).





Этот ион отличается красивой синей флуоресценцией. Щелочной раствор содержит анион (V) и при окислении\* его смесью перекиси водорода и феррицианида калия проявляет особенно заметную люминесценцию.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА

### Получение люминола

Нагревают на водяной бане колбу, содержащую 15 мл воды. В пробирке 20×150 мм, нагреваемой на голом пламени, растворяют 1 г 3-нитрофталево́й кислоты в 2 мл 8%-ного водного раствора гидразина\*\*, добавляют 3 мл триэтиленгликоля и укрепляют на штативе пробирку в вертикальном положении на расстоянии 5 см от бунзеновской горелки. В пробирку вставляют термометр и отводную трубку, соединенную с водоструйным насосом (см. рис. 40), и энергично кипятят раствор, чтобы отогнать избыток воды (110—130°). Затем быстро (в течение 3—4 мин.) нагревают смесь до 215°, замечают время и поддерживают 2 мин. температуру 215—220°, время от времени слегка нагревая пробирку. Охлаждают пробирку до 100°, причем часто появляются кристаллы, добавляют 15 мл горячей воды, вновь охлаждают холодной водой и отделяют светло-желтое зернистое нитросоединение (I); вес сухого вещества 0,7 г\*\*\*.

Не высушивая нитросоединение, его помещают в ту же пробирку, добавляют 5 мл 10%-ного раствора едкого натра, перемешивают палочкой и к образующемуся коричнево-красному раствору добавляют 3 г гидросульфита натрия (дигидрат, мол. в. 210,15). Вещество смывают со стенок небольшим количеством воды. Нагревают до кипения, перемешивают и сохраняют смесь горячей в течение 5 мин. За это время должно выделиться некоторое количество продукта восстановления. Затем добавляют 2 мл уксусной кислоты, охлаждают водой, перемешивают и отделяют выделившийся светло-желтый осадок люминола (III). При оставлении фильтрата на ночь, обычно выпадает еще некоторое количество (0,1—0,2 г) люминола. Чтобы наблюдать лю-

минесценцию люминола, выпавший люминол сразу растворяют в 10 мл раствора едкого натра (10%) и 90 мл воды (раствор А). Отдельно готовят раствор Б, смешивая 20 мл 3%-ного раствора феррицианида калия, 20 мл 3%-ной перекиси водорода и 160 мл воды. Разбавляют 25 мл раствора А 175 мл воды и, перейдя в темное помещение, сливают оба раствора одновременно в колбу через опущенную в нее воронку. Колбу встряхивают и наблюдают люминесценцию раствора, для увеличения яркости которой постепенно добавляют еще небольшое количество раствора щелочи.

\* Теоретическое объяснение этого явления дано в книге A. Etienne, *Hétérocycles hexatomique avec deux atomes d'azote. Groupe de la Piridazine*, Masson et Cie., Paris, 1953, p. 1134—1136. Несколько методов демонстрации хемилюминесценции люминола описаны в статье E. H. Huntress, Z. N. Stanley, A. S. Parker, *J. Chem. Ed.*, 11, 142 (1934).

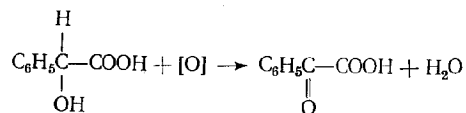
\*\* 8%-ный раствор гидразина готовят разбавлением водой 31,2 г раствора продажного 64%-ного гидразина до объема 250 мл.

\*\*\* При добавлении горячей воды и последующем охлаждении получается вещество, фильтрующееся лучше, чем при добавлении сразу холодной воды.

## Глава 35

БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА  
И ФЕНИЛГЛИОКСИЛОВАЯ КИСЛОТА

При окислении миндальной кислоты в определенных условиях получается фенилглиоксиловая кислота



Если окислителем является перманганат калия в кислой среде, то  $\alpha$ -кетокислота декарбоксилируется до бензальдегида.



Бензальдегид далее окисляется в бензойную кислоту. Даже в растворе, содержащем значительное количество серной кислоты, часть перманганата превращается в нерастворимую двуокись марганца. Нет необходимости отделять этот объемистый осадок и упаривать фильтрат; можно восстановить двуокись марганца бисульфитом натрия в растворимый сульфат марганца.

Фенилглиоксиловая кислота более устойчива в щелочной среде; она образуется с хорошим выходом при окислении миндальной кислоты эквивалентным количеством перманганата калия в щелочном растворе при низкой температуре. Кислота хорошо растворима в воде; ее легко можно выделить в виде фенилгидразона.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

## 1. Бензойная кислота (окисление в кислой среде)

В колбу Эрленмейера емкостью 250 мл наливают 100 мл воды, 10 мл концентрированной серной кислоты и добавляют 3,8 г миндальной кислоты. Охлаждают полученный раствор до

20° и постепенно, при хорошем перемешивании, добавляют 7,5 г кристаллического перманганата калия. (Обратите внимание на запах масла, отделяющегося в начале реакции.) После добавления всего перманганата обмывают стенки реакционной колбы и при перемешивании нагревают реакционную массу 10 мин. на паровой бане. На этой стадии наблюдается появление небольшого количества бензойной кислоты в смеси с двуокисью марганца. Проводят капельную пробу на присутствие перманганата, цвет которого может быть скрыт коричневой двуокисью. Для этого наносят каплю жидкости на фильтровальную бумагу и рассматривают ее на свет. Ободок жидкости вокруг коричневого пятна должен быть бесцветным, если свободный перманганат отсутствует. В этом случае колбу переносят под тягу и постепенно при перемешивании добавляют 10 г бисульфита натрия  $\text{NaHSO}_3$ . Если осадок бензойной кислоты все же окажется коричневым, можно добавить небольшой избыток восстановителя, однако примесь отдельных твердых частичек двуокиси марганца в белом осадке кислоты будет удалена позже, при перекристаллизации. Смесь хорошо охлаждают на ледяной бане, осадок отделяют и промывают водой. Неочищенную бензойную кислоту (около 2,2 г) можно без предварительной сушки подвергнуть перекристаллизации примерно из 100 мл воды; выход чистого продукта 1,9 г.

Чистая бензойная кислота плавится при 121,5°, растворима в воде (около 0,2 г в 100 мл при 0°). При нагревании кислота возгоняется. Небольшое количество кислоты помещают в стакан на 100 мл, на верх которого помещают небольшую круглодонную колбу, наполненную холодной водой. Осторожно нагревают стакан на небольшом пламени горелки и возгоняют вещество.

## 2. Бензамид

Помещают в пробирку 0,2 г бензойной кислоты, добавляют столько тионилхлорида, чтобы он покрыл кислоту, и осторожно под тягой нагревают смесь на водяной бане, причем выделяется двуокись серы и хлористый водород. Для удаления избытка тионилхлорида (т. кип. 77°) пробирку 5 мин. нагревают на паровой бане при отсасывании. Далее пробирку охлаждают и приливают небольшое количество воды, причем образуется масляобразное вещество и появляется характерный запах бензоилхлорида. Воду сливают, добавляют 1 мл концентрированного аммиака, встряхивают смесь. Образуется белый осадок бензамида  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$  (т. пл. 128°). Бензамид хорошо кристаллизуется из спирта и легко гидролизует кипящим водным раствором щелочи.

### 3. Фенилглиоксиловая кислота (окисление в щелочной среде)

Растворяют 1 г миндальной кислоты в смеси 3 мл 10%-ного раствора едкого натра и 15 мл воды, добавляют 150 г колото-го льда; отмеряют 73 мл 1%-ного раствора перманганата калия и приливают несколько миллилитров этого раствора в ледяной раствор кислоты. После исчезновения окраски вливают остаток перманганата, перемешивают и оставляют смесь на ночь. Затем делают пробу на присутствие избытка перманганата и, если таковой имеется, разрушают его добавлением небольшого количества (0,01 г) бисульфита натрия (проверяют капельной пробой). Выпавшую двуокись марганца отделяют на воронке Бюхнера, первые порции раствора, если они не прозрачны, фильтруют вторично. Раствор слабо подкисляют соляной кислотой по лакмусу и приливают раствор 1 г хлоргидрата фенилгидразина в небольшом количестве горячей воды. Нагревают 15 мин. почти при температуре кипения, охлаждают и отделяют кристаллический желтый фенилгидразон; выход 1 г, т. пл. 159° с разложением (выделение  $\text{CO}_2$ ).

Как уже отмечалось ранее, вероятным продуктом окисления фенилглиоксиловой кислоты является бензальдегид. Фенилгидразон бензальдегида плавится при 156°. Докажите, что вами получен фенилгидразон фенилглиоксиловой кислоты, а не бензальдегида. Напишите формулы обоих веществ. Проведите пробы, позволяющие отличить эти два вещества.

## Глава 36

### АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА (АСПИРИН)

В описываемом ниже эксперименте демонстрируется действие четырех катализаторов ацетилирования: двух оснований — ацетата натрия и пиридина, и двух кислот — кислоты Льюиса (трехфтористый бор) и серной кислоты\*.

#### ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА

##### Получение ацетилсалициловой кислоты

В четыре пробирки (13×100 мм) помещают по 1 г салициловой кислоты и приливают по 2 мл уксусного ангидрида. В первую пробирку добавляют 0,2 г безводного ацетата натрия, перемешивают с помощью термометра, отмечают время, потребное для повышения температуры на 4°, и, продолжая периодически перемешивать, оставляют пробу для завершения ацетилирования. В следующую пробирку помещают чистый термометр, добавляют 5 микрокапель пиридина и поступают, как описано выше. В третью и четвертую пробирки добавляют соответственно по 5 микрокапель эфира трехфтористого бора и концентрированной серной кислоты\*. Сравните активность четырех катализаторов.

Все пробирки помещают на 5 мин. в стакан с горячей водой для растворения твердого остатка и завершения реакции, а затем каждый раствор переливают в коническую колбу на 125 мл, содержащую 50 мл воды. Пробирки ополаскивают водой, перемешивают раствор, чтобы гидролизовать избыток уксусного ангидрида, хорошо охлаждают льдом, отделяют выпавшие кристаллы ацетилсалициловой кислоты; выход 4 г.

Ацетилсалициловая кислота плавится с разложением при 128—137° (по разным литературным источникам); ее можно перекристаллизовать растворением в эфире с последующим добавлением равного объема петролейного эфира; при стоянии в ледяной бане выделяется кристаллическое вещество.

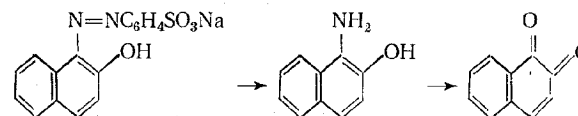
\* Указание преподавателю. Если эфират трехфтористого бора окрашен в темный цвет, его надо перегнать (т. кип. 126°).

Определите растворимость полученного Вами образца аспирина в бензоле и горячей воде и отметьте поведение водного раствора при охлаждении и потирании палочкой. Обратите внимание, что соединение растворяется в растворе холодного бикарбоната натрия и осаждается при добавлении кислот. Сравните таблетку продажного аспирина с полученным вами образцом. Сопоставьте растворимость в воде и бензоле и температуры плавления. В таблетках обычно имеются примеси, добавляемые в качестве связующего при таблетировании. Установите характер примеси — органическое это вещество или неорганическое. Какое безвредное вещество это может быть на основании определенных свойств?

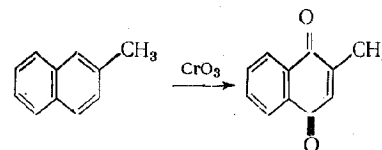
## Глава 37

### ХИНОНЫ

В первой из приведенных в настоящей главе практических работ описано восстановление водного раствора красителя оранжевого II гидросульфитом натрия в водорастворимую натриевую соль сульфаниловой кислоты и нерастворимый в воде 1-аминонафтол-2. Этот промежуточный продукт очищают перекисью водорода в хлорид и окисляют в 1,2-нафтохинон

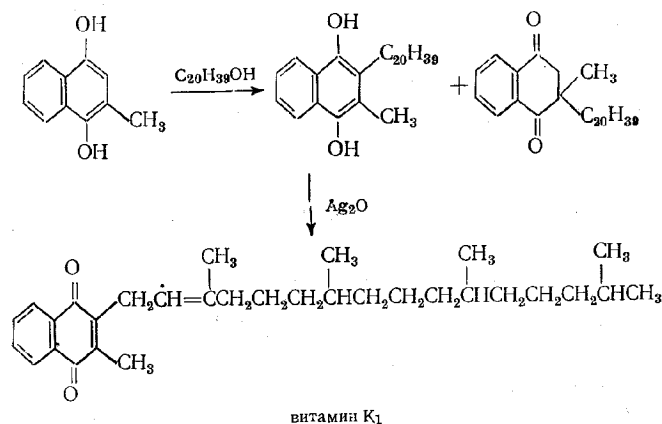


Следующие три практические работы представляют собой последовательные стадии синтеза антигеморрагического витамина  $K_1$  (или его аналога), исходя из углеводородов каменноугольной смолы. 2-Метилнафталин окисляют хромовой кислотой в 2-метил-1,4-нафтохинон желтого цвета



Нафтохинон очищают и восстанавливают в соответствующий гидрохинон путем встряхивания его эфирного раствора с водным раствором гидросульфита натрия. Бесцветный гидрохинон конденсируют с фитолом и полученное вещество окисляют до витамина  $K_1$ .

В этот раздел включена также дополнительная работа, заключающаяся в превращении 2-метил-1,4-нафтохинона через его окись в 3-оксипроизводное фтиокола, который был выделен из туберкулезной палочки, по-видимому, как продукт расщепления витамина  $K_1$  (см. стр. 244).



## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### 1. 1,2-Нафтохинон

В конической колбе на 125 мл растворяют 3,9 г оранжевого II в 50 мл воды, нагревают до 40—50°, добавляют 4,5 г дигидрата гидросульфита натрия и перемешивают до обесцвечивания первоначального красного раствора и выпадения кремового или розового осадка 1-аминонафтола-2. Смесь нагревают почти при температуре кипения до начала вспенивания, охлаждают в ледяной бане, продукт отделяют и промывают водой. Готовят раствор из 1 мл концентрированной соляной кислоты, 20 мл воды и приблизительно 50 мг хлорида олова (антиоксидант), вносят в него осадок аминонафтола, перемешивают, осторожно нагревают и, когда почти все пушистое вещество растворится, фильтруют смесь через тонкий слой норита. Фильтрат переливают в чистую колбу, добавляют 4 мл концентрированной соляной кислоты, нагревают на голом пламени до растворения выпавшего хлоргидрата аминонафтола, а затем хорошо охлаждают в ледяной бане. Бесцветный кристаллический хлоргидрат отделяют, промывают смесью 1 мл концентрированной соляной кислоты и 4 мл воды и оставляют в воронке на время приготовления окисляющего раствора. Растворяют при нагревании 5,5 г кристаллического хлорида железа  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 2 мл концентрированной соляной кислоты и 10 мл воды, охлаждают до комнатной температуры и фильтруют.

Кристаллический хлоргидрат аминонафтола смывают в стакан, перемешивают, добавляют еще воды и нагревают прибли-

зительно при 35° до полного растворения соли. Быстро профильтровывают раствор для отделения следов нерастворившегося вещества и смешивают с раствором хлорида железа (III). Сразу же выделяется 1,2-нафтохинон в виде объемистого осадка, который отфильтровывают и полностью отмывают от следов кислоты. Выход 75%, считая на свободный от соли оранжевый II.

1,2-Нафтохинон представляет собой крайне нестойкое и реакционноспособное соединение, не обладающее четко выраженной температурой плавления и разлагающееся примерно при 145—147°. Прилейте концентрированную соляную кислоту к взвеси небольшого количества 1,2-нафтохинона в горячей воде; растворите небольшое количество вещества в холодном метиловом спирте и добавьте каплю анилина; выделяется красный 4-анилино-1,2-нафтохинон.

### 2. 2-Метил-1,4-нафтохинон

В вытяжном шкафу укрепляют делительную воронку так, чтобы из нее можно было добавить раствор в химический стакан на 600 мл, который при необходимости может быть охлажден в ледяной бане. В воронку помещают раствор окислителя, который готовят растворением 50 г хромового ангидрида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в 35 мл воды и разбавлением образующегося темно-красного раствора 35 мл уксусной кислоты\*, а в стакане смешивают 14,2 г 2-метилнафталина и 150 мл уксусной кислоты. Окислитель добавляют малыми порциями, размешивая смесь термометром и следя, чтобы температура не превысила 60°. (В этот момент для предотвращения дальнейшего повышения температуры может потребоваться охлаждение льдом.) Поочередным добавлением реагента и охлаждением поддерживают все время температуру, близкую к 60°. Прибавление реагента заканчивают примерно за 10 мин. Когда температура начинает непрерывно понижаться, то для завершения окисления раствор осторожно нагревают 1 час на паровой бане (85—90°).

Образующийся темно-зеленый раствор разбавляют водой (до края стакана), тщательно перемешивают несколько минут для более полного осаждения желтого хинона, отделяют продукт на воронке Бюхнера и хорошо промывают его водой до удаления ацетата хрома. Неочищенный продукт, будучи еще влажным, может быть перекристаллизован из 40 мл метило-

\* Ангидрид гигроскопичен, поэтому его следует быстро взвешивать и не оставлять в открытой склянке. Вещество очень медленно растворяется в водной уксусной кислоте, поэтому уксусную кислоту добавляют лишь только после полного растворения ангидрида в воде.

вого спирта (без фильтрования), что дает 6,5—7,3 г вполне чистого 2-метил-1,4-нафтохинона, т. пл. 105—106°. Вещество следует хранить в темноте, так как на свету оно превращается в бледно-желтый труднорастворимый полимер.

### 3. 2-Метил-1,4-нафтогидрохинон

Растворяют при нагревании в колбе Эрленмейера 2 г хинона в 35 мл эфира; раствор помещают в делительную воронку и перемешивают со свежеприготовленным раствором 4 г гидросульфита натрия в 30 мл воды. Раствор становится сперва коричневым (хингидрон), а затем, в течение нескольких минут, бесцветным или светло-желтым. Если это не происходит, то добавляют еще раствор гидросульфита. После отделения водного слоя эфирный раствор для удаления капель воды встряхивают с 25 мл насыщенного раствора хлорида натрия и 1—2 мл насыщенного раствора гидросульфита натрия и фильтруют через бумажный фильтр, смоченный эфиром и на одну треть наполненный сульфатом натрия. Фильтрат упаривают на водяной бане с отсасыванием до почти полного удаления растворителя, охлаждают и добавляют петролейный эфир. Гидрохинон выпадает в виде белого или сероватого порошка. Его отделяют, промывают петролейным эфиром и сушат, выход 1,9 г (вещество не имеет четкой температуры плавления).

### 4. Витамин K<sub>1</sub> (2-метил-3-фитил-1,4-нафтохинон)

Фитол является замещенным аллиловым спиртом, настолько реакционноспособным, что он конденсируется с 2-метил-1,4-нафтохиноном в мягких условиях в присутствии кислот в качестве катализаторов.

При этом во избежание дегидратирования фитола в фитодиен следует избегать перегрева. По окончании реакции смесь разбавляют водой и экстрагируют эфиром. Непрореагировавший исходный продукт извлекают раствором щелочи, содержащим гидросульфит для предотвращения окисления гидрохинона воздухом. В гидрохиноне, соответствующем витамину K<sub>1</sub>, метильная группа является смежной с одной гидроксильной группой, а длинная боковая цепь фитола — с другой; это соединение представляет собой криптофенол, т. е. вещество со скрытыми свойствами фенола, нерастворимое в водной щелочи. Его отделяют от побочного продукта, не содержащего гидроксильных групп, путем кристаллизации из петролейного эфира и окисляют в витамин K<sub>1</sub>.

*Выполнение работы.* Помещают в колбу Эрленмейера на

50 мл 1,5 г фитола\* и 10 мл диоксана, нагревают до 50° на водяной бане и приливают по каплям в течение 15 мин. раствор 1,5 г 2-метил-1,4-нафтогидрохинона и 1,5 мл эфира трехфтористого бора в 10 мл диоксана при постоянном перемешивании смеси. Поддерживают смесь при той же температуре еще 20 мин., охлаждают до 25°, смывают раствор 40 мл эфира в делительную воронку и промывают его двумя порциями воды по 40 мл каждая для удаления трехфтористого бора и диоксана. Для удаления не вошедшего в реакцию гидрохинона добавляют свежеприготовленный раствор 2 г гидросульфита натрия в 40 мл 2%-ного водного раствора едкого натра и 10 мл насыщенного раствора хлорида натрия, способствующего разрушению образующейся эмульсии. Смесь энергично встряхивают до полного исчезновения красной окраски, причем щелочной раствор приобретает коричнево-желтый цвет. После выравнивания давления воронку (для предотвращения окисления продукта) держат закрытой и по разделении смеси сливают желтый раствор, повторяют экстракцию второй и третий раз до тех пор, пока щелочной раствор не станет практически бесцветным. Слабоокрашенный эфирный раствор отделяют, сушат над сульфатом натрия, фильтруют во взвешенную колбу и упаривают фильтрат на водяной бане при слабом отсасывании. Общий выход маслообразного продукта, приобретающего при охлаждении консистенцию воска, 1,7—1,9 г.

Добавляют 10 мл петролейного эфира (т. кип. 20—40°), кипятят и размешивают коричневую реакционную массу шпателем до тех пор, пока она не превратится в белую пасту. Пасту смывают 10—20 мл свежеперегнанного петролейного эфира в маленькие пробирки для центрифугирования, уравнивают объем парных пробирок, охлаждают льдом и центрифугируют. Коричневый верхний слой декантируют в предварительно взвешенную колбу, наполняют пробирки свежей порцией растворителя и размешивают белый осадок до образования взвеси. Затем, как и ранее, охлаждают, центрифугируют и декантируют. Упаривание раствора и промывной жидкости дает 1,1—1,3 г маслообразного вещества. Часть промытого гидрохинона растворяют в 10—15 мл абсолютного эфира и, если образующийся раствор окажется темным или окрашенным в розовый цвет, обесцвечивают его норитом. Добавляют 1 г окиси серебра и 1 г сульфата натрия, встряхивают 20 мин., фильтруют во взвешенную колбу и прозрачный желтый раствор упаривают на водяной бане, удаляя следы растворителя с помощью водоструйного насоса. Вещество не следует излишне подвер-

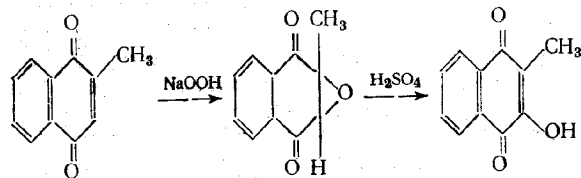
\* Указание преподавателю. Вместо фитола можно взять гераниол; получающийся продукт аналогичен по химическим и физическим свойствам натуральному витамину и обладает заметной антигеморрагической активностью.

гать действию света, пока оно находится в виде хинона. Остаток в виде слегка желтоватой, подвижной маслянистой жидкости представляет собой чистый витамин  $K_1$ ; выход 0,6—0,9 г.

Для наблюдения характерной цветной реакции небольшое количество витамина переносят на кончике палочки в пробирку, смешивают с 1 мл спирта и добавляют 1 мл 10%-ного спиртового раствора едкого кали, при этом получается фтиокол, окрашивающий раствор в красный цвет. Образец витамина  $K_1$  для предохранения от света переносят с помощью пипетки в маленькую реактивную склянку, завернутую в фольгу или черную бумагу.

### 5. Фтиокол (2-метил-3-окси-1,4-нафтохинон)

Растворяют 1 г 2-метил-1,4-нафтохинона в 10 мл горячего спирта, охлаждают до начала кристаллизации и приливают к нему тотчас раствор 0,2 г безводного карбоната натрия в 5 мл воды в смеси с 1 мл холодной 30%-ной перекиси водорода.



Желтый цвет хинона должен немедленно исчезнуть. Добавляют примерно 100 мл воды, охлаждают льдом и отделяют бесцветную кристаллическую окись, выход 0,97 г, т. пл. 93,5—94,5° (чистое вещество плавится при температуре 95,5—96,5°).

К 1 г сухой окиси в конической колбе на 25 мл добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь перемешивают до получения гомогенного темно-красного раствора, спустя 10 мин. охлаждают и медленно добавляют 20 мл воды. Выпавший фтиокол отделяют, промывают и очищают, растворяя его в 25 мл метилового спирта, после чего добавляют несколько капель соляной кислоты до появления чистого желтого окрашивания, обрабатывают раствор норитом, концентрируют и разбавляют водой до насыщения. Можно желтую взвесь перевести в делительную воронку и экстрагировать 25 мл смеси бензола и эфира (1:1). Далее слой органического растворителя сушат над сульфатом натрия и концентрируют до объема примерно 10 мл. Общий выход чистого фтиокола с т. пл. 172—173° составляет 0,84—0,88 г.

## Глава 38

### ПЕРЕГОНКА В ВАКУУМЕ

Для многих веществ обычная перегонка не является удовлетворительным способом очистки или из-за очень высокой температуры кипения, в результате чего происходит их разложение, или вследствие их чувствительности к окислению. В таких случаях очистку можно осуществить перегонкой при пониженном давлении. Ниже описаны некоторые из многочисленных видов перегонных аппаратов. Круглодонные сосуды из стекла пирекс и толстостенные колбы для отсасывания выдерживают вакуум, тем не менее исследователь должен при вакуумной перегонке носить предохранительные очки.

#### 1. Перегонные аппараты

Простой прибор для перегонки в вакууме показан на рис. 63. Он состоит из двух перегонных колб, одна из которых служит приемником. Отводная трубка первой колбы вставляется достаточно глубоко во вторую колбу, соединенную с вакуумным насосом. Приемная колба охлаждается проточной водой, как это описано ниже. Обычно кипение жидкостей при уменьшенном давлении сопровождается сильными толчками, а большинство так называемых «кипятильников» не оказывает влияния при перегонке в вакууме. Поэтому очень важно принять специальные меры для предотвращения толчков. Это осуществляется просасыванием тока мелких пузырьков воздуха через кипящую жидкость с помощью опущенной в нее стеклянной трубки, оттянутой в тонкий капилляр и снабженной сверху кулечком вакуумной резиновой трубки с винтовым зажимом, при помощи которого регулируют ток воздуха. Зажим в начале перегонки закрыт, а после создания вакуума его осторожно открывают до получения устойчивого тока пузырьков. Капилляр

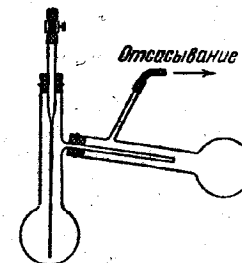


Рис. 63. Прибор для перегонки в вакууме.

должен доходить до самого дна колбы и должен быть тонким и гибким, поскольку в кипящей жидкости он колеблется. Другой способ предотвращения толчков состоит в том, что в колбу помещают столько стеклянной ваты, чтобы ею была заполнена часть пространства над жидкостью.

Для отбора нескольких фракций необходимо выровнять давление и сменить приемную колбу. Если для этого придется открывать прибор со стороны насоса, то жидкость может подняться в вакуированный капилляр и даже в резиновую трубку. Поэтому после некоторого охлаждения нагретой жидкости уменьшают давление насколько возможно, постепенно открывая винтовой зажим с другой стороны прибора; так же постепенно отключают часть прибора, непосредственно соединенную с насосом. После установки чистой колбы зажим закрывают, систему эвакуируют и регулируют ток воздуха до нагревания колбы.

Для проверки герметичности системы можно использовать клапан (см. рис. 24, стр. 60); если резиновая трубка, присоединенная к прибору, перекрыта, зажим, служащий указателем давления, не должен колебаться.

Недостатки описанного аппарата устранены в приборе, представленном на рис. 64. Применение двугорлой колбы Клайзена дает возможность помещать термометр в специальную трубку, что весьма существенно для большинства перегонки. Форма колбы Клайзена такова, что возможность переброса перегоняющейся жидкости в дистиллят при вспенивании или разбрызгивании минимальна. Капилляр и термометр вставляют в суживающиеся горла колбы путем натягивания отрезков резиновых вакуумных трубок, причем сначала резиновую трубку слегка смазывают изнутри глицерином и надевают на суженное горло колбы, а затем в эту трубку вставляют термометр. Такой способ присоединения исключает контакт горячих паров жидкости с резиной. Пробка, соединяющая колбу Клайзена с приемной колбой, не может являться источником значительных загрязнений, поскольку обычно, с ней соприкасается лишь небольшое количество горячих паров. Резиновыми пробками пользуются при температурах до 160°, при более высокой температуре резина размягчается, поэтому пользуются аккуратно подогнанными корковыми пробками. Нужно подобрать пробку хорошего качества, тщательно подогнать ее по размеру горла и ровно просверлить. Перед началом перегонки систему эвакуируют и проверяют ее герметичность. Иногда небольшая пористость пробки может быть устранена незначительным обугливанием поверхности, соприкасающейся со стеклом, или покрытием выступающих частей пробки тонкой пленкой коллодия после того как система будет эвакуирована.

Обогревательная баня предпочтительнее нагревания на голлом пламени. Ее применение предотвращает слишком бурное кипение и дает возможность точнее определять температуру кипения. Баню наполняют подходящим маслом, измельченным графитом или легкоплавким металлом и нагревают до температуры примерно на 20° выше той, при которой перегоняется испытуемое вещество. Температуру в бане поддерживают постоянной в течение всей перегонки. Поверхность жидкости в колбе должна быть ниже поверхности обогревающей среды; это уменьшает тенденцию к толчкам. Нагревание колбы начинают только после того, как система эвакуирована, иначе жидкость при уменьшении давления может внезапно очень сильно закипеть.

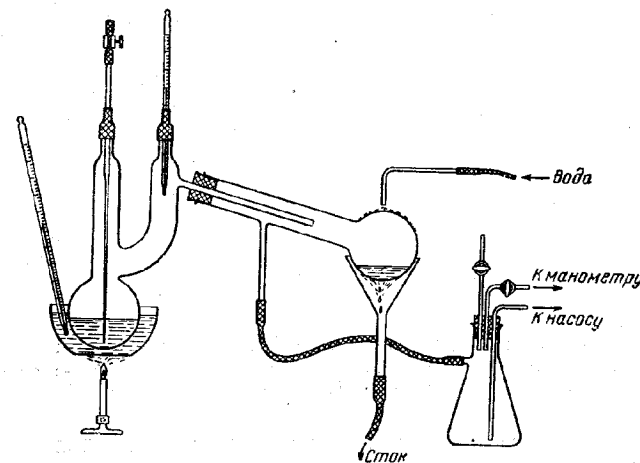


Рис. 64. Видоизмененный прибор для перегонки в вакууме с применением колбы Клайзена.

Приемную колбу хорошо охлаждают проточной водой, направленной таким образом, чтобы вода растекалась по всей ее поверхности. Стекающую воду собирают в воронку.

Несколько видоизмененный прибор для фракционной перегонки в вакууме показан на рис. 65. Одно горло колбы Клайзена обычно делают длиннее, в виде дефлегматора (в стенке горла сделан ряд выемок в четырех направлениях таким образом, чтобы вершины их сходились примерно в центре). Отводная трубка несколько вдаётся в горло, что предупреждает попадание в отвод конденсата, загрязненного в результате соприкосновения с резиновым сочленением. Горло такой колбы мо-



жет иметь такую же форму, как и у обычной колбы; в таком случае термометр вставляют на пробке. Для наполнения и промывки колбы удобно, что второе горло, в которое вставляют капилляр, не сужено. Особенностью этого прибора является и то, что колба имеет очень длинную отводную трубку, которая может служить в качестве внутренней трубки холодильника.

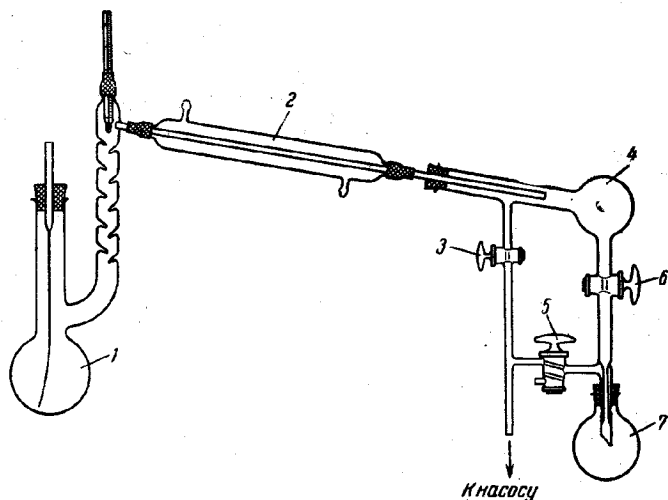


Рис. 65. Прибор для фракционной перегонки в вакууме:  
1—колба Клайзена с дефлегматором; 2—холодильник; 3, 5, 6—краны; 4—промежуточный резервуар; 7—приемник.

Охлаждающая рубашка надевается сверху и закрепляется с помощью кусочков резиновой трубки. Вставляющийся в перегонную колбу капилляр можно не зажимать, как в предыдущем опыте, так как сечение капилляра делается настолько тонким, что необходимость в зажиме отпадает. Для приготовления такого капилляра сперва вытягивают стеклянную трубку в довольно тонкий капилляр, а последний вторично вытягивают в меньшем пламени в очень тонкую нить. Качество капилляра проверяют продуванием воздуха через трубку с капилляром, погруженным в небольшой слой эфира. Если получается поток мельчайших пузырьков, то качество капилляра удовлетворительное. Это наилучший тип капилляра.

Приемная колба, изображенная на рис. 65, снабжена приспособлением для отбора фракций без прерывания перегонки или нарушения вакуума. Кран 6 имеет широкий канал для свободного стекания дистиллята в приемник 7; двухходовой

кран 5 при повороте на  $180^\circ$  соединяет прибор с атмосферой. В начале перегонки положение кранов такое, как указано на рисунке, и дистиллят собирается в приемнике 7. При смене приемников кран 6 закрывают, а кран 5 поворачивают таким образом, чтобы приемник оказался соединенным с атмосферой. Когда давления уравниваются, приемник может быть снят и заменен чистой колбой. Затем кран 3 закрывают, кран 5 поворачивают в начальное положение (как указано) и снова откачивают воздух, присутствующий в части систем между кранами 3 и 5. Когда достигнуто нужное разрежение, вновь открывают краны 3 и 6, т. е. восстанавливают начальные условия. Собиравшаяся в резервуаре 4 жидкость стекает во второй приемник 7. Таким же образом отбирают и последующие фракции. При таком порядке работы равномерности перегонки препятствует лишь одно обстоятельство: когда откачивают часть системы при закрытых кранах 3 и 5, то воздух проникает через капилляр в колбу 1 и таким образом давление в верхней части системы возрастает. Хотя в дальнейшем вакуум восстанавливается, все же при этом устройстве невозможна непрерывная перегонка при постоянном давлении.

Фракционирование при строго постоянном давлении может быть осуществлено с помощью приемника типа «паука», показанного на рис. 66.

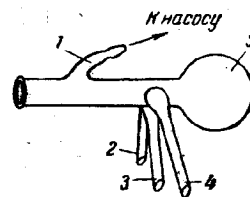


Рис. 66. «Паук» для отбора фракций дистиллята при постоянном давлении:  
1—4—отводы; 5—приемная колба.

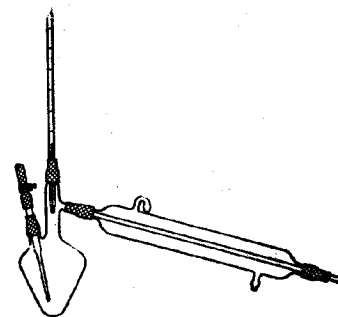


Рис. 67. Коническая колба для перегонки малых количеств веществ.

Конец трубки холодильника вводят через пробку, вставленную в горло приемника 5, отвод 1 соединяют с вакуумной линией, а колбы для отбора фракций подсоединяются к отводам 2—4.

При повороте такого приспособления на соответствующий угол можно собрать небольшой предгон в колбу 5, а следу-

ющие фракции отбирать через отстойники 2—4, поворачивая дальше приемник. При перегонке низкокипящих жидкостей этот метод имеет одну неприятную особенность, заключающуюся в том, что все три приемника сообщаются с одним и тем же наполненным паром пространством, что делает возможным перераспределение паров между тремя фракциями.

Колба, показанная на рис. 67, применяется при перегонках очень малых количеств веществ. К концу перегонки жидкость, стекающая со стенок, собирается в небольшой по объему конической части резервуара, вследствие чего остается очень мало не перегнанного продукта.

## 2. Вакуумные насосы

Хороший водоструйный насос создает разрежение, находящееся в соответствии с давлением водяных паров при данной температуре. Если отсутствует манометр, а перегонный аппарат герметичен, то давление можно приблизительно определить путем измерения температуры воды и нахождения соответствующего давления по табл. 11.

ТАБЛИЦА 11

Давление водяного пара при различных температурах

Температура °C	Давление мм рт. ст.	Температура °C	Давление мм рт. ст.	Температура °C	Давление мм рт. ст.	Температура °C	Давление мм рт. ст.
0	4,58	20	17,41	24	22,18	28	28,10
5	6,53	21	18,50	25	23,54	29	29,78
10	9,18	22	19,66	26	24,99	30	31,55
15	12,73	23	20,88	27	26,50	35	41,85

Масляный насос в хорошем состоянии может дать давление порядка 0,1 мм рт. ст.; при среднем износе, если насос не испорчен, давление может достигать 2—3 мм рт. ст.

## 3. Зависимость температуры кипения от давления

Нельзя рассчитать температуру кипения вещества в разреженном пространстве по температуре кипения этого вещества при 760 мм рт. ст., поскольку соотношение между температурой кипения и давлением для разных соединений различно и не может быть вычислено заранее. Правда, кривые температуры кипения органических веществ обнаруживают значительное сходство, как это показано на примере двух нижних кривых на рис. 68. Они подобны и не слишком отличаются от кривой для

воды. Для соединений, кипящих при 760 мм рт. ст. в интервале 150—250°, температура кипения при 20 мм рт. ст. снижается на 100—120°. Бензальдегид, весьма чувствительный к окислению воздухом при температуре кипения (178° при нормальном давлении), перегоняется при 20 мм рт. ст. при 76°. Концентрация кислорода при этом разрежении составляет 20/760, т. е. 3% от концентрации кислорода, присутствующего при обычной перегонке.

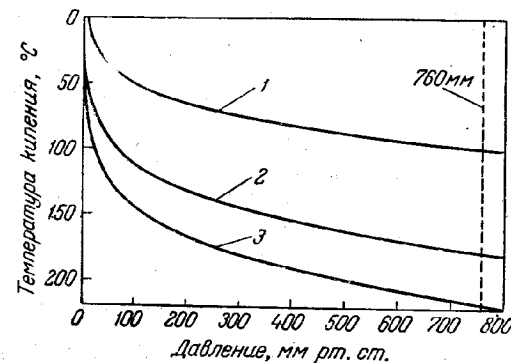


Рис. 68. Температура кипения бензальдегида, диэтиланилина и воды при различных давлениях:  
1 — вода; 2 — бензальдегид, т. кип. 178° (760 мм); 3 — диэтиланилин, т. кип. 216° (760 мм).

В области очень малых давлений все кривые резко отклоняются вверх, откуда следует, что понижение температуры кипения с уменьшением давления проявляется значительно сильнее в области низких, нежели в области высоких давлений. При уменьшении атмосферного давления на 10 мм рт. ст. температура кипения обычной жидкости снижается менее чем на 1°, тогда как снижение абсолютного давления от 20 до 10 мм рт. ст. приводит к понижению температуры кипения примерно на 15°. Еще более это заметно при давлениях менее 1 мм рт. ст. В связи с усовершенствованием конструкций эффективных ртутных насосов перегонка при давлениях в несколько тысячных или десятитысячных миллиметра ртутного столба стала обычной в исследовательских лабораториях. Высоковакуумная перегонка, т. е. перегонка при давлениях менее 1 мм рт. ст., является очень хорошим приемом очистки особо неустойчивых соединений или очень мало летучих веществ. В табл. 12 приведен порядок величин понижения температуры кипения, достигаемый при различном разрежении, а также значение поддержания вакуумных насосов в хорошем состоянии.

ТАБЛИЦА 12

Перегонка вещества (гипотетического) при различных давлениях

	Давление мм рт. ст.	Температура °C
Перегонка при нормальном давлении	760	250
Водоструйный насос	лето . . . . . 25	144
	зима . . . . . 15	134
Масляный насос	в плохом состоянии . . . . . 10	124
	в хорошем состоянии . . . . . 3	99
	в очень хорошем состоянии . . . . . 1	89
Ртутный пароструйный насос . . . . .	0,01	30

## 4. Перегонка твердых веществ

Вакуумная перегонка может быть применена не только для очистки веществ, жидких при обычной температуре, но часто и для очистки твердых веществ. Эту операцию проводят, преследуя различные цели и пользуясь разными приемами. Твердые вещества редко подвергают перегонке для разделения смеси веществ с различной упругостью пара; чаще эта операция используется для очистки твердого вещества. Даже одной вакуумной перегонки нередко бывает достаточно для отделения побочного окрашенного продукта и смолы без заметной потери основного вещества, в то время как для получения вещества той же степени чистоты требуется несколько перекристаллизаций и значительно больше вещества. Часто практически удобно вначале перегнать продукт, а затем подвергнуть его кристаллизации. В последнем случае экономится время, так как перегнанный горячий раствор не требует более ни фильтрования, ни осветления. Перегоняемое твердое вещество должно быть сухим; кроме того, необходимо заранее проверить, разлагается ли оно при перегонке в вакууме, создаваемом имеющимся в распоряжении насосом. Иногда можно определить, исходя из структуры вещества, обладает ли вещество необходимой устойчивостью при высоких температурах. Высокая температура плавления не может служить указанием на то, что перегонка не осуществима. Вещества, плавящиеся при температурах порядка 300°, с успехом могут перегоняться при разрежении, создаваемом обыкновенным масляным насосом.

При перегонках таких веществ нет необходимости в наблюдении температуры кипения, поскольку чистота и идентичность дистиллята могут быть проверены по температуре плавления. Отсутствие термометра упрощает конструкцию прибора. Простой и удобный прибор показан на рис. 69. Сравнительно широкую капиллярную трубку с регулировочным зажимом вверху вставляют на резиновой пробке в горло колбы с двумя резервуарами. Второй резервуар колбы соединен через ловушку с вакуумным насосом. Нет необходимости очень точно подгонять пробку под размер отверстия колбы. Как показано на рисунке, можно повернуть пробку обратной, более широкой стороной, и она будет удерживаться за счет разрежения. Подобным же образом может держаться и вторая пробка. Нет также надобности в водяном охлаждении; если же требуется какое-то охлаждение приемной колбы, то лучше всего применить воздушное охлаждение. Так как оба резервуара соединены стеклянной трубкой, любое вещество, которое будет затвердевать в этой части прибора, можно расплавить, прогревая трубку над горелкой. Не требуется также обогревающей бани, лучше обогревать колбу довольно большим пламенем, для чего горелку берут в руку и круговым движением прогревают стенки колбы. При таком способе обогрева толчки бывают значительно слабее, нежели при нагревании колбы со дна. Если в начале перегонки наблюдается вспенивание, пламя направляют на верхнюю часть стенок и на горло колбы. Если жидкость окажется переброшенной в приемный резервуар, то колбу устанавливают таким образом, чтобы переброшенная часть вещества при соответствующем нагревании могла стечь через соединительную трубку обратно в перегонную колбу.

В конце перегонки выравнивают давление, для чего осторожно открывают зажим, впускают воздух, а содержимое приемного резервуара расплавляют и выливают. Такой способ опорожнения резервуара не всегда можно рекомендовать, например, для веществ, чувствительных в горячем состоянии к окислению воздухом. В этом случае продукту дают затвердеть и полностью остыть в вакууме. Твердый продукт затем извлекают острым ножом или прочным никелевым шпателем, а остатки уда-

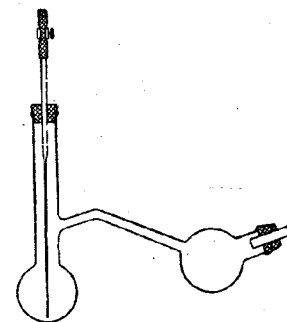


Рис. 69. Колба с двумя резервуарами для перегонки твердых веществ.

ляют растворителем, применяемым для кристаллизации. Смолу, обычно остающуюся в перегонной колбе, лучше всего удалить, обработав ее небольшим количеством смеси концентрированных азотной и серной кислот; содержимое колбы как следует перемешивают, нагревают под тягой, затем охлаждают, спускают в канализацию, а обуглившиеся частицы удаляют водой и ершом. Если нужно, процесс повторяют.

## Глава 39

### КРАСИТЕЛИ И КРАШЕНИЕ

При последующих опытах с красителями во избежание загрязнения рабочего места и порчи одежды нужно соблюдать аккуратность.

Если для манипуляций с окрашенными тканями пользоваться стеклянными палочками, то можно избежать также и окрашивания рук.

Большинство общеупотребительных бумажных тканей содержит некоторое количество неорганических веществ, применяемых в качестве утяжелителей или шлихты, которые могут обладать протравным действием, затемняющим истинное отношение целлюлозы к некоторым красителям, поэтому перед опытом следует образец бумажной ткани освободить от шлихты путем кипячения в растворе соды\*.

Определяют количества нужных красителей и реагентов. Лучше работать с недостаточным количеством, чем с избытком. Небольшие образцы окрашенного и высушенного материала хранят в рабочем журнале.

### ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

#### Крашение

#### 1. Пикриновая кислота (прямой краситель для шелка и шерсти)\*\*

Растворяют 0,5 г кислоты в небольшом объеме воды, предварительно подкисленной серной кислотой. Нагревают кусочки шерсти, шелка и бумажной ткани 1 мин. в этом растворе, затем вынимают их палочкой, прополаскивают, отжимают и сушат. Результаты записывают.

\* Ткань кипятят 2 часа в 2%-ном растворе соды, затем операцию повторяют со свежим раствором соды, после чего образец тщательно промывают.

\*\* Пятна, получающиеся при действии пикриновой кислоты на кожу, можно удалять путем нанесения пленки коллодия, которую через 10 мин. снимают острием ножа.

## 2. Конго красный (бензидиновый краситель)

Растворяют 0,1 г конго красного в 400 мл воды, туда же добавляют по 1 мл 10%-ных растворов соды и сульфата натрия. Смесь нагревают почти до кипения и помещают в нее кусочки бумажной ткани, шерсти и шелка. Спустя 10 мин. образцы вынимают и промывают теплой водой до удаления красителя. Кусочки окрашенного материала поместите в сильно разбавленный раствор соляной кислоты и посмотрите, как это влияет на окраску; прополощите образцы и вымойте их мылом.

## 3. Оранжевый II

Ванну для крашения готовят из 0,5 г оранжевого II, 5 мл раствора сульфата натрия, 300 мл воды и 5 капель концентрированной серной кислоты. При температуре, близкой к кипению, шерсть, шелк и бумажная ткань окрашиваются в такой ванне в течение 5 мин.

Вновь поместите образец окрашенной шерсти в ванну, добавьте соду до щелочной реакции, а затем гидросульфит натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) до обесцвечивания раствора. Объясните результаты опыта.

## 4. Эозин (прямой краситель для шелка и шерсти)

Растворяют 0,1 г натриевой соли эозина в 200 мл воды и в этом растворе при нагревании в течение примерно 10 мин. окрашивают кусочек шелка.

## 5. Трифенилметановые красители

Кусочки бумажной ткани протравливают 5 мин. в горячем растворе 0,5 г дубильной кислоты в 500 мл воды. Для фиксации протравы ткань переносят в горячую ванну, состоящую из 0,2 г рвотного камня (сурьмяновиннокислый калий) в 200 мл воды. Через 5 мин. ткань отжимают. Растворяют 0,1 г красителя — малахитового зеленого, кристаллического фиолетового или метилового фиолетового в 200 мл кипящей воды и окрашивают протравленную ткань в этой ванне 5—10 мин. при температуре, близкой к кипению\*.

Для сравнения делают выкраски непротравленной бумажной ткани и необработанных образцов шерсти или шелка.

\* Пятна на стекле от трифенилметановых красителей легко снимаются концентрированной соляной кислотой, образующей с ними ди- и трихлоргидраты, лучше растворимые в воде, нежели монохлоргидраты.

## 6. Примулин (проявляющийся краситель)

При температуре, близкой к кипению, окрашивают три кусочка бумажной ткани в растворе 0,2 г примулина и 5 мл 10%-ного раствора соды в 500 мл воды. Ткань дважды промывают водой, порциями по 500 мл. Растворяют 0,2 г нитрита натрия в 500 мл воды, содержащей небольшое количество льда, непосредственно перед диазотированием добавляют к раствору 5 мл концентрированной соляной кислоты и выдерживают окрашенную примулином ткань в этой ванне в течение 5 мин. Затем готовят три ванны для реакций сочетания; растворяют 0,1 г 2-нафтола в 2 мл 5%-ного раствора едкого натра и разбавляют раствор 100 мл воды; две другие ванны готовят из фенола, резорцина, нафтола-AS или других подходящих фенолов. Ткань переносят из ванны для диазотирования в стакан с 500 мл воды, прополаскивают и в каждую из ванн для проявления помещают на 5 мин. кусочек ткани.

## 7. Паранитроанилиновый красный (ледяной краситель)

Для приготовления раствора хлорида *п*-нитрофенилдиазония растворяют 1,4 г *п*-нитроанилина при нагревании в смеси 30 мл воды и 6 мл 10%-ной соляной кислоты, смесь охлаждают льдом, причем может выделяться хлоргидрат амина. Добавляют в один прием раствор 0,7 г нитрита натрия в небольшом количестве воды и фильтруют раствор с отсасыванием. Окрашиваемый материал (бумажная ткань, фильтровальная бумага) сначала пропитывают раствором 2-нафтола, который готовят размешиванием 0,5 г 2-нафтола в 100 мл воды и постепенным добавлением щелочи до полного растворения нафтола. Затем ткань вынимают, сушат и погружают в раствор диазотированного амина, который предварительно разбавляют примерно 300 мл воды.

Лучшие результаты могут быть достигнуты заменой 2-нафтола нафтолом-AS; в этом случае для перевода всего вещества в раствор необходимо нагревать нафтол-AS со щелочью и разминать твердые кусочки плоской палочкой.

## 8. Кубовые красители (индиго, индантеновый, бриллиантовый фиолетовый, индантеновый желтый)

Применяют 0,2 г твердого красителя (если краситель находится в виде пасты, то берут такое его количество, которое можно набрать на 1 см длины стеклянной палочки). Краситель кипятят до его восстановления с 100—200 мл воды, 5 мл 10%-ного раствора едкого натра и 1 г гидросульфита натрия. Погружают в раствор кусок бумажной ткани, осторожно кипятят 10 мин., хорошо прополаскивают ткань водой и сушат.

## Синтезы красителей

## 1. Фенолфталеин

Смешивают в пробирке 0,1 г фталевого ангидрида и 0,1 г фенола, добавляют 2 капли концентрированной серной кислоты и осторожно нагревают 2 мин. на небольшом пламени при постоянном перемешивании. Плав становится темно-красным, но не должен темнеть. Когда плав остынет, его обрабатывают 5 мл воды, а затем к нему при перемешивании очень медленно добавляют разбавленный раствор едкого натра до возникновения устойчивого розового окрашивания. Определяют пригодность вещества в качестве индикатора, добавляя сначала следы кислоты, а затем щелочи.

## 2. Флуоресцеин

Осторожно нагревают 2 мин. смесь 0,1 г фталевого ангидрида и 0,1 г резорцина, к которой добавлено 3—4 капли концентрированной серной кислоты, охлаждают ее, добавляют 5 мл воды и подщелачивают едким натром. Каплю этого раствора помещают в пробирку, наполненную водой.

3. Кристаллический фиолетовый  
(краситель трифенилметанового ряда)

Кетон Михлера (*п,п'*-тетраметилдиаминобензофенон) имеет следующую формулу:  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . В присутствии хлорокиси фосфора анилин присоединяется к кетону таким образом, что атом углерода анилина в пареположении присоединяется к атому углерода карбонильной группы, а атом водорода переходит к кислороду той же группы. Образование красителя катализируется кислотой, получающейся в процессе реакции из хлорокиси фосфора.

Нагревают в пробирке в течение 30 мин. 0,1 г кетона Михлера, 5 капель диметиланилина и 2 капли хлорокиси фосфора. Добавляют 10 мл воды и перемешивают.

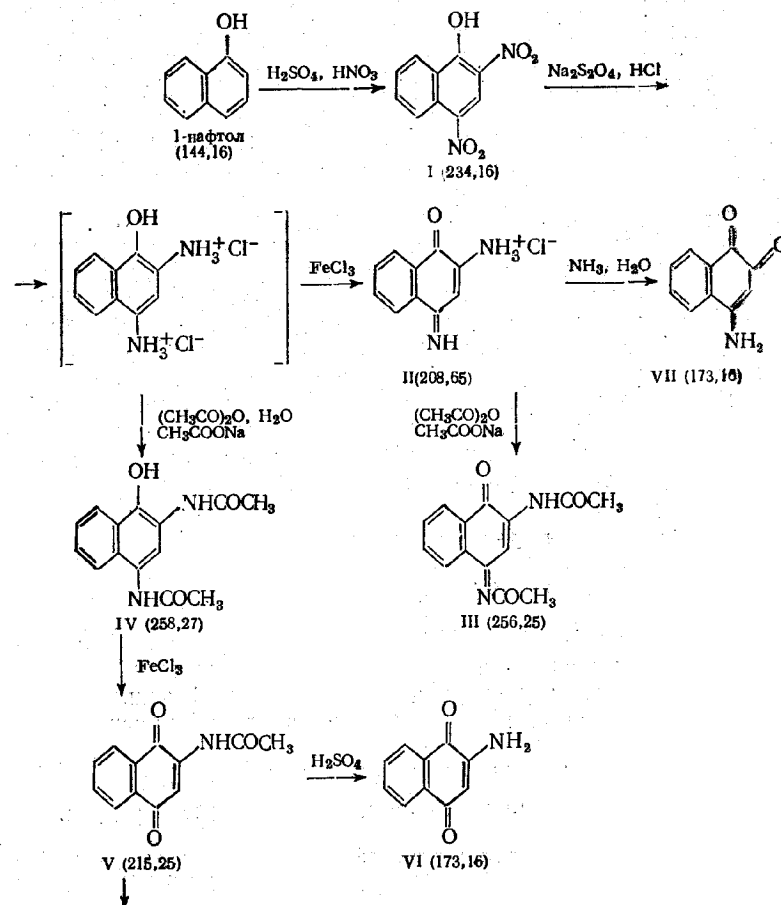
Несколько капель этого раствора добавляют к 20 мл воды, обрабатывают смесь небольшим количеством аммиака и после исчезновения окраски добавляют соляную кислоту.

Напишите формулу кристаллического фиолетового и объясните описанное выше изменение цвета.

Если исходный раствор оставить на ночь, то выделяются кристаллы кристаллического фиолетового.

## Глава 40

## ЖЕЛТЫЙ МАРЦИУСА



Желтый Марциуса (аммониевая соль 2,4-динитро-1-нафтола) — устойчивый против моли краситель для шерсти (1 г окрашивает 200 г шерсти), открытый в 1868 г. Марциусом; это первое из семи соединений, которые могут быть получены из 1-нафтола в течение двух лабораторных занятий. Желтый Марциуса получается сульфированием 1-нафтола и обработкой получающихся моно- и дисульфокислот водным раствором азотной кислоты. Продукт очищают в виде аммониевой соли; небольшую часть соли подкисляют, кристаллизуют и полученный чистый 2,4-динитро-1-нафтол сохраняют для последующих синтезов. Остаток аммониевой соли смешивают с водой и восстанавливают гидросульфитом натрия\* в диаминонафтол, который в виде свободного основания чрезвычайно чувствителен к окислению воздухом; поэтому его тотчас же растворяют в разбавленной соляной кислоте. Раствор дихлоргидрата диаминонафтола осветляют и делят на равные части. Одну часть окисляют хлоридом железа (III) в огненно-красный солянокислый 2-амино-1,4-нафтохинонимин (II), образующий при ацилировании желтый диацетат (III), а при гидролизе — оранжевый 4-амино-1,2-нафтохинон (VII). Другую половину раствора дихлоргидрата 2,4-диамино-1-нафтола обрабатывают в водном растворе уксусным ангидридом и ацетатом натрия. В результате ацилирования аминогрупп получается 2,4-диацетиламино-1-нафтол (IV). Окисление этого вещества хлоридом железа сопровождается отщеплением ацетиламиногруппы в положении 4; продуктом реакции является 2-ацетиламино-1,4-нафтохинон (V). Это желтое вещество гидролизуется серной кислотой в красный 2-амино-1,4-нафтохинон (VI), являющийся последним членом этого ряда.

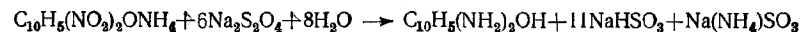
Синтез каждого из соединений требует немного времени; продукты получают с хорошими выходами.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### 1. 2,4-Динитро-1-нафтол

К 5 г чистого 1-нафтола\*\* в конической колбе на 125 мл добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты, перемешивают и нагревают эту смесь на водяной бане 1 мин. Твердое вещество растворяется и исчезает первоначальный красный цвет

\* Восстановление гидросульфитом идет по схеме:



\*\* 1-Нафтол можно очистить перегонкой при атмосферном давлении. Бесцветный дистиллят измельчают раньше, чем он полностью остынет и затвердеет.

смеси. Охлаждают во льду, добавляют 25 мл воды и вновь быстро охлаждают до 15°. Отмеряют в пробирку 6 мл концентрированной азотной кислоты и постепенно переносят ее капиллярной пипеткой в охлажденный водный раствор, все время поддерживая температуру 15—20°. По окончании экзотермической реакции (1—2 мин.) смесь постепенно нагревают до 50° и выдерживают 1 мин. при этой температуре; при этом должен выделиться продукт нитрования в виде плотной желтой пасты. Смесь нагревают на кипящей бане еще 1 мин., наполняют колбу водой, перемешивают до образования однородной пасты, отделяют продукт I, хорошо промывают его водой и затем смывают 100 мл воды в стакан на 600 мл. Добавляют 150 мл горячей воды и 5 мл концентрированного раствора аммиака (уд. в. 0,90), нагревают до кипения, перемешивают до растворения вещества. Отфильтровывают горячий раствор от небольшого осадка; к фильтрату добавляют 10 г хлорида аммония для высаливания аммониевой соли (желтый Марциуса), смесь охлаждают в ледяной бане, отделяют оранжевую соль, промывают ее водой, содержащей 1—2% хлорида аммония, и используют в дальнейшей работе без высушивания (выход сухого вещества 7,7 г; 88,5%). Часть (0,3 г) влажной аммониевой соли растворяют в горячей воде, раствор подкисляют соляной кислотой и свободный 2,4-динитро-1-нафтол кристаллизуют из метилового или этилового спирта с применением угля для осветления раствора; выпадают желтые иглы (т. пл. 138°).

Следует избегать соприкосновения с кожей желтой пасты 2,4-динитро-1-нафтола или его оранжевой аммониевой соли (желтый Марциуса).

### 2. 2,4-Диамино-1-нафтол

Остаток аммониевой соли смывают 200 мл воды в стакан, добавляют 40 г гидросульфита натрия, перемешивают 5—10 мин. до исчезновения первоначальной оранжевой окраски и образования кристаллического рыжевато-коричневого осадка и охлаждают льдом. Приготавливают заранее для промывки раствор 1—2 г гидросульфита натрия в 100 мл воды, а в стакане на 400 мл раствор 6 мл концентрированной соляной кислоты в 25 мл воды. Продукт отсасывают и промывают раствором гидросульфита, причем избегают даже кратковременного просасывания воздуха через осадок; затем сразу же смывают осадок в стакан с разбавленной соляной кислотой и перемешивают для превращения диамина в дихлоргидрат.

Кислый раствор дихлоргидрата, часто содержащий взвешенную серу и обрывки фильтровальной бумаги, очищают проса-

сыванием через слой влажного норита, приготовленный встряхиванием 2 г угля с 25 мл воды, в закрытой колбе до получения шлама. Взвесь выливают в воронку Бюхнера, на дне которой имеется бумажный фильтр. Воду из приемника выливают и затем пропускают через воронку раствор хлоргидрата. Розовый или бесцветный фильтрат делят на две приблизительно равные части и сразу же добавляют реагенты, требуемые для превращения одной части вещества в продукт II, а другой в продукт IV.

### 3. Хлоргидрат 2-амино-1,4-нафтохинонимина (II)

К первой части раствора хлоргидрата диамина добавляют 25 мл 0,13 М раствора хлорида железа (III)\*, смесь охлаждают льдом и, если необходимо, вызывают кристаллизацию потиранием капли жидкости чуть выше поверхности раствора. Если это не помогает, то добавляют больше соляной кислоты. Продукт, окрашенный в красный цвет, отделяют и промывают разбавленной соляной кислотой; выход продукта, считая на сухое вещество, 2,4—2,7 г.

Влажный продукт делят на три равные части; одну часть высушивают на воздухе и используют в дальнейшем для синтеза продукта III. Вторую часть используют без предварительного высушивания и очистки для синтеза продукта VII; третью часть перекристаллизовывают, для чего растворяют вещество при осторожном нагревании в небольшом количестве воды, содержащей 2—3 капли соляной кислоты, встряхивают 1—2 мин. с осветляющим углем, отфильтровывают и для уменьшения растворимости добавляют концентрированную соляную кислоту.

### 4. Диацетат 2-амино-1,4-нафтохинонимина (III)

Смесь 0,5 г сухого продукта II, 0,5 г безводного ацетата натрия и 3 мл уксусного ангидрида перемешивают в пробирке и осторожно нагревают на водяной бане. При тщательном перемешивании красная соль вскоре превращается в желтые кристаллы диацетата; раствор еще кажется красным, но как только исчезают частицы красного твердого вещества, смесь выливают в небольшое количество воды. Перемешивают смесь до растворения или полного гидролиза уксусного ангидрида, продукт отделяют, промывают и кристаллизуют из этилового или метилового спирта (выход 0,5 г; желтые иглы, т. пл. 189°).

\* Указание преподавателю. Растворяют 90 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при нагревании в 100 мл воды и 100 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор охлаждают и фильтруют; получают 248 мл раствора.

### 5. 2,4-Диацетиламино-1-нафтол (IV)

К оставшейся половине раствора хлоргидрата 2,4-диамино-1-нафтола приливают 3 мл уксусного ангидрида, энергично размешивают и добавляют 3 г безводного ацетата натрия и около 100 мг гидросульфита натрия, растворенного в 20—30 мл воды. Диацетат может осаждаться в виде белого порошка или в виде масла, затвердевающего при охлаждении льдом и потирании палочкой. Продукт отделяют и для удаления загрязнений и гидролиза некоторого количества присутствующего триацетата растворяют при комнатной температуре в смеси 5 мл 10%-ного едкого натра и 50 мл воды. Если раствор окрашен, его можно обесцветить щепоткой гидросульфита натрия. Затем раствор отсасывают и постепенно подкисляют сильно разбавленной соляной кислотой, полученной путем разбавления 2 мл концентрированной соляной кислоты. Чтобы вызвать кристаллизацию пересыщенного раствора диацетата и обеспечить возможно полное выделение продукта, рекомендуется раствор хорошо перемешивать, потирать палочкой о стенки и охлаждать льдом. Продукт отделяют, промывают водой и делят на три части (вес сухого вещества 2,1—2,6 г).

Одну треть продукта используют для получения кристаллического образца, а остальное для получения продукта V. Вещество растворяют в необходимом количестве горячей уксусной кислоты; для предотвращения окисления добавляют раствор нескольких кристалликов хлорида олова (II) в соляной кислоте и постепенно разбавляют смесь 5—6 объемами кипящей воды. Кристаллизация иногда идет медленно, поэтому может потребоваться охлаждение и потирание. Чистый диацетат образует бесцветные призмы, т. пл. 224° (с разлож.).

### 6. 2-Ацетиламино-1,4-нафтохинон (V)

Остаток 2,4-диацетиламино-1-нафтола (1,5 г) растворяют в 10 мл горячей уксусной кислоты, разбавляют 20 мл горячей воды и добавляют 10 мл 0,13 М раствора хлорида железа (III). Продукт быстро выделяется в виде плоских желтых игл, которые после охлаждения отделяют и промывают небольшим количеством спирта; выход 1,2 г. Половину вещества сушат и сохраняют для получения продукта VI, а остаток кристаллизуют из 95%-ного этилового спирта; т. пл. 204°.

### 7. 2-Амино-1,4-нафтохинон (VI)

Помещают 0,5 г 2-ацетиламино-1,4-нафтохинона (V) в коническую колбу на 25 мл, добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты и для ускорения растворения смесь перемешивают и



нагревают 1—2 мин. на кипящей водяной бане. Через 5 мин. темно-красный раствор охлаждают и сильно разбавляют водой. Выпавший кристаллический продукт отделяют, промывают водой и кристаллизуют из спирта или смеси спирта с водой (выход сухого вещества 0,37 г, красные иглы, т. пл. 206°).

#### 8. 4-Амино-1,2-нафтохинон (VII)

Растворяют 1 г хлоргидрата 2-амино-1,4-нафтохинонимина в 25 мл воды, добавляют 2 мл концентрированного раствора аммиака (уд. в. 0,90) и кипятят смесь 5 мин. Выпадающий вначале свободный хинонимин гидролизует и образуется смесь 4-амино-нафтохинона (VII) и его изомера (VI), которую охлаждают, отделяют осадок, смешивают его с 50 мл воды, добавляют 25 мл 10%-ного раствора едкого натра. Смесь хорошо перемешивают, отсасывают от небольшого количества остатка 2-амино-1,4-нафтохинона (VI) и подкисляют фильтрат уксусной кислотой. Оранжевый осадок продукта VII отделяют, промывают и кристаллизуют из 500—600 мл горячей воды (медленная кристаллизация). Выход 0,4 г; оранжевые иглы, разлагающиеся около 270°.

## Глава 41

### КАЧЕСТВЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В некоторых предыдущих работах нами описывались способы идентификации алифатических соединений (альдегидов и кетонов, аминов, сахаров и аминокислот); опыты, описываемые в этой главе, ограничиваются ароматическими соединениями.

Углеводороды и их производные, содержащие в качестве функциональных групп только галоген или алкоксильную группу, исключаются, поскольку нет простых способов исследования этих инертных веществ. Испытаниям будут подвергнуты только индивидуальные соединения, которые могут содержать и более одной функциональной группы.

После исследования физических свойств и проведения качественного анализа неизвестного вещества (кроме определений углерода, водорода и кислорода), его причисляют на основании растворимости в воде, эфире, разбавленных кислотах, разбавленных щелочах и концентрированной серной кислоте\* к одной из шести групп. Эти сведения дают ключ к определению присутствующей в соединении функциональной группы или нескольких групп. Применение стандартных групповых проб дает возможность уточнить эту первоначальную классификацию по растворимости.

Нужно всегда добиваться полной идентификации вещества, хотя в некоторых случаях она может оказаться неосуществимой.

Испытание веществ определенных классов описано в соответствующих главах, откуда могут быть почерпнуты необходимые в отдельных случаях детали. Не следует слишком строго придерживаться описанного ниже порядка исследований. Если неизвестное вещество имеет цвет или запах, характерный для определенной группы веществ, следует тотчас же провести испытание на соответствующую функциональную группу.

\* Дейвидсон [J. Chem. Ed., 19, 221 (1942)] приводит классификацию органических соединений, основанную на кислотных и щелочных свойствах вещества.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

## 1. Физическое состояние

Отметьте цвет вещества. Обычно окрашены следующие ароматические соединения:  $\alpha$ -дикетоны (желтые); хиноны (по большей части желтые или красные); нитро- и нитрозосоединения (желтые), азосоединения (от желтого до красного цвета). Цвет, обусловленный следами загрязнений, как правило, не интенсивен, и поэтому не должен приниматься во внимание. Отметьте запах соединения. Некоторые фенолы имеют характерный острый запах; многие жидкие и твердые амины могут быть также определены по запаху. Сложные эфиры часто обладают приятным запахом. Запах бензохинона вызывает чихание.

Отметьте агрегатное состояние вещества: кристаллическое (иглы, пластинки, призмы), микрокристаллическое или аморфное. Сожгите небольшую пробу вещества, осторожно нагревая ее на кончике ножа или на петле из медной проволоки; сначала поднесите вещество к пламени микрогорелки и отметьте характер его плавления, а затем внесите его в пламя. Если после сгорания остается значительное количество золы, неизвестное вещество, вероятно, является солью. Если вещество нормально плавится, определите его температуру плавления; в случае нечеткой температуры плавления перекристаллизуйте вещество несколько раз до постоянной температуры плавления.

Для определения температуры кипения неизвестной жидкости более целесообразно пользоваться колбой на 25 мл и холодильником (рис. 4, стр. 23) нежели пробиркой, поскольку в этом случае можно установить только интервал, в котором кипит вещество. Если дистиллят окрашен слабее исходной жидкости, перегоните всю жидкость. В процессе калибровки капиллярной капельницы, в которую собирается неизвестная жидкость, можно определить удельный вес вещества.

Определите по Расту молекулярный вес исследуемого вещества, это может оказаться полезным для его идентификации.

## 2. Элементарный анализ

**Сплавление с натрием**<sup>1</sup>. Этот метод предварительной обработки вещества для обнаружения в нем азота, серы и галогенов основан на том, что при сплавлении с натрием\* веществ, содержащих эти элементы, образуются легко распознаваемые продукты:  $\text{NaCN}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{NaX}$ , где  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{J}$ . Метод дает воз-

<sup>1</sup> S. N. Tucker, J. Chem. Ed., 22, 212 (1945).

\* Можно использовать также и более активный металлический калий (F. Feigl, Spot Tests, Elsevier, 1956). Метод сплавления с карбонатом калия и магнием описан в работе R. H. Baker, C. Barkenbus, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 9, 135 (1937).

можность определить путем простого сплавления большинство обычных элементов (кроме C, H и O), находящихся в органических соединениях. Присутствие серы иногда мешает определению азота, но, к сожалению, даже и в отсутствие серы определение азота иногда бывает неудачным, в частности в нитросоединениях. По другому способу образец вещества нагревают с окисью кальция и цинком<sup>1</sup>, причем при наличии в нем азота выделяется аммиак, определяемый по лакмусовой бумаге; для этого определения требуется довольно сложная установка для сжигения.

Для сплавления с натрием помещают кусочек натрия размером около 3 мм (не более 30 мг) в пробирку из стекла пирекс размером 10×75 мм, закрепленную в вертикальном положении (для сравнения к склянке с натрием прикрепите кубик резины размером 3 мм).

При работе с натрием надо пользоваться ножом и пинцетом (никогда не прикасайтесь к металлу пальцами!). Чистыми полосками фильтровальной бумаги стирают с натрия керосин, отрезают кусочки натрия, а обрезки помещают обратно в склянку или обезвреживают действием метилового или этилового спирта. Никогда не следует применять для этой цели воду. При работе с натрием надевайте предохранительные очки!

Пробирку нагревают на пламени микрогорелки до расплавления натрия и появления паров; в этот момент горелку убирают и сразу же вносят в пробирку на кончике шпателя или на кончике ножа около 20 мг исследуемого вещества, если оно твердое, или 2 микрокапли вещества, если оно жидкое. Когда произойдет вспышка или маленький взрыв, сплавление можно считать законченным; в противном случае пробирку немного нагревают до появления вспышки или обугливания. Затем пробирку охлаждают до комнатной температуры, обдувая ее воздухом, добавляя 1 микрокаплю метилового спирта и после того, как он прореагирует, повторяют операцию до тех пор, пока не будет прибавлено 10 микрокапель. Затем разбивают палочкой оболочку из угля, покрывающую натрий. Убедившись, что весь натрий прореагировал, переносят содержимое из маленькой пробирки в другую пробирку размером 13×100 мм, затем, держа маленькую пробирку так, чтобы ее отверстие не было направлено на себя или на соседа, вносят в нее пипеткой 1 мл воды. Смесь кипятят, перемешивают, переливают воду в большую пробирку и повторяют операцию, добавляя еще 1 мл воды. Раствор фильтруют через бумажный фильтр на маленькой воронке во вторую пробирку (13×100 мм). Щелочной фильтрат используют для проведения описанных ниже проб.

<sup>1</sup> E. L. Bennet, C. W. Gould, E. H. Swift, C. Niemann, Anal. Chem., 19, 1035 (1947).

Сплавление с натрием не пригодно для исследования хлороформа или четыреххлористого углерода.

**Определение азота.** Каждое определение проводят с известным и неизвестным веществом.

Полученный щелочной раствор кипятят с сульфатом железа (II) и подкисляют. При взаимодействии цианида натрия с сульфатом железа (II) образуется ферроцианид, который с солью трехвалентного железа, неизбежно присутствующей в щелочном растворе вследствие окисления  $\text{FeSO}_4$  кислородом воздуха, образует берлинскую лазурь  $\text{NaFe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ . Одновременно выпадают гидраты окисей железа (II) и железа (III), растворяющиеся при подкислении.

Помещают в пробирку ( $13 \times 100$  мм) 50 мг порошкообразного сульфата железа (II) (большой избыток), добавляют 0,5 мл щелочного раствора плава, встряхивают и осторожно нагревают до кипения, а затем, не охлаждая, подкисляют разбавленной серной кислотой (соляная кислота не годится). Темно-синий осадок указывает на присутствие азота. В сомнительных случаях раствор фильтруют через воронку с бумажным фильтром и наблюдают, появляется ли на бумаге синее окрашивание.

**Определение серы.** а) При нанесении капли щелочного раствора плава на очищенную ацетоном серебряную монету в случае наличия серы должно образоваться коричневое пятно.

б) Разбавляют 1 каплю щелочного раствора плава 1 мл воды и добавляют каплю нитропрусида натрия; пурпурное окрашивание указывает на присутствие серы.

в) Готовят свежий раствор плюмбита натрия (добавлением 10%-ного раствора едкого натра к 0,2 мл 0,1 М раствора ацетата свинца до полного растворения осадка) и к этому раствору приливают 0,5 мл испытуемого щелочного раствора. Появление черного осадка или коричневой взвеси указывает на присутствие серы.

**Определение галогенов.** а) Для дифференцированного определения галогенов щелочной раствор плава подкисляют разбавленной азотной кислотой (по индикаторной бумаге). Если ранее в испытуемом веществе были обнаружены сера или азот, раствор для удаления  $\text{HCN}$  или  $\text{H}_2\text{S}$  кипятят под тягой, добавляют несколько капель нитрата серебра и осаждают галоген в виде галогенида серебра. Полученный осадок промывают на маленькой воронке сначала водой, а затем 1 мл концентрированного раствора аммиака. Если осадок белый и быстро растворяется в аммиаке — это  $\text{AgCl}$ ; если осадок желтый и трудно растворим в аммиаке — это  $\text{AgBr}$ ; если же он желтый и нерастворим в аммиаке — это  $\text{AgI}$ . Фтор таким образом не определяется, поскольку фторид серебра растворим в воде.

б) При определении галогенов по Бейльштейну (стр. 88) следует помнить, что эта проба настолько чувствительна, что ничтожные загрязнения могут вызвать положительную реакцию. Фтор не определяется по Бейльштейну, так как фторид меди не летуч.

### 3. Исследование растворимости

Растворимость веществ в различных растворителях является основой метода качественного анализа, разработанного Каммом<sup>1</sup> и применяемого нами в упрощенном виде. Принцип метода заключается в том, что вещество лучше всего растворяется в тех растворителях, к которым оно ближе по своей структуре. Низшие члены гомологических рядов с этой точки зрения легко классифицируются, в то время как высшие члены становятся более похожими на углеводороды, производными которых они являются. По растворимости в воде соединения делят на две основные группы, которые далее подразделяют в соответствии с растворимостью соединений в других растворителях. Все измерения растворимости проводят при комнатной температуре с 1 микрокаплей жидкости или 5 мг тонко измельченного твердого вещества и 0,2 мл растворителя, причем смесь растирают палочкой и интенсивно встряхивают. Пробы проводят в порядке, указанном в табл. 13, и по результатам определяют принадлежность неизвестного вещества к одной из шести групп I—VI.

Если неизвестное вещество кажется более растворимым в разбавленной кислоте или щелочи, нежели в воде, это наблюдение должно быть подтверждено нейтрализацией раствора: исходное вещество должно выпасть в осадок, если оно менее растворимо в нейтральной среде.

Если в испытуемом веществе имеются кислотные и щелочные группы, то вещество может оказаться амфотерным, т. е. растворимым в кислотах и щелочах. Ароматические аминокислоты, как и аминокислоты жирного ряда, амфотерны, но обычно не образуют внутренних солей. Они растворимы как в разбавленной соляной кислоте, так и в разбавленном едком натре, но не растворимы в растворе двууглекислой соды. Аминосulfокислоты, существующие в виде внутренних солей, растворимы в щелочах, но не растворимы в кислотах.

Определение растворимости не всегда дает однозначный результат, часто между веществами различных групп нельзя провести резкой границы по их растворимости.

Схема классификации соединений по Камму приведена ниже в табл. 13 и сопровождается рядом примечаний.

<sup>1</sup> K a m m, Qualitative Organic Analysis, 2-nd. Ed. Wiley (1922).

ТАБЛИЦА 13

Классификация органических соединений по их растворимости (по Камму)  
(в квадратных скобках даны ссылки на примечания)

Растворимость в воде	Группы и их характеристики		Вещества
Растворимы в холодной воде [1]	Группа I Растворимы в эфире		Некоторые фенолы (см. гр. IV, Б) Некоторые оксикислоты
	Группа II Нерастворимы в эфире [2]	А Кислые по лакмусу, плавящиеся вещества	Сульфокислоты Поликарбоновые кислоты Соли аминов (слабокислые)
		Б Нейтральные вещества	Соли металлов (не плавящиеся) Аммониевые соли (плавящиеся)
Нерастворимы в холодной воде	Группа III Растворимы в 5%-ном растворе HCl [3]		Амины (3 класса, см. стр. 136)
	Группа IV Растворимы в разбавленном NaOH [4]	А Растворимы в 5%-ном растворе NaHCO <sub>3</sub>	Карбоновые кислоты [5] Некоторые фенолы [6] Аминосульфокислоты
		Б Нерастворимы в NaHCO <sub>3</sub>	Фенолы [7]
Нерастворимы в холодной воде, растворимы в холодной концентрированной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [8, 9]	Группа V Карбонильные соединения	А Окрашены	Хиноны [10] Дикетоны (см. стр. 203)
		Б Реагируют с фенилгидразином	Альдегиды Кетоны (см. стр. 108)
		В Гидролизуются горячим NaOH [11]	Эфиры Ангидриды

Продолжение табл. 13

Растворимость в воде	Группы и их характеристики		Вещества
Нерастворимы в холодной воде, растворимы в холодной концентрированной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [8, 9]	Группа VI Нейтральные азотсодержащие соединения	А Окрашены, восстанавливаются [12]	Полинитросоединения (желтые) Азосоединения (оранжевые или красные)
		Б Обычно бесцветные твердые вещества, способные гидролизоваться [13]	Амиды (RCONH <sub>2</sub> ) Ацетилированные амины (RNHCOCH <sub>3</sub> )

## ПРИМЕЧАНИЯ К ТАБЛИЦЕ 13

1. Характер среды раствора определяют по индикаторной бумаге. Соединения, *плохо* растворимые в воде, относят к группе нерастворимых в воде соединений, но проверяют характер среды раствора.

2. Добавление соляной кислоты к водному раствору неизвестного вещества может вызвать осаждение твердой карбоновой кислоты; добавление едкого натра может вызвать осаждение амина в виде маслообразного или твердого вещества (особенно из достаточно концентрированных или насыщенных поваренной солью растворов), или привести к выделению аммиака (запах). Во всех испытаниях при работе с достаточным количеством вещества следует выделять это вещество (фильтрованием или экстракцией); карбоновые кислоты и амины далее исследуют как соединения группы III или IV А. Соли сульфокислот индифферентны по отношению к соляной кислоте. Если предполагается присутствие таких солей, то проводят испытание на серу: Сульфокислоты и их соли часто можно идентифицировать по температурам плавления *n*-толуидиновых солей (см. стр. 177).

3. Некоторые амины растворяются только при нагревании; такой раствор нейтрализуют и наблюдают, осаждается ли амин. Если выделившееся вещество окажется частично растворимым, то раствор декантируют и нейтрализуют.

4. Применяют 2—3 капли 10%-ного раствора едкого натра и 0,5 мл воды. Если вещество растворяется частично, смесь разбавляют водой; натриевые соли некоторых фенолов менее растворимы в щелочи, нежели в воде. Если исследуемое вещество окрашено, то необходимо внимательно проследить, растворяется ли оно в щелочи или реагирует с ней. Некоторые окрашенные

хиноны реагируют со щелочами, образуя интенсивно окрашенные растворы. С другой стороны, некоторые бесцветные фенолы растворяются, а затем начинают окисляться с образованием окрашенных растворов. Некоторые соединения (например, бензамид) очень легко гидролизуются, и требуется большое внимание, чтобы не принять их за вещества кислотного характера.

5. Карбоновые кислоты могут быть идентифицированы путем превращения в нерастворимые в разбавленных щелочах эфиры. Метиловый эфир можно получить кипячением в течение часа смеси 0,2 г кислоты, 2—3 мл метилового спирта и 2—3 капель концентрированной серной кислоты. *n*-Нитробензилловые эфиры, представляющие собой твердые кристаллические вещества с четкой температурой плавления, готовят следующим образом. Растворяют в воде или в водном спирте 0,2 г исследуемой кислоты, осторожно нейтрализуют 10%-ным раствором едкого натра и устанавливают в растворе pH 6—7 добавлением разбавленной кислоты. К полученной смеси приливают раствор 0,2 г *n*-нитробензилбромида (*лакриматор*!) в 2 мл метилового спирта и нагревают 1 час в приборе с «охлаждающим пальцем». Если начнется частичное выделение эфира, добавляют достаточное для его растворения количество метилового спирта и оставляют раствор на кристаллизацию. Если эфир не выделяется, раствор разбавляют водой.

Амиды и анилиды кислот получают из соответствующих хлоргидратов и аммиака или анилина (см. стр. 235, получение бензамида).

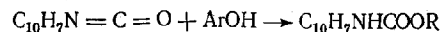
6. Нитрофенолы (желтые), альдегидфенолы и полигалогидофенолы обладают достаточно сильными кислотными свойствами и реагируют с бикарбонатом натрия.

7. Разбавленные водные или спиртовые растворы некоторых фенолов дают характерное окрашивание при добавлении капли раствора хлорида железа (III). Нитрофенолы и *m*- и *p*-оксибензойные кислоты не дают этой реакции.

*o*- и *p*-Полюоксифенолы окисляются в щелочной среде кислородом воздуха с образованием окрашенных растворов.

Хорошей реакцией идентификации фенолов и аминов является реакция с бромной водой (стр. 182).

Очень полезными для идентификации фенолов являются производные фенолов — уретаны, получаемые взаимодействием фенолов с  $\alpha$ -нафтилизотиоцианатом в присутствии щелочного катализатора



Нагревают в пробирке на маленьком пламени 0,2 г фенола, 0,2 г изотиоцианата и 1 каплю пиридина или триэтиламина. Обыч-

но через несколько минут смесь становится красной; образовавшийся после охлаждения твердый продукт кристаллизуют из лигроина.

3,5-Динитробензоаты представляют собой также удобные для идентификации фенолов высокоплавкие производные. Четыре способа получения ацетатов приведены в гл. 36 (стр. 237).

8. Это общее свойство кислород- и азотсодержащих соединений зависит от образования оксониевых и аммониевых солей. Этой пробой можно отличить растворимые эфиры фенолов (здесь не описаны) от нерастворимых углеводов.

9. Делают испытание на присутствие азота.

10. Окрашенные хиноны могут быть определены по способности легко восстанавливаться в бесцветные гидрохиноны. Немного вещества растворяют в небольшом количестве воды, добавляют маленькую щепотку гидросульфита натрия ( $Na_2S_2O_4$ ) и нагревают. Иногда наблюдается образование зеленого хингидрона в качестве промежуточного продукта. Хингидрон может выпасть в осадок или остается в горячем растворе. Если предполагается присутствие антрахинона (характеризуется высокой температурой плавления, малой растворимостью, медленным восстановлением), то вместе с гидросульфитом добавляют раствор едкого натра, чтобы раствор все время оставался щелочным. Хинон антраценового ряда образует характерный красный раствор.

11. Нагревают 10—20 мин. 0,2 г вещества и 5 мл 5%-ного раствора едкого натра в приборе с «охлаждающим пальцем». Если получается прозрачный раствор, его охлаждают и подкисляют. Если от подкисления вещество не выделяется, повторяют испытание с более концентрированным раствором вещества.

12. При восстановлении в присутствии соляной кислоты эти соединения образуют растворимые в воде хлоргидраты аминов. Нагревают 1 мин. смесь 0,5 г хлорида олова (II) и 0,1 г неизвестного вещества в 1 мл концентрированной соляной кислоты. Вещество должно растворяться с исчезновением окраски. При разбавлении водой раствор должен оставаться прозрачным (см. стр. 226).

13. Большинство амидов можно гидролизовать кратковременным нагреванием с 10%-ным раствором едкого натра. Реакция сопровождается выделением аммиака. Замещенные ацетамиды можно гидролизовать либо кислотой, либо щелочью. В приборе с «охлаждающим пальцем» нагревают 15—20 мин. смесь 0,2 г испытуемого вещества с 5 мл 10%-ного раствора щелочи или с 5 мл разбавленного раствора соляной кислоты (1:1). Если вещество гидролизуеться, проверьте, является ли продукт гидролиза амином.

#### 4. Специфические пробы для установления класса соединения

После определения принадлежности неизвестного вещества к одной из групп (например, к пятой группе) по его растворимости вероятный тип вещества может быть определен с помощью групповых реакций. Поскольку члены данной группы содержат карбонильную группу, это могут быть хиноны, кетоны, альдегиды, сложные эфиры или ангидриды. Свойства, характерные для данных типов соединений, уже обсуждены в предыдущих главах достаточно подробно. В некоторых случаях необходимые указания содержатся в примечаниях.

#### 5. Окончательная идентификация вещества

Если определено, что неизвестное вещество является, например, карбоновой кислотой, нужно сравнить ее физические свойства с физическими свойствами отдельных представителей класса карбоновых кислот\*. Установление физических свойств, однако, не всегда дает возможность однозначно решить, какая это кислота; чтобы сузить рамки испытаний, рекомендуется получить соответствующие производные, облегчающие идентификацию.

\* Таблицы физических констант наиболее часто встречающихся соединений и ряда их производных, полезных для идентификации этих соединений, приведены в следующих книгах: F. Wild, *Characterization of Organic Compounds*, Cambridge, 1947; N. D. Cheronis, J. B. Entrikin, *Semi-micro Qualitative Organic Analysis*, 1947; Р. Шрайнер, Р. Фьюсон. Систематический качественный анализ органических соединений, пер. с англ. Издательство, 1950.

## Глава 42

### СПРАВОЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА\*

Книгой, охватывающей наиболее полно литературу по органической химии, является справочник «Handbuch der Organischen Chemie» Бейльштейна. Вначале этот труд представлял собой обзор литературы, использованной Бейльштейном в его собственных исследованиях и опубликованный им в 1881 г. в виде двухтомного издания. Два последующих издания Бейльштейн подготовил почти собственноручно. Затем в 1918 г. право на издание этого труда перешло к Немецкому химическому обществу, которое и выпустило последнее, четвертое, фундаментальное издание, состоящее из 29 томов, 2 из которых являются указателями. Издание этого крупнейшего справочника было закончено в 1929 г. и охватывало литературу до 1910 г. Затем была выпущена первая серия дополнений («Erstes Ergänzungswerk»), законченная в 1938 г., куда была включена литература до 1919 г.

К 1954 г. вышла вторая серия дополнений («Zweites Ergänzungswerk»), включающая литературу до 1929 г. Хотя соединения в этом справочнике классифицируются по простым и рациональным признакам, при пользовании им возникал ряд трудностей. Поэтому в 1929 г. издатели опубликовали на 246 страницах руководство по пользованию справочником Бейльштейна. Предметный и формульный указатели появились, однако, только в 1940 г., кроме того, указатели имеются в каждом томе. Теперь довольно легко определить, в каком из томов должно находиться данное соединение. Так, все ациклические соединения помещены в I—IV томах, циклические соединения — в V—XVI томах, гетероциклические — в XVII—XXVII томах. Кроме этого деления на 3 основные группы, все соединения классифицированы на 28 подгрупп по функциональным признакам, причем семь заместителей (все галогены, NO, NO<sub>2</sub> и N<sub>3</sub>) рассматриваются как не-

\* Глава написана Мэри Физер.

функциональные группы. Например, все циклические гидроксилсодержащие соединения объединены в одном томе в порядке возрастания количества атомов кислорода. Внутри каждой данной группы моно-, ди- и триоксисоединений порядок расположения определяется увеличением ненасыщенности, т. е. вещества, отвечающие формуле типа  $C_nH_{2n}O$ , помещены раньше веществ типа  $C_nH_{2n-2}O$ . Соединения имеют систематические номера (System Nummer), приведенные на верху страницы. Этот же номер сохраняется и в дополнительных томах.

Единственным недостатком простой и логичной системы Бейльштейна является то, что она основывается главным образом на структурных формулах. К сожалению, строение многих интересных соединений, особенно природных, неизвестно, и следовательно, эти соединения обычно не включались в справочник Бейльштейна.

В 1940 г. появился первый том нового справочника «Elsevier's Encyclopedia of Organic Chemistry» под общей редакцией Радта. До 1955 г. опубликовано 12 томов этого справочника, в котором принята система, подобная системе Бейльштейна, но несколько более гибкая; она также основывается на структурных формулах, но соединения группируются в соответствии с углеродным скелетом, а не с функциональной группой. Например, в системе Бейльштейна объединены вместе все циклические карбоновые кислоты как ароматические, так и неароматические; по системе справочника «Elsevier» кислоты помещены в разные тома, в зависимости от их углеродного скелета.

Преимуществом такой системы является объединение в одну группу родственных соединений. Так, все стероиды описаны в томе, охватывающем тетрациклические соединения.

Томы справочника «Elsevier» издаются не по порядку номеров, а в зависимости от того интереса, какой представляет данная область в настоящее время. Тома, включающие стероиды и тритерпены, были одними из первых. Другим отличием справочника «Elsevier» является то, что приведенная в томе литература лишь на несколько лет, а иногда даже меньше, отстает от года издания тома. Этот ясный критический и в некоторых областях достаточно полный обзор литературы по органической химии после завершения издания будет даже превосходить по качеству справочник Бейльштейна и, во всяком случае, станет совершенно необходимым дополнением к нему.

Литературу, более позднюю и не включенную в справочник Бейльштейна (1929 г.) или энциклопедию «Elsevier», можно найти в реферативных журналах «Chemisches Zentralblatt»;

«Chemical Abstracts»\*. Оба журнала имеют не только предметный и формульный, но также и авторский указатели. В тех случаях, когда необходимы менее подробные сведения об относительно хорошо известных соединениях, удобным справочником является «Dictionary of Organic Compounds» Хейлброна (4 тома, 1954). В этом справочнике соединения помещены в алфавитном порядке, приведены их химические и физические свойства, отмечены наиболее важные литературные источники, особенно те, в которых изложены методы получения.

«The Merck Index» (Merck and Co., 1952 г.) является более скромным как по его назначению, так и по цене справочником. В нем описаны наиболее важные свойства и области применения большого числа органических и неорганических реактивов и препаратов. Особенно полезным является раздел, который охватывает более трехсот «именных» реакций с ссылками на оригинальные и обзорные статьи. Много полезных сведений о методах лабораторной работы можно почерпнуть в книге Houben-Weyl, «Methoden der Organischen Chemie», 1954 (семь томов который уже изданы в настоящее время), а также в шеститомном справочнике: Meyer's «Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik I. Analyse und Konstitutions Ermittlung organischen Verbindungen», 1938. Современными ежегодными справочниками, касающимися методов лабораторной работы, являются издания Theilheimer, «Synthetic Methods of Organic Chemistry», S. Karger (Швейцария) и Velluz, «Substances Naturelles de Synthèse», Masson (Париж). Первый включает новые или улучшенные методы синтеза, собранные из публикаций в периодической литературе, которые могут отсутствовать в реферативных справочниках, часто не публикующих экспериментальную часть статей. Реакции классифицируются по признаку образования и расщепления определенных типов связей. Система несколько запутанная, но чрезвычайно полные указатели облегчают пользование справочником.

В издании Веллюза материалы совсем не систематизированы, но тем не менее этот справочник является источником полезных сведений. Каждый том содержит детальный обзор способов получения примерно десяти важных природных веществ, таких, как аминокислоты, витамины и гормоны. Один (а иногда несколько) из применяемых методов рассматривается подробно. Теоретическая и практическая части изложены в оригинальной манере. В английском издании «Annual Reports of the

\* В настоящее время можно этот перечень дополнить еще реферативным журналом, издаваемым в СССР с 1953 г. Реферативный журнал ВИНТИ АН СССР, Химия (РЖХим). Прим. ред.

Chemical Society» (London) обычно имеется раздел, именуемый «Общие методы», включающий наиболее важные современные достижения химии.

В ежегодном издании «Organic Syntheses» публикуются проверенные методы получения различных соединений. Первые 29 томов объединены в 2 общих тома. Опубликованные в этом издании методы применимы не только для получения определенных соединений, но могут также служить примерами применения известных реакций к новым случаям. Другим периодическим изданием, публикующим известные синтетические реакции, является издание «Organic Reactions». В нем подробно публикуются методики, имеются таблицы, в которых собраны все известные примеры данных реакций\*.

Среди отдельных книг, посвященных методам химических исследований, вероятно, наиболее полезной является книга Вейганда «Методы эксперимента в органической химии», Издатинлит, 1950. В ней собраны наиболее важные реакции и приведено достаточное количество деталей, поэтому иногда она может заменять оригинальную литературу. В книге «Новые методы препаративной органической химии», Издатинлит, 1950, также описаны некоторые полезные реакции. Лабораторные приборы и методы выделения, очистки и характеристики соединений обсуждаются в книге Бернгауера «Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik», Springer, Vienna (1947). Превосходным введением в изучение техники полумикрометодов органического синтеза является книга G. Lieb, W. Schöniger\*\* «Einleitung zur Darstellung organischen Präparate mit kleinen Substanzmengen», Springer, Vienna (1950).

\* Эти издания имеются в русском переводе: Синтезы органических препаратов, Издатинлит, Сб. 1—8; Органические реакции, Издатинлит, Сб. 1—7.

Можно рекомендовать также аналогичные сборники, издаваемые в СССР: Реакции и методы исследования органических соединений. Госхимиздат, книги 1—9.

\*\* Имеется русский перевод: Г. Либ, В. Шенигер, Синтез органических препаратов из малых количеств веществ, Госхимиздат, 1957 г.

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

### Глава 43

#### ТЕМПЕРАТУРА

##### 1. Температура и продолжительность реакции

При изучении новой реакции целесообразно вначале попытаться провести реакцию в наиболее мягких условиях, как, например: оставлять смесь на сутки при комнатной температуре; проводить реакцию при температуре ниже нуля, нагревать смесь в течение определенного времени при определенной температуре. Опыты должны проводиться в воспроизводимых условиях. При ацетилировании *d,l*-аланина (стр. 149), смесью уксусной кислоты и уксусного ангидрида требуется нагревание в течение 1 мин. при 100°; перегрев ведет к превращению продукта в азлактон. Правильное течение реакции достигается нагреванием взвеси аланина в уксусной кислоте немного выше 100°, охлаждением ее точно до 100°, добавлением уксусного ангидрида, нагреванием в течение 1 мин. и быстрым охлаждением смеси для прекращения реакции.

Во время реакции температура снижается до 95° благодаря добавлению холодного реагента и далее повышается до 103° вследствие выделения теплоты реакции и снова начинает снижаться.

Как только нижний температурный предел реакции установлен, можно испытать более высокие температуры реакции для определения верхнего предела и сокращения продолжительности реакций. Способы уменьшения продолжительности реакций могут быть проиллюстрированы следующим образом.

1) Продолжительность реакции нитрования бензола (стр. 179) уменьшается от 1 часа до 20 мин. при прибавлении сразу всего бензола и проведении реакции при более высокой температуре (60°). В этих условиях легко осуществляется контроль и исключается образование динитробензола.

2) При восстановлении карбонильных соединений<sup>1</sup> в каче-

<sup>1</sup> Huang-Minlon, J. Am. Chem. Soc., 69, 2487 (1946); там же, 71, 3301 (1949). Относительно истории этого открытия см. Ciba Foundation Colloquia on Endocrinology, 7, 102 (1953).



стве растворителя применяется высококипящий триэтиленгликоль, дешевый водный гидразин и едкое кали; после образования гидразона воду и избыток гидразина удаляют перегонкой, температуру поднимают до 200°, причем происходит разложение, сопровождающееся выделением азота. Этот же принцип используется в реакции конденсации 3-нитрофталевой кислоты с гидразином для получения 5-нитро-1,4-фталаздиона (стр. 231), при этом длительность реакции сокращается с 4,5 час. примерно до 20 мин. При дегидрогалоидировании дибромид мезо-стильбена (стр. 211) применение триэтиленгликоля вместо этилового спирта и больших количеств едкого кали (количество, требуемое для получения 43%-ного раствора) позволяет повысить температуру реакции с 140 до 160° и сократить продолжительность реакции с 24 час. до 5 мин.

3) Применение трифенилбромметана вместо соответствующего хлорида позволяет получить тетраацетат 6-тритилглюкозы в течение нескольких минут вместо нескольких часов, а ацетоллиз дибромид мезо-стильбена (по сравнению с гидролизом дихлорида) сокращает время реакции с 9 час. до 10 мин.

## 2. Температура воздуха лабораторного помещения

Указание «реакция выполнена при комнатной температуре», имеет не совсем точный смысл. При записи температур в рабочих тетради следует записать: «выполнено при температуре А°» «Температура кипящей паровой бани» также не вполне определена. В табл. 14 приведена температура воздуха лабораторных помещений в разные времена года и в разных странах, а также температура в паровой бане.

## 3. Ориентировочное определение температуры

В ряде случаев и для некоторых целей достаточно ориентировочного определения температуры. Нагревают на паровой бане 250 мл воды в колбе Эрленмейера на 500 мл и смотрят, соответствует ли максимальная температура воды величине, приведенной в табл. 14, если нет, нагревание продолжают. Проверяют также максимальную температуру, до какой нагревается вода в колбе, опущенной в кольца паровой бани, закрытой сверху полотенцем. Затем колбу снимают с бани, вытирают насухо, несколько охлаждают, периодически встряхивая, и определяют температуру, плотно прикасаясь к стеклу пальцами.

Обычно можно терпеть прикосновение к поверхности, температура которой 65—75°.

ТАБЛИЦА 14

## Рабочие температуры

Место измерения	Температура, °С							
	Англия		Германия	Бразилия	Мексика	Индия		Швеция
	Кембридж	Лондон	Каль	Сан-Пауло	Мехико	Бомбей	Дера-Дун	Стокгольм
В помещении, зимой . . . .	22—25	18—21	18—22	19—23*	10—15	19—28	13—15**	20—23
То же, летом . . . .	26—33	20—26	18—25	—	22—24	26—33	—	19—27
Колба наверху паровой бани	87	88	86	85	81	90	—	—
Колба в кольцах паровой бани . . . .	98	97,5	96	—	89	98	—	—

\* Измерения проведены в период от 1 декабря 1950 г. до 30 ноября 1951 г.

\*\* Лесная исследовательская лаборатория. В течение пяти холодных месяцев помещение не отапливают.

## 4. Обогревающие бани

Для наполнения масляных бань часто применяются стеариновая кислота, гидрированные масла, хлопковое масло, сурепное масло, смазочные масла, парафин. Эти вещества начинают дымить при 250—300° и могут вспыхнуть. Чтобы уменьшить выделение дыма и опасность воспламенения, баню прикрывают листовым асбестом с отверстием для помещения обогреваемого сосуда. При удалении колбы из масляной бани необходимо дать стечь маслу, а затем вытереть колбу.

Для достижения высоких температур применяют баню в виде неглубокой железной чаши, которую наполняют чешуйчатым графитом (или песком); для температур до 350° можно использовать стакан с железными опилками. Бани с легкоплавкими металлическими сплавами дают возможность установить требуемую температуру: сплав Вуда, т. пл. 71° (4 вес. ч. висмута, 2 вес. ч. свинца, 1 вес. ч. кадмия, 1 вес. ч. олова); сплав Розе, т. пл. 94° (9 вес. ч. висмута, 1 вес. ч. свинца, 1 вес. ч. олова). Чтобы предупредить прилипание металла к стеклу, стенки колбы покрывают графитом или соскабливают металл палочкой с еще горячей колбы и вытирают ее сухим полотенцем. Металлические бани нельзя применять при температурах выше 350° вследствие быстрого окисления сплава. При необходимости поддерживать температуру 250—350° в течение некото-

рого времени, как, например, при пиролизе или дегидрировании селеном, очень хорошо применять солевую баню из 10 частей нитрата калия и 7 частей нитрита натрия (т.пл. 145°); следует принимать меры предосторожности против попадания горячего нитрата на органическое вещество, а также следить за тем, чтобы не лопнула реакционная колба. Сосуд для солевой бани должен быть металлическим (сталь или нержавеющая сталь), так как стеклянные или фарфоровые чашки трескаются от расширения расплава при затвердевании. Стеклянный термометр следует вынимать до затвердевания расплава, иначе термометр может быть раздавлен. Неиспользуемую нитрат-нитритную баню покрывают чашкой Петри, иначе смесь поглощает влагу и потом разбрызгивается при нагревании. Вместо жидкой обогревательной бани можно воспользоваться тиглем, изготовленным из слитка алюминия<sup>1</sup>. Нагреватели «Glass-Col» превосходны, но дороги. Водяные бани изготавливаются из сосудов подходящих размеров, снабженных сифоном, обеспечивающим постоянный уровень воды<sup>2</sup>. Удобным способом нагревания реакционной смеси при постоянной температуре в течение продолжительного времени является нагревание небольших количеств некоторых жидкостей с подходящей температурой кипения в трехгорлой колбе с обратным холодильником. Пробирки с реакционной смесью помещают через два других горла колбы<sup>3</sup>.

### 5. Охлаждающие бани

Обычную ледяную баню готовят из смеси мелко раздробленного льда и воды. Для поддержания наинизшей возможной температуры необходимо эффективное перемешивание смеси. Температуры ниже нуля получают, смешивая лед с водой и поваренной солью. Смесь из 1 части поваренной соли и 3 частей льда может вызывать охлаждение до  $-20^{\circ}$ . Смесь концентрированной соляной кислоты со льдом (в стеклянной посуде!) дает еще большее охлаждение. Смесь 1 части тщательно измельченного льда и 1,5 части порошкообразного хлорида кальция создает охлаждение до  $-50^{\circ}$ . Если требуется понижение температуры без применения льда, можно использовать тепловой эффект, сопровождающий растворение некоторых солей в воде; так, например, при растворении 1 части хлорида аммония или нитрата натрия в 1—2 частях воды температура понижается от  $10^{\circ}$  до  $-20^{\circ}$ ; тот же эффект вызывает растворение в воде

<sup>1</sup> A. A. Morton, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 11, 592 (1939).

<sup>2</sup> G. R. Yohe, C. G. Keckler, J. Chem. Ed., 11, 462 (1934); K. Bernhauer, Laboratoriumstechnik, 1947, S. 9.

<sup>3</sup> Такие бани описаны в статье J. Meisenheimer, U. Schmidt, G. Schäfer, Ann., 501, 134 (1933).

сульфата натрия (декагидрат) и концентрированной соляной кислоты. Твердая углекислота (т.пл.  $-78,8^{\circ}$ ) применяется для получения температур порядка  $-85^{\circ}$ . Температуру бани в пределах от  $0^{\circ}$  до  $-30^{\circ}$  поддерживают добавлением кусочков сухого льда к спирту; выделение газообразной углекислоты обеспечивает перемешивание бани. Хорошее охлаждение ловушки ртутного насоса или приемника, в котором должны улавливаться газообразные продукты, достигается осторожным добавлением сухого льда к смеси равных частей (по весу или объему) четыреххлористого углерода и хлороформа. Преимуществом такого способа является то, что твердая углекислота испаряется на поверхности и не вызывает вспенивания смеси. Применяются и другие растворители — ацетон, трихлорэтилен, метилцеллозоль.

### 6. Проведение реакций при повышенном давлении

Некоторые реакции протекают удовлетворительно только при температурах, значительно превышающих температуры кипения одного из компонентов или нескольких компонентов реакции. Их проводят в сосудах, способных выдержать значительное суммарное давление, возникающее как за счет испарения исходных веществ, так и за счет образования газообразных продуктов реакции. Исчерпывающее окисление азотной кислотой и восстановление иодистоводородной кислотой и красным фосфором при высоких температурах можно проводить только в запаянной трубке. Если реакционная смесь не действует на сталь, то выбор между автоклавом и стеклянной трубкой зависит от масштабов опыта.

Толстостенную трубку из стекла пирекс вытягивают в толстостенный конусообразный капилляр длиной 4—5 см. Нагревание ее лучше производить в специальном помещении, где установлены автоклавы. Паровую баню можно соорудить из поставленной вертикально двойной стальной трубки, снабженной впускными и выпускными трубками для пара, вставленными на резиновых пробках. Нагревание до более высоких температур лучше всего вести в электропечи. Прежде чем открыть трубку, нужно весь прибор охладить до комнатной температуры. Удобнее всего открывать трубку, стоя рядом с печью спиной к передней ее части, и направлять пламя горелки Бунзена на выступающий из печи конец капилляра. Если трубка находится под давлением, то при размягчении стекла на конце капилляра образуется маленькое отверстие, после чего трубку можно вынуть. Если кончик капилляра несколько перегибается, т. е. избыточного давления нет, то капилляр можно надпилить и отрезать.

В случае, когда один из компонентов реакционной смеси представляет собой газ при комнатной температуре, трубку охлаждают в ледяной бане или в бане с сухим льдом, перегоняют вещество или перегоняют его в охлажденную трубку, которую запаивают, не вынимая ее из охлаждающей смеси. Если в конце реакции еще присутствует некоторое количество газообразного вещества, то даже охлажденная до комнатной температуры трубка будет находиться под давлением. Если в результате реакции газ не образуется, то иногда допустимо вынуть полностью остывшую трубку (стекло пирекс), завернуть ее тщательно в полотенце, и сразу же погрузить в такую же, как и при запаивании, охлаждающую баню. В первом случае капилляр охлажденной трубки следует вскрывать, как описано выше.

Автоклавом пользуются, если требуется проводить под давлением реакции с большими количествами веществ; он применим и для работы с небольшими количествами низкокипящих веществ, поскольку существуют методы ограничения небольших объемов реакционной смеси и снижения потерь. Смесь запаивают в стеклянную трубку, которую помещают в автоклав, наполненный азотом или другим инертным газом в количестве, достаточном для создания значительно более высокого давления, чем то, которое разовьется в запаивной трубке. Другой метод, введенный Гроссе<sup>1</sup>, состоит в применении стеклянной реакционной колбы, верх которой заканчивается длинной капиллярной трубкой, свернутой по спирали. На рис. 70 показана видоизмененная колба Гроссе, снабженная сферическим шлифом, скрепляемым металлическим зажимом. Такой шлиф обладает тем преимуществом, что его не заедает при высоких давлениях. Собранный колбу с реакционной смесью помещают в стакан автоклава, куда очень медленно, чтобы не сломать капилляр, нагнетают азот до давления, значительно большего, чем то, которое может возникнуть в результате реакции. Газы диффундируют под давлением через капилляр настолько медленно, что попадание летучего реагента или растворителя в камеру автоклава маловероятно. Такое приспособление позволяет распространить применение автоклава на смеси, корродирующие металлы, за исключением тех случаев, когда в результате реакции получается значительное количество газа. При применении колбы Гроссе во избежание повреждения капилляра давление в автоклаве снижают очень медленно.

Для работы при умеренных температурах и давлениях в качестве реакционных сосудов применяют вместительные бутылки или трубки с металлическими колпаками, закупориваемые спе-

циальными машинами. Для ряда процессов можно использовать толстостенную бутылку для газированной воды, достаточно прочную и емкую. В ней можно, например, проводить диеновый синтез в растворе спирта или бензола при 50—100°. С малыми количествами веществ удобно работать в коротком сосуде, показанном на рис. 71. Этот сосуд изготовлен из толстостенного стекла пирекс и снабжен толстым ободком для крышки. Чтобы закрыть сосуд, его вставляют в отверстие деревянного станка подходящей высоты. Применяют пробки с прокладками из фольги различных металлов. Например, при работе с алкоголями алюминия применяют алюминиевую фольгу. Прокладка должна выступать за края коркового диска не более чем на 3 мм.



Рис. 70. Видоизмененная колба Гроссе для проведения реакций под давлением.

## 7. Приборы для определения температуры плавления

Температуру плавления можно точно определить с помощью приборов, приспособленных для погружения укороченных термометров Аншютца в нагревательную баню на всю длину столбика ртути. Полное погружение термометра осуществлено в прецизионном приборе Хершберга<sup>1</sup>, изображенном на рис. 72. В трубке Тиле с электрообогревом быстро циркулирует обогревающая жидкость (желательно силиконовое масло<sup>2</sup>), перемешиваемая стеклянной мешалкой пропеллерного типа, приводимой в движение электромотором. Мешалку устанавливают в более длинной из двух вертикальных трубок прибора. Термометр и капилляр с пробой для определения температуры плавления пропускают через отверстия в пришлифованной пробке и через направляющие петли держателя из



Рис. 71. Реакционный сосуд для проведения реакций под давлением с малым количеством реагентов.

<sup>1</sup> E. B. Herschberg, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 312 (1936); F. C. Merriam, Anal. Chem., 20, 1246 (1948).

<sup>2</sup> J. L. Hartwell, Anal. Chem., 20, 374 (1948).

<sup>1</sup> A. V. Grosse, J. Am. Chem. Soc., 60, 212 (1938).

платиновой проволоки; внутри нагревательной трубки\* они окружены изолирующей стеклянной муфтой с опорной ножкой, входящей в углубление в дне трубки. Термометр удерживается на месте резиновым диском, а капилляр зажимом, представляющим собой резиновую пробку или толстостенную трубку с двумя прорезями, сделанными с разных сторон. Мешалку пропускают через ртутный затвор. Для выравнивания давления имеется трубка, соединяющая оба колена; этим самым в обоих коленах прибора поддерживаются

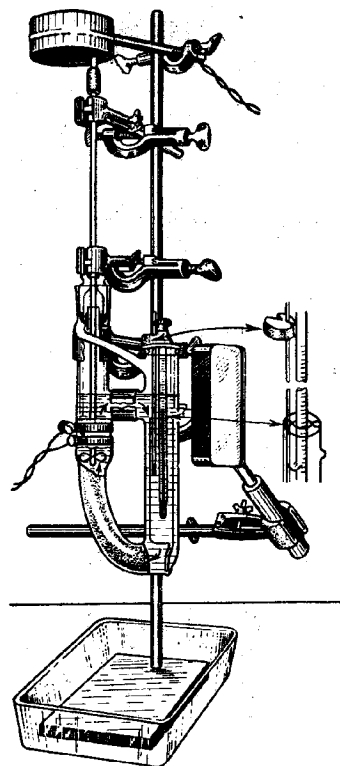


Рис. 72. Прибор Хершберга для определения температуры плавления.

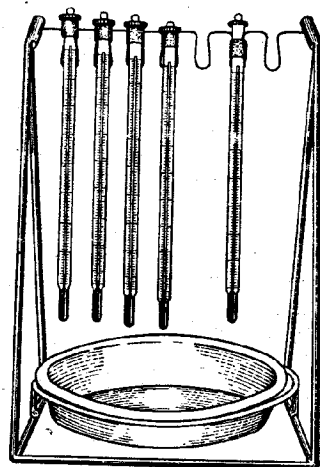


Рис. 73. Штатив для подвешивания термометров.

\* Упрощенный способ изготовления нагревательной обмотки заключается в следующем: смачивают две полосы асбестовой бумаги шириной 12 мм и накладывают их на переднюю и заднюю поверхность стенки изогнутой части более длинной трубки аппарата; с боков стенки остаются не прикрытыми. Проволоку для обмотки прикрепляют к одному концу скобы из нержавеющей стали и наматывают ее на поверхность, покрытую асбестом, с интервалом 1,5 мм. Доходят до конца изгиба трубки, наматывают асбестовый шнур в качестве изоляции и делают 3—4 витка в обратном направлении, чтобы подвести проволоку ко второй клемме. Затем намотку покрывают тонким слоем асбеста, который увлажняют и разравнивают для придания формы трубки.

одинаковые уровни и предотвращается улетучивание паров. Прибор устанавливают в кювете из стекла пирекс, чтобы в нем могла собраться жидкость в случае поломки прибора. Термометры Аншютца, которые в данный момент не используют, подвешивают на проволоочном штативе, снизу помещается сосуд для сбора стекающей жидкости (рис. 73).

## 8. Блоки для определения температуры плавления

Для определения температур плавления выше 400° применяются металлические приборы, называемые блоками. Блок Берля и Кульманна<sup>1</sup> представляет собой медный цилиндр с вертикальными отверстиями для термометра и капилляра и горизонтальными прорезями для освещения и наблюдения. В некоторых видоизмененных приборах капилляр освещают светом, падающим под углом<sup>2</sup> сверху и проходящим затем через изогнутую трубку из стекла пирекс<sup>3</sup>. Блок для определения температуры плавления,

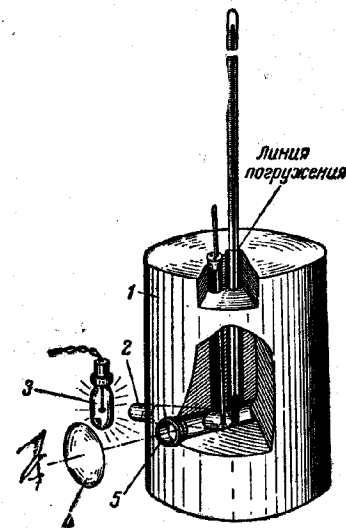


Рис. 74. Алюминиевый блок для определения температур плавления: 1—алюминиевый блок; 2—стеклянная пробка; 3—источник света; 4—линза; 5—глазок из слюды.

успешно применяемый в лаборатории автора, изображен на рис. 74. Блок изготовлен из толстостенного алюминиевого цилиндра длиной 11 см и диаметром 9 см, просверленного по оси на глубину, точно соответствующую уровню погружения термометра на 500°. Рядом с этим отверстием, но под небольшим углом к нему, высверливается второе отверстие такого же диаметра с таким расчетом, чтобы оба канала либо сошлись, либо находились совсем рядом у дна блока. Второе отверстие закрывается сверху алюминиевой пробкой с просверленными в двух или трех местах маленькими каналами для капилляров. Наблюдение ведут через горизонтальный вырез, сделанный в той же плоскости, что и два вертикальных канала, и входящий точно до канала с термометром. Боковое отверстие

<sup>1</sup> E. Berl, A. Kullmann, Ber., 60, 811 (1927).

<sup>2</sup> W. L. Walsh, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 6, 468 (1934); F. W. Bergstrom, там же, 9, 340 (1937).

<sup>3</sup> Eastman Kodak Co. Synthetic Organic Chemicals, 10, № 2 (1937).

стие закрывают навинчивающейся крышкой с глазком, затянутым слюдой. Освещение производится через другой горизонтальный канал, просверленный под углом  $60^\circ$  к первому, закрываемый отрезком палочки из стекла пирекс. Поэтому отчетливо видна натуральная окраска образца, помещенного в капилляр. Благодаря большому размеру блока достигается равномерное распределение тепла от бунзеновской горелки. Расположение шарика термометра и капилляра в одном и том же месте внутри блока обеспечивает их одинаковый обогрев.

Для определения температур плавления высокоплавких веществ пользуются также прибором Денниса—Шелтона<sup>1</sup>, представляющим собой постепенно обогреваемый стержень. Вещество расплющивают на горячей поверхности и определяют температуру плавления по разграничительной линии между твердой и жидкой фазами.

### 9. Определение температуры плавления микрометодом

Иногда необходимо точно определить температуру плавления единственного маленького кристаллика. По микрометоду Кофлера<sup>2</sup> частичку вещества на предметном стекле помещают в обогревательный блок и устанавливают на столике микроскопа, через который наблюдают плавление\*. Определение проводят быстро и с большой точностью. Для определения температуры плавления смешанной пробы растирают очень малые количества веществ на том же предметном стекле. Прибор Кофлера представляет собой наиболее усовершенствованный современный аппарат. Можно, однако, сделать простой, весьма недорогой прибор, пригодный для общего пользования и сохраняющий главные достоинства более сложных конструкций. Необходимости в микроскопе нет; наблюдения можно удовлетворительно проводить с помощью обычной лупы. Установку для нагревания можно сделать из просверленного алюминиевого блока упрощенной конструкции<sup>3</sup>, снабженного электронагревателем<sup>4</sup>. Пользуются укороченным термометром, снабженным защитным колпачком. Приборы калибруют по веществам, температуры плавления которых определены в прецизионных при-

борах с капиллярами. Прибор можно усовершенствовать, если снабдить его приспособлением для оптической поляризации, что достигается помещением одной части поляроида в окуляр, а другой — на пути луча света от источника. Луч света направляется на образец через узкое отверстие в нагревательном устройстве. Когда оптические оси двух частей поляроида скрещиваются, то маленький кристаллик образца дает на темном поле светящееся изображение; температура плавления определяется по исчезновению свечения.

Ценность недорогого микроскопа с малой разрешающей способностью можно увеличить, превратив его в поляризующий прибор следующим образом. Диск из поляроидной пленки помещают в окуляре вблизи верхней линзы и смещают его с фокуса. Вторую пластинку поляроида фиксируют под объективом микроскопа на пути светового луча. Эта пластинка служит поляризатором. Окуляр можно вращать и использовать как анализатор в импровизированном полярископе. Во время наблюдений анализатор поворачивают до такого положения, чтобы он пропускал минимальное количество света. Это указывает на оптическое скрещивание двух поляроидных призм. При рассматривании двоякопреломляющего кристалла между скрещенными призмами он выглядит на темном поле белым или окрашенным. Такое поведение кристаллических веществ отличает их от аморфных и позволяет обнаружить присутствие мельчайших кристалликов в маслянистом веществе. Почти все кристаллы органических соединений обладают двойным лучепреломлением, хотя некоторые кристаллы изотропны и не дают светового изображения.

Наблюдение кристаллов в поляризованном свете иногда улучшается путем суспендирования их в жидком вязком растворителе, например водном глицерине или парафиновом масле. Пластинки резко отличаются от игл, и чистое вещество можно без труда отличить от смеси. Так, при рассматривании под микроскопом маслообразного вещества с затравкой кристаллов можно было в поляризованном свете определить, образуются ли новые кристаллы и соответствуют ли они веществу, использованному в качестве затравки<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> E. M. Charnot, C. W. Mason, Handbook of Chemical Microscopy, vol. I, 1938, p. 261—326.

<sup>1</sup> L. M. Dennis, R. S. Shelton, J. Am. Chem. Soc., 52, 3128 (1930).

<sup>2</sup> L. Kofler, H. Hilbek, Microchemie, 9, 38 (1931); F. Pregl, Quantitative Organic Microanalysis, 4th Ed., 1946, p. 185—186; E. M. Charnot, C. W. Mason, Handbook of Chemical Microscopy I, 1938, p. 200—204.

<sup>3</sup> R. E. Dunbar, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 11, 516 (1936).

<sup>4</sup> F. P. Zscheile, J. W. White, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 436 (1940).

\* Описание устройства прибора Кофлера см. на стр. 485 и 486.

## Глава 44

## ПЕРЕГОНКА, ФИЛЬТРОВАНИЕ, ВЫПАРИВАНИЕ

## 1. Перегонка в вакууме

Улучшенный прибор для перегонки в вакууме показан на рис. 75. Впаянный термометр устраняет возможности загрязнения и потерь, связанных с его установкой на пробке. Перегонная колба имеет конический резервуар, применяется капилляр с двумя сужениями. Приемник присоединяется на шлифе к отводной трубке, снабженной простым приспособлением для охлаждения. Такой прибор пригоден для перегонки высококипящих жидкостей, а также веществ, склонных к кристаллизации.

Большое число различных типов приборов для перегонки при атмосферном давлении и в вакууме приведено в руководстве Мортон<sup>1</sup>. Эффективны и не очень сложны: усовершенствованная колонка Видмера<sup>2</sup>, упрощенная колонка Подбияка<sup>3</sup> обладающая некоторыми деталями высокоэффективного аппарата для точной фракционной перегонки<sup>4</sup>, и колонка неполной конденсации, предназначенная для общелaborаторного применения<sup>5</sup> (в качестве насадки используются такие же стеклянные спирали, как в высокоэффективных перегонных аппаратах Фенске<sup>6</sup>).

Описана колонка<sup>7</sup>, работающая с малой задержкой, для перегонки очень небольших количеств жидкости.

- <sup>1</sup> А. Мортон, Лабораторная техника в органической химии, 1941
- <sup>2</sup> А. Е. Smith, Н. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 60, 662 (1938).
- <sup>3</sup> T. L. Jakobs, J. Am. Chem. Soc., 58, 2272 (1936).
- <sup>4</sup> W. I. Podbielniak, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 3, 177 (1931); 13, 639 (1941); 5, 119 (1933).
- <sup>5</sup> K. C. Laughlin, C. W. Nash, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 56, 1396 (1934).
- <sup>6</sup> M. R. Fenske, C. O. Tongberg, D. Quiggle, Ind. Eng. Chem., 26, 1169 (1934); C. O. Tongberg, D. Quiggle, M. R. Fenske, там же, 26, 1213 (1934).
- <sup>7</sup> R. H. Baker, C. Barkenbus, C. A. Roswell, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 468 (1940).

В продаже имеется большое количество различных манометров, но многие из них, особенно уже заполненные ртутью, сравнительно дороги. В качестве манометра общего назначения удобнее всего купить или изогнуть U-образную трубку, наполнить ее ртутью и укрепить на подставке. Один из типов трубок показан на рис. 76. В другом манометре вместо впаянного кончика имеется сужение в нижней части сгиба. Трубку тщательно моют кис-

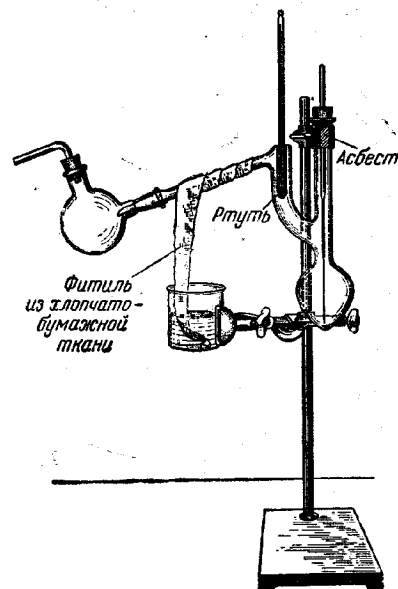


Рис. 75. Прибор для перегонки высококипящих соединений.



Рис. 76. Манометрическая трубка.

лотой, промывают водой и сушат. Закрытое колено наполняют ртутью до половины сгиба и прогревают ртуть следующим образом. Переворачивают трубку, подсоединяют к водоструйному насосу и устанавливают в почти горизонтальном положении при слегка опущенном заплавленном конце. Слой ртути в 2—5 см у закрытого конца трубки нагревают в пламени бунзеновской горелки до начала кипения, и для вытеснения газа трубку резко встряхивают в направлении ее оси. Возвращаясь в исходное положение, ртуть должна слегка удариться о стекло. Далее продолжают нагревать ртуть последовательными небольшими участками и встряхивать трубку для вытеснения газа. Таким образом обрабатывают всю трубку, постепенно добавляя достаточное количество ртути для заполнения изгиба. Манометр монтируют на деревянной раме, снабженной

бумажной шкалой. Другой простой тип манометра описан Кастро и Бладом<sup>1</sup>.

Манометр Зиммерли<sup>2</sup> обладает определенными преимуществами, но для его заполнения требуется большое количество ртути. Регуляторы давления, предназначенные для более точных исследований, имеют сравнительно сложную конструкцию (см. книгу Мортон<sup>3</sup>, цитировалась выше). Описаны<sup>3</sup> также более простые и легко выполнимые приборы для регулирования давления.

## 2. Перегонка с паром

При перегонке с паром веществ с низким давлением пара, например нитробензола, соотношение воды и вещества весьма невыгодное (4:1), т. е. скорость потока пара превышает эффек-

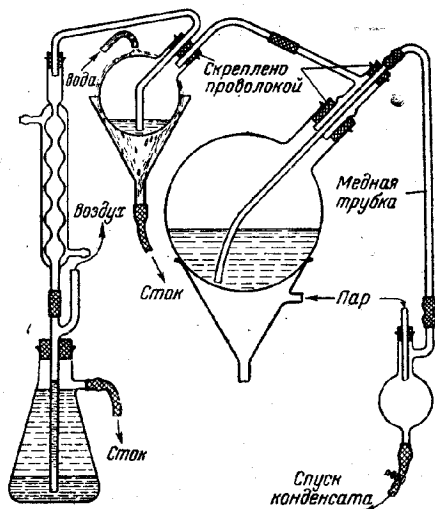


Рис. 77. Прибор для перегонки с паром.

тивность обычных холодильников, и поэтому перегонку приходится вести медленно.

Конденсационная система, достаточно эффективная для очень быстрой струи пара (рис. 77), работает по прин-

<sup>1</sup> A. J. Castro, [A. E. Blood, J. Chem. Ed., 31, 23 (1954)].

<sup>2</sup> A. Zimmerli, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 283 (1938).

<sup>3</sup> M. S. Newmann, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 274 (1940); G. G. Lowry, J. Chem. Ed., 1, 28, 535 (1951).

ципу жидкостного затвора или паровой ловушки. Некоторое количество конденсата всегда остается в маленькой круглодонной колбе. В конце перегонки прекращают охлаждение ловушки и отгоняют накопившийся в ней конденсат. Нитробензол может перегоняться в такой системе со скоростью 400 г в час.

Приборы, показанные на рис. 78, пригодны для перегонки с паром веществ, конденсат которых затвердевает. Приемник, охлаждаемый в ванне с водой или льдом, должен быть достаточно емким для сбора всего количества конденсата. Возможность закупоривания системы может быть предотвращена быстрым прекращением охлаждения.

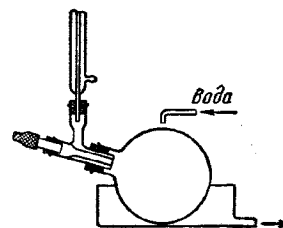


Рис. 78. Приборы для перегонки с паром веществ, конденсат которых затвердевает.

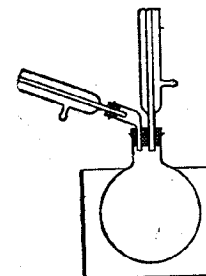


Рис. 79. Колба на шлифах для перегонки с паром.

Перегонка небольших количеств вещества может быть осуществлена либо в простой перегонной колбе с добавлением воды (см. гл. 8, стр. 81), либо в колбе, снабженной пароподводящей трубкой (см. стр. 181). Для перегонки с паром можно приспособить колбу на шлифах, как показано на рис. 79.

Вещества с особенно низким давлением пара часто требуются перегонять с перегретым паром или в вакууме, или и тем и другим способом. Для получения перегретого пара пропускают обычный пар через змеевик, изготовленный из свинцовой или медной трубки длиной 300—450 см, нагреваемый в масляной бане на 20—30° выше требуемой температуры пара. Температуру пара измеряют термометром, помещаемым в приборе непосредственно на входе пара в перегонную колбу, которую также нагревают в масляной бане.

### 3. Фильтрация

Отделение мелкодисперсных осадков на воронке Бюхнера часто отнимает много времени. Однако существуют приемы, позволяющие ускорить эту операцию. Так, можно коагулировать мелкие частички нагреванием взвеси при температуре кипения (или близкой к кипению) или механическим перемешиванием. Если твердое вещество выделяют путем осаждения, то на размеры образующихся частиц большое влияние оказывают скорость и температура осаждения. Если на отделение осадка требуется много времени, то во избежание образования в слое осадка трещин<sup>1</sup>, нарушающих разрежение, пользуются резиновым предохранителем (рис. 80).

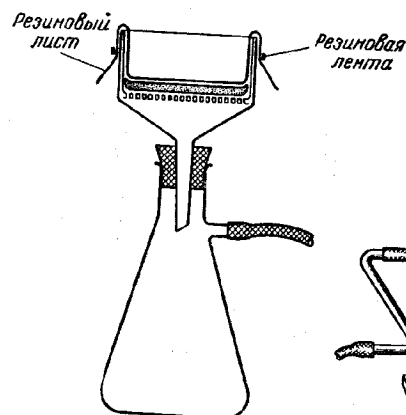


Рис. 80. Резиновый предохранитель для фильтрации с отсасыванием.

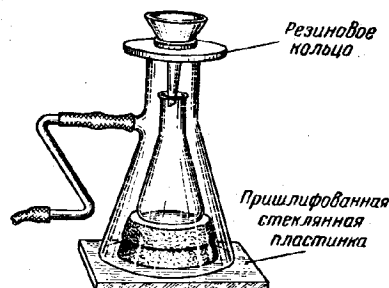


Рис. 81. Устройство для сбора фильтрата в специальную колбу при фильтрации с отсасыванием.

После того как взвесь перенесена на воронку Бюхнера, сверху на воронку накладывают кусок резиновой пластинки, края которой перегибают через край воронки и закрепляют упругим резиновым кольцом, создавая этим достаточное уплотнение.

Собранный таким образом прибор может быть оставлен на несколько часов или на ночь без наблюдения с включенным насосом. Как только на фильтре образуется плотный слой осадка, резина прогибается, как это показано на рисунке, и разрежение в системе поддерживается. В результате воздействия атмосферного давления и отсасывания получается очень плотный осадок,

<sup>1</sup> R. A. Gortner, J. Am. Chem. Soc., 36, 1967 (1914).

удерживающий незначительное количество маточного раствора. Для маленьких воронок можно приспособить слегка надутый игрушечный воздушный шар, который прижимают к краю воронки стальным кольцом.

Приспособление для сбора фильтрата непосредственно в колбу Эрленмейера<sup>1</sup> показано на рис. 81. Плоский резиновый диск облегчает применение воронок различного размера.

При фильтровании может возникнуть надобность в корковых или деревянных подставках. Хорошо иметь под рукой набор таких подставок, помеченных соответственно размеру колб, с которыми они применяются.

### 4. Микрофильтрация

Приспособление для отсасывания небольших количеств твердых веществ показано на рис. 82. Тонкая фильтровальная палочка, достаточно длинная для того, чтобы выступать ниже конца воронки, расплюснута на конце в плоский диск, на котором лежит кружок фильтровальной бумаги. Эти кружки могут

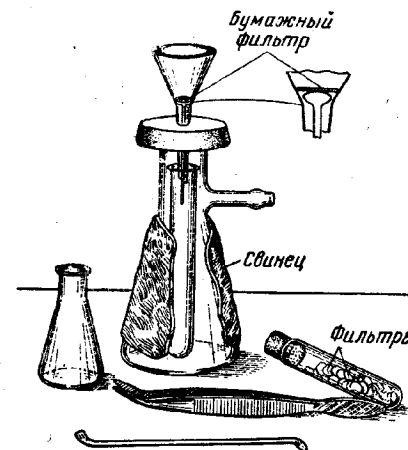


Рис. 82. Прибор для микрофильтрации с отсасыванием.

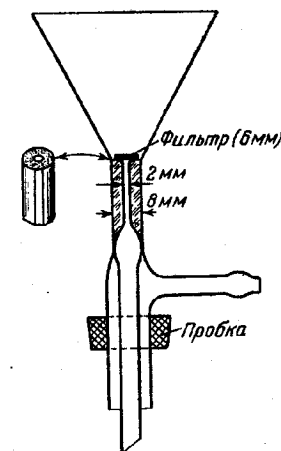


Рис. 83. Приспособление для отделения очень малых осадков.

быть вырезаны в большом количестве с помощью сверла для пробок или стального штампа. Брать их следует пинцетом. На рисунке показан прием утяжеления колбы для отсасывания, чтобы она не перевертывалась.

<sup>1</sup> J. A. Kaye, W. J. Burlant, J. Chem. Ed., 31, 127 (1954).



Другое приспособление для отсасывания можно сделать из дырчатой фарфоровой пластинки, впаиванной в пробирку из стекла пирекс, ко дну которой припаяна отводная трубка<sup>1</sup>.

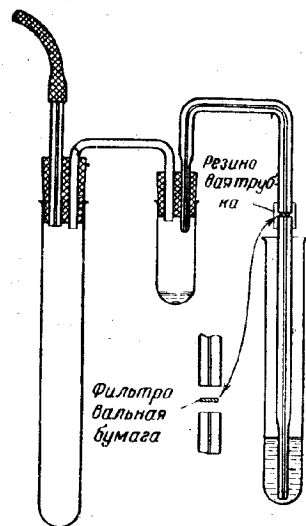


Рис. 84. Фильтровальная палочка.

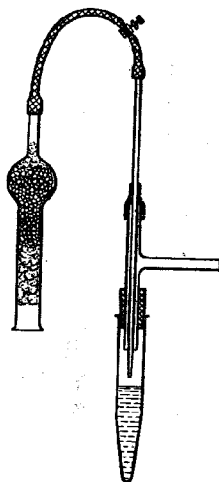


Рис. 85. Выпаривание в центрифужной пробирке при пониженном давлении.

Приспособление, показанное на рис. 83, предназначено для отделения очень малых количеств твердых веществ. Его существенной частью является капиллярная трубка такого маленького диаметра, что отпадает необходимость в специальной подкладке для бумажного фильтра, который настолько мал, что только ничтожная часть продукта теряется на бумаге. Это приспособление позволяет производить фильтрацию непосредственно в маленькую колбу Эрленмейера или в пробирку для центрифугирования.

Небольшие объемы растворов можно (с небольшой потерей вещества) фильтровать с помощью фильтровальной палочки. Она представляет собой капиллярную трубку, согнутую в виде буквы П. Одно колено делается достаточно длинным, чтобы достать до дна сосуда или пробирки, содержащей раствор, и снабжено диском из пористого стекла или на нем с помощью

<sup>1</sup> C. A. Roswell, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 350 (1940).

стеклянного кольца и проволоки<sup>1</sup> или каким-нибудь иным способом<sup>2</sup> укрепляется кусочек фильтровальной бумаги.

Второе, более короткое колено соединяют с приемником, в котором каким-либо способом (ртом или насосом) создают разрежение. Удобный прибор такого типа<sup>3</sup> показан на рис. 84. Он состоит из фильтровальной палочки, очень простой по конструкции, легко очищается и является видоизменением воронки Швингера<sup>3</sup>.

Палочку составляют из двух отрезков капиллярных трубок, концы которых отшлифованы настолько тщательно, что между ними плотно укладывается кружок фильтровальной бумаги; концы трубки соединяют коротким отрезком резиновой трубки.

Небольшие количества твердых веществ лучше отделять и промывать центрифугированием, чем фильтрованием с отсасыванием. Обычная коническая пробирка для центрифугирования длиной 15 см является удобным сосудом для проведения кристаллизации и многих других операций с малыми количествами веществ. В такой пробирке, снабженной приспособлением, показанным на рис. 85, можно быстро упарить раствор.

Для этого направляют струю сухого воздуха на поверхность жидкости через трубку, устанавливаемую на таком уровне, чтобы происходило колебание поверхности жидкости.

Появившийся осадок или кристаллы уплотняют центрифугированием, а чистую жидкость декантируют в другую взвешенную пробирку для последующего концентрирования. Твердый продукт может быть промыт и взвешен в одной и той же пробирке. Этим достигается минимальная потеря вещества. Для кристаллизации могут быть испытаны различные растворители; непригодный растворитель можно быстро испарить и испробовать другой растворитель<sup>4</sup>. Применяемая при испарении насадка, показанная на рис. 86, предотвращает загрязнение содержимого пробирки примесями, образующимися при контакте с резиной. Это приспособление удобно для приготовления чистых образцов вещества. Изменяя длину капилляра, можно использовать этот прибор для тех же целей, что и прибор, показанный на рис. 85.

Фильтрование с помощью центрифугирования в специальном приборе, предложенном Скау<sup>5</sup>, применяется для быстрого

<sup>1</sup> L. C. Craig, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 773 (1940).

<sup>2</sup> A. A. Мортон, Лабораторная техника в органической химии, Госхимиздат, 1941, стр. 155.

<sup>3</sup> F. Emich, Microchemical Laboratory Manual, 1932, p. 30.

<sup>4</sup> R. R. Williams, T. D. Spies, Vitamin B<sub>1</sub>, 1938, p. 140—142.

<sup>5</sup> E. L. Skau, J. Phys. Chem., 33, 951 (1929); E. L. Skau, L. F. Rowe, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 3, 147 (1931).

отделения низкоплавких веществ, а также веществ, кристаллизующихся из небольшого количества растворителя<sup>1</sup>. В этом приборе достигается очень полное отделение кристаллов от жидкости. Смесь переносят на фильтр, соединенный с пробиркой для центрифугирования. Метод претерпел ряд усовершенствований<sup>1-3</sup>.

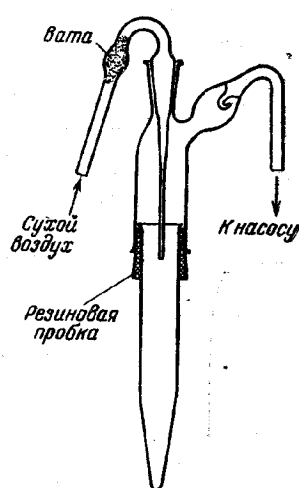


Рис. 86. Насадка, применяемая при выпаривании в центрифужной пробирке.

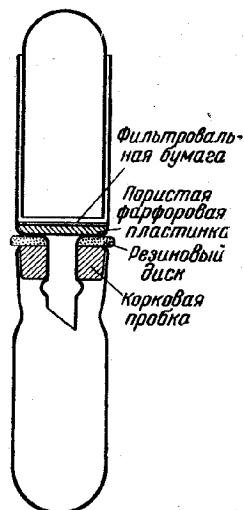


Рис. 87. Прибор для фильтрации с помощью центрифугирования.

Прибор, видоизмененный Хершбергом, показан на рис. 87 в рабочем положении. Прибор собирают в перевернутом виде; кристаллизующую смесь помещают во внутреннюю пробирку. Укладывают фарфоровую пластинку и фильтровальную бумагу и накрывают воронкой с присоединенным к ней приемником. Весь прибор быстро переворачивают и начинают центрифугирование. В приборе Крейга также использован принцип центрифугирования в перевернутом приборе, но фильтрование происходит через зазоры между суженным горлом фильтра и свободной посаженной стеклянной пробкой.

<sup>1</sup> L. C. Craig, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 773 (1940).

<sup>2</sup> А. А. Мортон, Лабораторная техника в органической химии, Госхимиздат, 1941.

<sup>3</sup> T. Perrine, W. Kump, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 11, 658 (1938).

## 5. Выпаривание растворителей

На рис. 88 показан холодильник с отводной трубкой<sup>1</sup>, предложенный Хершбергом. С помощью такого приспособления можно вести и нагревание с непрерывной конденсацией растворителя и отгонку растворителя. Конструкция крана позволяет избежать загрязнений от применения смазки, а узкая петля

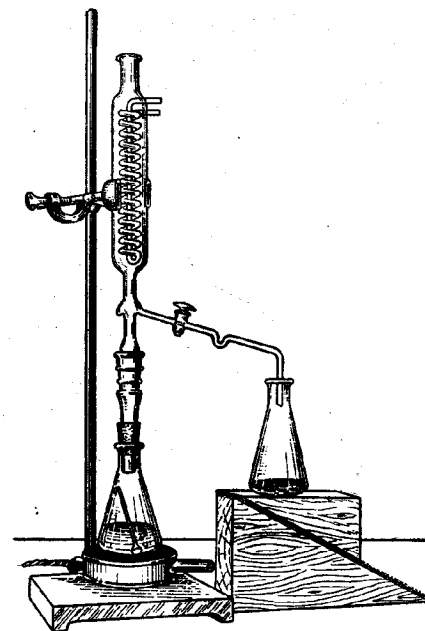


Рис. 88. Обратный холодильник с отводной трубкой для конденсата.

отводной трубки предохраняет от утечки паров. Холодильник может быть вставлен непосредственно в колбу на шлiffe или через насадку, если пользуются пробкой.

На этом же рисунке показано простое приспособление для установки приемника на необходимой высоте и устройство кипятильной трубки. Последняя представляет собой перевернутую стеклянную чашечку, к которой припаяна изогнутая крючком палочка, что облегчает ее вынимание для промывки.

<sup>1</sup> Несколько видоизмененный холодильник описан в работе I. A. Kaue, J. Chem. Ed., 30 521 (1953).

Описанная установка занимает мало места. Она удобна для проведения кристаллизации. Слаборастворимое вещество можно нагревать с обратным холодильником с избытком растворителя, который затем отгоняют.

Прибор применим также для перегонки растворителя.

На рис. 89 показан прибор, предназначенный для быстрого выпаривания раствора досуха<sup>1</sup> в вакууме. Трубка справа при-

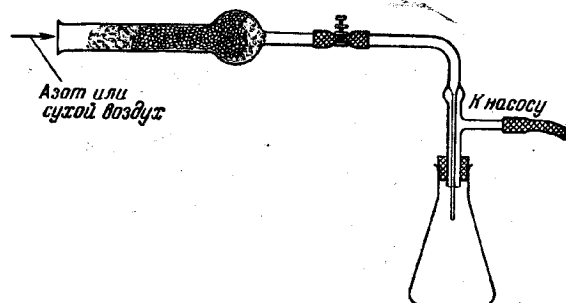


Рис. 89. Приспособление для выпаривания в вакууме.

соединена к насосу. Сухой воздух или азот поступают при пониженном давлении, регулируемом винтовым зажимом. Колбу нагревают до требуемой температуры на водяной бане. Поток газа должен создавать на поверхности жидкости легкую зыбь.

<sup>1</sup> R. R. Williams, T. D. Spies, Vitamin B<sub>1</sub>, 1938, p. 141.

## Глава 45

### ПОСУДА И РАЗЛИЧНЫЕ ПРИСПОСОБЛЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ РАБОТ

#### 1. Мешалки

Электродвигатель для мешалок, достаточно мощный как при большом, так и при малом числе оборотов, описан Хершбергом<sup>1</sup>. Для периодической работы при малой, но постоянной нагрузке можно использовать электродвигатель от старого пылесоса или вентилятора. Регулятор скорости можно сделать из катушки сопротивления и радиодеталей. В качестве гибкой оси для мешалки может быть использован тросик спидометра. Мортон<sup>2</sup> описал простую по конструкции воздушную турбину, приводимую в действие сжатым воздухом.

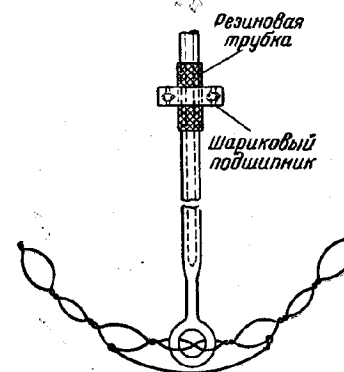


Рис. 90. Мешалка Хершберга.

На рис. 90 изображена проволочная мешалка Хершберга<sup>3</sup>, при помощи которой возможно перемешивание даже вязких реакционных смесей.

Вал этой мешалки выполнен из стеклянной трубки, которая легче и прочнее стеклянной палочки. К валу припаяно стеклянное кольцо, в которое продевается жесткая проволока, скручиваемая в кольца и выполняющая роль лопастей. Обычно бы-

<sup>1</sup> E. B. Herschberg, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 293 (1940).

<sup>2</sup> A. A. Morton, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 6, 469 (1934).

<sup>3</sup> E. B. Herschberg, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 313 (1936).

вадет достаточно двух лопастей. Плавная работа мешалки достигается применением шариковых подшипников. В подшипник вставляется короткий отрезок смазанной глицерином резиновой трубки, которая скользит по валу. Обычно рекомендуют применять два шариковых подшипника, помещенных на незначительном расстоянии один над другим. При проведении синтезов по Фриделю—Крафтсу или по Бланку, а также при работе с металлическим натрием применяют мешалки из нихромовой проволоки или хромеля; мешалки пригодны и для реакций Гриньяра, но только в тех случаях, когда ими пользуются исключительно для этих реакций. Мешалки из танталовой проволоки лучше и могут применяться для всех обычных целей; тантал устойчив к действию сильных кислот, оснований, щелочных металлов и хлора. Проволочная мешалка легко вставляется через узкое отверстие колбы, а при работе лопасти принимают очертание сосуда, не оставляя на нем царапин. Для не очень сильного перемешивания одинаково пригодны пропеллерные мешалки и мешалки из изогнутых трубок. В некоторых случаях достаточно перемешивания вручную простой стеклянной палочкой или вращением колбы; при этом удобно наблюдать и регулировать реакцию, а также вызывать кристаллизацию.

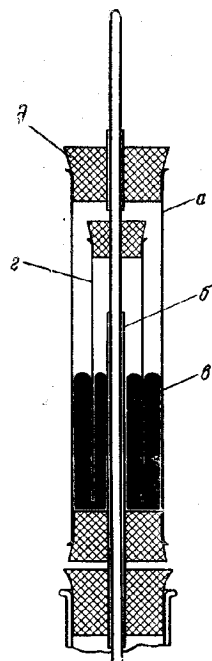


Рис. 91. Ртутный затвор для мешалки.

## 2. Затворы для мешалок

Для предотвращения улетучивания газообразных продуктов при механическом перемешивании смесей применяются ртутные затворы (рис. 91). Ртуть наливается до уровня *в* в пространство между наружной трубкой *а* и трубкой *б*; трубка *г* вращается вместе с валом мешалки в ртути и тем самым создается затвор для газа. Пробка *д*, в которую также вставлена стеклянная трубка, предотвращает разбрызгивание и разливание ртути. Вращающиеся части слегка смазывают глицерином. Мешалки с ртутными затворами, изготовленные из нержавеющей стали и приспособленные для больших скоростей, описаны Роджерсом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> D. T. Rogers, J. Am. Chem. Soc., 55, 4901 (1933); J. Chem. Ed., 11, 427 (1934).

Описана также герметичная мешалка<sup>1</sup> со смазывающимся бронзовым подшипником.

В некоторых случаях применение ртутного затвора не является необходимым и лишь усложняет работу. Так, для удаления во время перемешивания вредного газообразного продукта достаточно пропустить мешалку через тесно примыкающую стеклянную муфту с отводом и отсасывать газ в ловушку. Если газ должен поглощаться перемешиваемой жидкостью, удобно пользоваться аппаратом, показанным на рис. 92. Муфта мешалки опущена в колбу настолько глубоко, что жидкость сама служит затвором. Удобно также пользоваться натянутой резиновой трубкой, герметизирующей мешалку. Муфта мешалки может быть изготовлена из неглубоко входящего в колбу кусочка резиновой трубки длиной 2 см, которая выступает над концом трубки и плотно прилегает к валу мешалки. Поверхность соприкосновения между валом мешалки и резиной смазывается глицерином. Затвор действует удовлетворительно даже при небольшом вакууме (10 мм рт. ст.). Задача перемешивания в вакууме полностью разрешается применением магнитных мешалок.

## 3. Приспособления для добавления реагентов

Прибор, изображенный на рис. 92, снабжен удобной для пользования газоподводящей трубкой *б*. Для прочистки трубки, в случае если последняя забивается осадком, на нее натягивают отрезок вакуумной резиновой трубки, через которую вставляют скользящую в ней стеклянную палочку *в*.

Для добавления в колбу с обратным холодильником или к перемешиваемой реакционной смеси небольших порций твердого реагента, особенно если последний чувствителен к влаге (порошок едкого кали, хлорид алюминия), пользуются приспособлением, изображенным на рис. 93. К одному из отверстий трехгорлой колбы с помощью резиновой трубки плотно присоединяют колбу Эрленмейера, содержащую реагент, приподнимающую которую, высыпают вещество в реакционную колбу. Затем, зажав резиновую трубку, можно колбу отсоединить от прибора.

Твердое вещество можно также добавлять из воронки для сыпучих тел, снабженной стеклянным клапаном<sup>2</sup>. Приспособление для добавления жидкости типа воронки для сыпучих тел может быть сделано из воронки с длинным носиком,

<sup>1</sup> G. Calingaert, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 51 (1940).

<sup>2</sup> S. H. Webster, L. M. Dennis, J. Am. Chem. Soc., 55, 3234 (1933).

закрывающейся резиновой втулкой (маленькой резиновой прокладкой), надетой на конец стеклянной палочки.

При добавлении жидкости из обычной капельной воронки часто трудно отрегулировать положение крана так, чтобы жидкость стекла равномерно с небольшой скоростью. Это затруднение устраняется, если пользоваться воронкой, предложенной

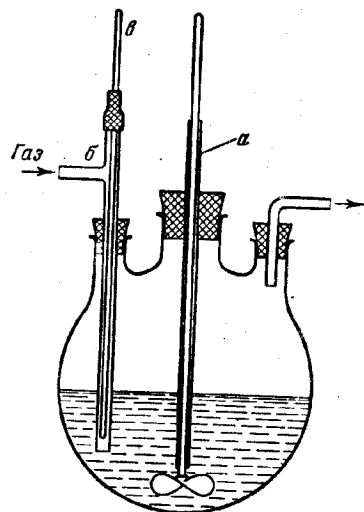


Рис. 92. Колба с мешалкой с жидкостным затвором и газоподводящей трубкой.

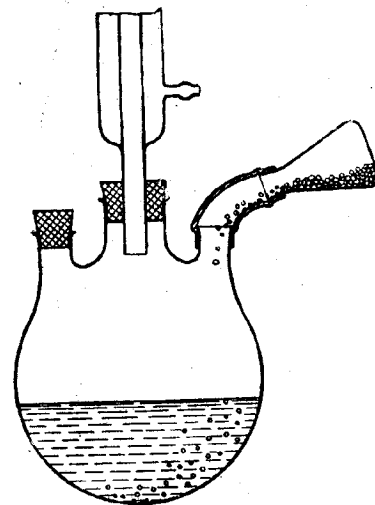


Рис. 93. Добавление твердого компонента.

Хершбергом<sup>1</sup> (рис. 94). Скорость истечения жидкости регулируется глубиной погружения проволоки в капилляр. Скорость истечения может поддерживаться постоянной во время всего добавления жидкости, если соединить боковое отверстие воронки с резервуаром для газа, поддерживающим постоянное давление. В том случае, когда необходимо добавлять жидкость очень медленно, воронку следует установить так, чтобы ее кончик касался стенки сосуда, препятствуя образованию капель.

#### 4. Ловушки для газов

Если в реакционную смесь пропускают газообразный реагент, то его избыток можно улавливать в поглотительной ловушке. Одна из ловушек показана на рис. 95. Другой метод

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Издательство. 1949, стр. 550.

заключается в том, что к газоотводной трубке присоединяют небольшой резиновый шар и пропускают газ до тех пор, пока шар не будет надут. Установленное таким образом небольшое избыточное давление содействует поглощению газа, а состояние шара указывает, поглощается или выделяется газ.

Выделение газа из реакционной смеси можно контролировать по работе барботера, присоединенного непосредственно к реакционной колбе или к верхнему концу обратного холодильника.

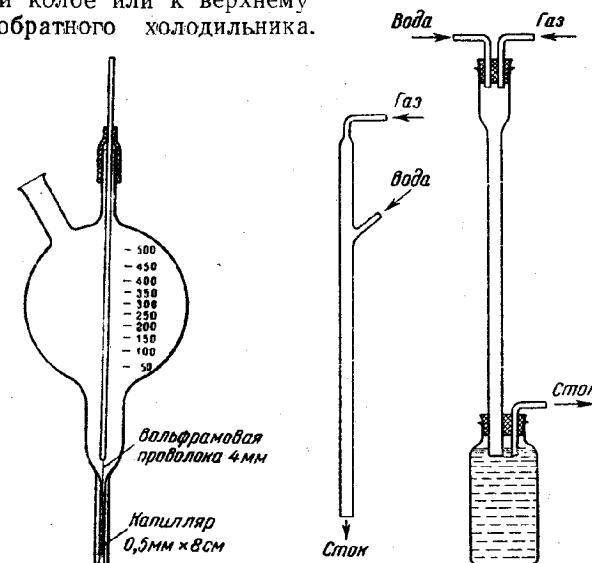


Рис. 94. Капельная воронка Хершберга.

Рис. 95. Ловушка для поглощения газа.

Простой барботер можно сделать из установленной вертикально пустой хлоркальциевой трубки, тонкий конец которой погружен не более чем на 5 мм в колбу Эрленмейера с водой емкостью 10 мл. На другой конец надевают кусочек резиновой трубки и засасывают воду, чтобы убедиться в достаточности объема хлоркальциевой трубки. Предохранительная ловушка для масляного насоса состоит из двух стеклянных колонок, соединенных друг с другом у основания стеклянной трубкой, изогнутой примерно на высоте  $\frac{1}{4}$  высоты колонок в вертикальную петлю. Первую колонку наполняют кусочками едкого кали и присоединяют к насосу стеклянной трубкой, вставленной в резиновую пробку. Вторая колонка соединяется с эвакуируемой системой. Колонка наполнена стеклянной ватой и имеет у осно-

вания стеклянный кран для спуска жидкости. Наполнитель пропитывают концентрированной серной кислотой, которую при ее потемнении заменяют свежей.

### 5. Приборы для проведения реакций Гриньяра

Наиболее употребительный прибор для проведения реакций Гриньяра изображен на рис. 96. Трехгорлая колба со шлифами,

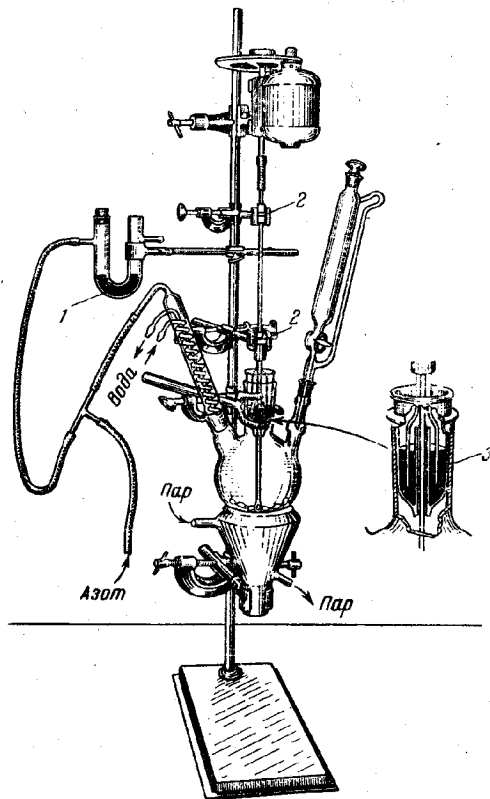


Рис. 96. Прибор для проведения реакций Гриньяра:  
1—ртутный клапан; 2—шариковые подшипники; 3—ртутный затвор.

устанавливаемая на убирающейся водяной бане, снабжается змеевиком обратным холодильником, капельной воронкой с противодавлением и мешалкой Хершберга с ртутным затвором,

сделанной из танталовой проволоки. Через верх обратного холодильника вводят сухой азот, который, пройдя через всю аппаратуру, выходит из отверстия капельной воронки; когда воронка закрыта, в приборе устанавливается небольшое избыточное давление, на что показывает уровень ртути в ртутном клапане. Такое устройство<sup>1</sup> обеспечивает экономичный расход азота и, кроме того, по сравнению с продолжительным продуванием системы инертным газом, обладает преимуществом, заключающимся в устранении испарения растворителя. Хорошо очищенный азот из баллона не требует дополнительной очистки. Инертная атмосфера необходима для предохранения реактива Гриньяра от окисления воздухом, так как и ароматические и алифатические реактивы Гриньяра взаимодействуют в эфирном растворе с молекулярным кислородом с образованием окситроизводных<sup>2</sup>

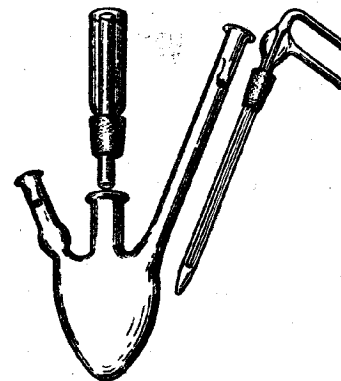
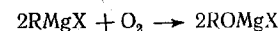


Рис. 97. Реакционная колба для проведения реакций Гриньяра.



Эта хемилюминесцентная реакция прекрасно видна при переливании в темноте раствора магнийбром-*n*-хлорфенила из одной колбы в другую.

Другой тип реакционной колбы показан на рис. 97. Ртутный затвор, обратный холодильник и обычная капельная воронка устанавливаются на резиновых пробках. Для продувания системы азотом служат специальные вводная и выводная трубки.

Из чистого магния образуется совсем прозрачный раствор реактива Гриньяра; из менее чистого металла раствор получается темным. Стержни чистого металла превращают в стружку на токарном станке или измельчают на мельнице.

В колбу предварительно помещают необходимое количество магния, собирают прибор и продувают его азотом, не забывая продуть обе секции пустой капельной воронки (см. рис. 96); после этого, чтобы убедиться в полноте удаления влаги с поверхности стекла или металла, колбу прогревают на небольшом пламени порелки в продолжающемся токе азота. Самостоятельно

<sup>1</sup> H. Gilman, A. P. Hewlett, Rec. trav. chim., 48, 1124 (1929).

<sup>2</sup> H. Gilman, A. Wood, J. Am. Chem. Soc., 48, 806 (1926).

ное высушивание достигается не в статической системе (при обогреве), а при пропускании тока сухого газа. Применение азота, кроме того, предохраняет поверхность нагретого металла от окисления. По охлаждении колбы ток азота сильно уменьшают и через воронку постепенно вводят эфир и галоидное соединение. Мешалку включают тотчас после начала добавления жидкости, так как при этом кусочки магниевой фольги легко крошатся, что способствует началу реакции. Если реакция не начинается, протирают расплюсненной палочкой кусочек металла о дно колбы. Если и это не помогает, следует добавить к смеси маленький кристаллик иода или несколько капель иодистого метила. Катализатор Гильмена<sup>1</sup> готовится взаимодействием магния и иода в смеси эфира с бензолом. Метод получения магниевых производных малоактивных галоидных алкилов, предложенный Гриньяром<sup>2</sup>, состоит в том, что к эфирному раствору такого соединения добавляют один эквивалент бромистого этила и приливают по каплям эту смесь к такому количеству магния, которое достаточно для взаимодействия с обоими веществами. В этой реакции бромистый этил очищает и активизирует поверхность магния, и кроме того, участвует в реакции обмена. Полученный раствор содержит два реактива Гриньяра и при его применении следует добавлять два эквивалента второго компонента. Присутствие побочного продукта, получающегося из магнийбромэтила, не препятствует выделению желаемого продукта, если последний имеет значительный больший молекулярный вес.

Затруднения, возникавшие в связи с иницированием реакции Гриньяра, могут быть скорее объяснены недостаточной чистотой галоидного соединения, чем его инертностью.

Следы примесей, которые нельзя определить аналитически или по величине физических констант, могут оказывать заметное подавляющее действие на реакцию Гриньяра. Примеси могут быть удалены промыванием галоидного соединения концентрированной серной кислотой или перегонкой с паром лучше всего из щелочных растворов. Некоторые галоидные соединения, даже будучи чистыми, образуют реактивы Гриньяра только в течение достаточно длительного времени (1—2 дня).

Для получения небольших количеств магнийбромметила охлажденную льдом ампулу с бромистым метилом (т. кип. 4,5°) вскрывают и присоединяют к длинной резиновой трубке, соединенной с реакционной колбой через хлоркальциевую трубку. Нагревая ампулу рукой, переводят бромистый метил в реакцион-

ную колбу. Хлористый метил (т. кип. —24°), хранящийся в стальных баллонах, можно подавать непосредственно из баллона в смесь магния и эфира. Затруднения, встречающиеся иногда при иницировании реакции, обычно преодолеваются размешиванием и нагреванием реакционной смеси при одновременном пропускании медленного тока хлористого метила. Хлористый метил можно удержать в колбе, снабдив ее ртутным затвором, резиновой грушей или вставленным в боковое горло конденсатором типа «охлаждающий палец», наполненным сухим льдом. В этом случае устраняется опасность противодавления и обеспечивается высокая начальная концентрация хлористого метила, благоприятствующая началу реакции. Активные алкилгалогениды, такие, например, как бромистый аллил, используют для получения реактива Гриньяра в очень разбавленных растворах для того, чтобы свести к минимуму реакцию сдвигания.

Концентрацию реактива Гриньяра можно определить титрованием<sup>1</sup>: аликвотную часть (5 мл) раствора медленно вливают в 20 мл воды, добавляют определенное количество титрованной соляной кислоты (для реакции с  $Mg(OH)X$ ), избыток, которой оттитровывают раствором едкого натра в присутствии метилового оранжевого. Присутствие реактива Гриньяра обнаруживают пробой Гильмена<sup>2</sup>. Отбирают пипеткой около 0,5 мл испытуемого эфирного раствора и обрабатывают его равным объемом 1%-ного раствора кетона Михлера в сухом бензоле, а затем медленно добавляют 1 мл воды. При наличии реактива Гриньяра от добавления нескольких капель 0,2%-ного раствора иода в уксусной кислоте появляется характерная зеленовато-голубая окраска.

Некоторые реакции присоединения протекают неудовлетворительно при температуре кипения эфира, поэтому необходимо добавлять к эфирному раствору реактива Гриньяра растворитель с более высокой температурой кипения (бензол, ксилол) и удалять эфир отгонкой.

Иногда бывает полезна так называемая «обратная реакция» Гриньяра, которую проводят следующим образом: в приборе, показанном на рис. 96, получают реактив Гриньяра, заменяют капельную воронку пробкой с сифоном, доходящим до дна колбы; раствор реактива Гриньяра перекачивают азотом в сухую капельную воронку, продуваемую азотом, после чего присоединяют воронку к реакционной колбе, содержащей раствор

<sup>1</sup> H. Gilman, P. D. Wilkinson, W. P. Fishel, C. H. Meyers, J. Am. Chem. Soc., 45, 150 (1923); J. Houben, J. Boedler, W. Fischer, Ber., 69, 1766 (1936).

<sup>2</sup> H. Gilman, F. Schulze, J. Am. Chem. Soc., 47, 2002 (1925); H. Gilman, L. H. Neck, там же, 52, 4949 (1930).

<sup>1</sup> H. Gilman, R. H. Kirby, Rec. trav. chim., 54, 577 (1935).

<sup>2</sup> V. Grignard, Compt. rend., 198, 625 (1934); H. Clément, там же, 198, 665 (1934); E. Uriol, там же, 198, 1244 (1934).

второго компонента. Для отделения следов металла, который может вызвать восстановление карбонильного компонента, пользуются пробкой из стеклянной ваты, вставленной в конец трубки сифона.

По окончании реакции образующийся  $MgX$ -комплекс может быть разложен осторожным добавлением (по каплям) 25%-ной серной кислоты при охлаждении путем применения обратного холодильника или же выливанием реакционной смеси в смесь льда с разбавленной кислотой. Если продукт реакции дегидрируется минеральными кислотами, гидролиз можно осуществить водным раствором хлорида аммония, причем иногда добавляют большой избыток этого раствора, чтобы перевести выпавшие основные соли в раствор. Но лучше всего добавить ровно столько раствора, сколько требуется для того, чтобы осадить магний и получить почти безводный эфирный раствор продукта реакции. Реакционную смесь охлаждают, перемешивают в обычной колбе с обратным холодильником и медленно добавляют из капельной воронки при 25° насыщенный раствор хлорида аммония в воде с такой скоростью, чтобы поддерживалось равномерное кипение раствора. Обычно для отчетливого расслоения смеси на 1 моль магния требуется 150—170 мл насыщенного раствора хлорида аммония; этот момент нельзя пропускать. По мере добавления  $NH_4Cl$  раствор сначала делается мутным и непрозрачным, но в момент расслоения, когда добавлено достаточное его количество, раствор сразу делается прозрачным и выделяется белая соль в виде плотной лепешки, которая может остановить мешалку. Смеси дают в течение нескольких минут отстояться, декантируют верхний слой, а плотный осадок промывают одной или двумя порциями свежего эфира. Эфирный раствор можно, не высушивая, непосредственно упарить для выделения продукта реакции. Описанный способ применим к реакционным смесям, к которым в качестве растворителя прибавлено не менее 30% бензола.

## 6. Приборы для получения органических соединений лития

Алкильные и арильные производные лития<sup>1</sup> получают с хорошими выходами обработкой соответствующего хлорпроизводного металлическим литием в сухом эфире. При этом применяют по существу те же методы и приборы, которыми пользуются при приготовлении реактивов Гриньяра<sup>2</sup>. Взаимодействие с литием начинается легче и протекает с большей скоростью, чем с магнием. Металлический литий имеет тенденцию образо-

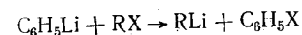
<sup>1</sup> K. Ziegler, H. Colonius, Ann., 479, 135 (1930).

<sup>2</sup> H. Gilman and coworkers, J. Am. Chem. Soc., 54, 1957 (1932); 55, 1262 (1933).

вывать нитриды, поэтому его не следует нагревать в токе азота. Литийалкилы могут быть получены не только в эфире, но и в низкокипящем петролейном эфире<sup>1</sup>; углеводородные растворители имеют преимущество перед эфиром и дают возможность получать такие органические соединения лития (например, изопропиллитий), которые другим путем получить трудно.

Литиевые производные несколько более активны, чем соответствующие реактивы Гриньяра<sup>2</sup>, и реагируют с  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными кетонами с большими выходами продуктов 1,2-присоединения<sup>3</sup>. Литийорганические соединения дают возможность использовать ароматические хлориды в тех синтезах, которые не могут быть осуществлены методом Гриньяра.

Не все органические галоидопроизводные удовлетворительно реагируют с литием; часто желаемое литиевое соединение может быть получено косвенным путем, т. е. реакцией обмена с легкодоступным соединением лития, таким, например, как фениллитий.



Эта реакция, открытая в 1938 г. Гильменом<sup>4</sup> и Виттигом<sup>5</sup>, нашла с тех пор широкое применение<sup>6</sup>. Получение фениллития (или часто применяемого *n*-бутиллития), реакции обмена и реакция Гриньяра могут выполняться в одной и той же аппаратуре; для образования промежуточного, не выделяемого  $RLi$  требуется только 30—60 мин. Атом лития в  $RLi$  может быть замещен группой  $MgBr$ , и иногда эта реакция служит самым простым способом получения реактива Гриньяра<sup>7</sup>. Некоторые приемы работы с литием описаны Гильменом<sup>2</sup>. Применяется также следующий прием<sup>8</sup>: маленькие кусочки лития превращают в проволоку прессом для натрия. Проволоку разрезают на отрезки длиной 12 см и хранят под слоем тяжелого парафинового масла в пробирке, снабженной краном у дна и трубкой для подачи азота, вставленной в пробку, закрывающую пробирку. Кусочки металла промывают бензолом и эфиром в токе азота; промывную жидкость вытесняют через кран давлением азота. Среднее отношение веса проволоки к ее длине

<sup>1</sup> H. Gilman, W. Langham, F. W. Moore, J. Am. Chem. Soc., 62, 2327 (1940).

<sup>2</sup> H. Gilman, R. H. Kirby, J. Am. Chem. Soc., 55, 1265 (1933).

<sup>3</sup> A. Lüttringhaus, Ber., 67, 1602 (1934).

<sup>4</sup> H. Gilman, A. L. Jakoby, J. Org. Chem., 3, 108 (1938).

<sup>5</sup> G. Wittig, U. Pockels, H. Dröge, Ber., 71, 1903 (1938).

<sup>6</sup> R. G. Jones, H. Gilman, Organic Reactions, VI, 339 (1951).

<sup>7</sup> H. Gilman, C. E. Arntzen, J. Am. Chem. Soc., 72, 3823 (1950).

<sup>8</sup> L. F. Fieser, E. B. Herschberg, J. Am. Chem. Soc., 59, 396 (1937).



определяют взвешиванием нескольких кусочков проволоки, чтобы можно было отмерять по длине нужное количество проволоки. В реакционную колбу литий вносят только после того, как ее продувают азотом, пропуская ток газа через наиболее широкое горло. Открытый сосуд с литием, продуваемый азотом, помещают под прямым углом к горлу колбы; постепенно выдвигают литиевую проволоку и ножницами разрезают ее на короткие отрезки, которые сбрасывают в колбу. Таким образом удается сохранить свежую серебристую поверхность металла. Порошкообразный литий можно получить энергичным встряхиванием металла, нагретого до  $250^{\circ}$  в минеральном масле при пропускании тока азота. Этим способом удастся получить мелкие блестящие частички лития.

## Глава 46\*

### СТЕКЛОДУВНЫЕ РАБОТЫ

*Различные типы стекла.* Лабораторные трубки, сделанные из мягкого (натриевого) стекла, размягчаются при сравнительно низкой температуре ( $400\text{--}450^{\circ}$ ) и могут хорошо обрабатываться на газовой горелке с воздушным дутьем, дающей спокойное синее пламя с желтым кончиком. Несложные манипуляции с мягким стеклом можно выполнять в пламени горелки Бунзена; для освоения техники спаивания трубок диаметром 6—8 мм пригодна микрогорелка.

Коэффициент расширения мягкого стекла довольно высок, поэтому во избежание растрескивания такое стекло надо нагревать постепенно, вводя его сначала в желтое пламя. Во время работы температура пламени не должна быть слишком высокой, иначе поверхность стекла может стать матовой в результате улетучивания щелочи. После окончания стеклодувных работ стекло следует отжечь для снятия напряжений, вращая его в светящемся пламени, пока оно не покроется налетом копоти.

Стекло пирекс и другие боросиликатные стекла обладают более высокой температурой размягчения ( $820^{\circ}$ ) и меньшим коэффициентом расширения. Необходимая температура легко достигается на стеклодувной горелке, снабженной регулируемыми вводами для газа, кислорода и воздуха, или при помощи газокислородного пламени. Подходящую смесь газов получают, открывая сначала газовый и воздушный вентили так, чтобы горелка давала спокойное несветящееся пламя, и насыщают его затем достаточным количеством кислорода, чтобы в пламени образовался острый светло-синий внутренний конус (сильный шум). Самой горячей частью пламени является кончик синего конуса. Диаметр и длина которого определяются размером наконечника горелки и составом газовой смеси. Для сборки лабораторных установок применяют ручную горелку; удобна в работе горелка, питаемая предварительно смешанной газо-кислородной смесью (без воздуха).

Трубки из стекла пирекс диаметром до 10 мм можно вносить прямо в рабочее пламя горелки, не опасаясь растрескивания;

\* Написана Хершбергом.

трубки большего размера предварительно нагревают в спокойном газо-воздушном пламени. При работе со стеклом пирекс вначале требует меньше времени и внимания, чем при работе с мягким стеклом, но стадия отжига требует аккуратности и умения, так как температура отжига не намного ниже температуры размягчения (560°). Обрабатываемую часть равномерно нагревают до слабо-красного каления, вращая в спокойном широком пламени, затем температуру постепенно снижают, передвигая стекло в более холодную часть пламени.

**Резка стеклянных трубок.** Сначала требуется весьма аккуратно нанести тонкую царапину длиной примерно в четверть окружности трубки. Трехгранный напильник для этой цели не годится, так как после недолгого употребления он стачивается и дает слишком широкую царапину. Очень удобны ножи из закаленной стали и ножи с режущим краем из карбида вольфрама, но они дороги. Хороши и недороги шестидюймовые четырехгранные напильники швейцарского образца № 4. Четыре острых края, образованные пересечением абразивных поверхностей, пригодны для резки стекла и оставляют на нем чистую тонкую черту. Напильник легко заостряется при незначительном подтачивании узких краев. Царапину лучше всего наносить, плотно прижав один край напильника к трубке и слегка вращая трубку от себя, одновременно надпиливая ее в этом же направлении. Следует только раз провести напильником по стеклу, так как при тонкой царапине получается намного лучший, чистый излом, нежели при образовании широкого желоба. После того как нанесена царапина, трубку (диаметр до 15 мм) поворачивают царапиной от себя и, слегка надавливая большими пальцами на наружную сторону как раз против царапины, в то же время сильно растягивают трубку в стороны. Должен получиться прямой, ровный излом.

Трубки большего размера можно резать нагретой электрической проволокой\*. Их режут так же, плотно прикладывая к царапине разопретую стеклянную палочку; при этом получается глубокая трещина, которую можно обвести вокруг трубки,

\* Отрезок проволоки из хромеля А № 22 длиной в 15—20 см сворачивают в петлю и подвешивают между двумя опорами; затем частично разматывают спираль нагревателя на 660 Вт, вырезают из нее отрезок, примерно равный по сопротивлению проволочной петле, и оставшуюся часть элемента присоединяют последовательно с режущей проволокой. Если проволочная петля не разогревается до светло-красного каления, элемент нагревателя еще несколько укорачивают. На трубке наносят царапину, вставляют трубку плотно в петлю и вращают, пока она не нагреется по всей окружности. Мягкое стекло обычно при этом трескается, стекло пирекс необходимо кисточкой или из капельницы смочить водой. Трубки из стекла пирекс большого диаметра лучше всего охлаждать погружением в проточную воду. По другому способу нагретую проволоку подвешивают к концам щипцов так, что ее можно обернуть вокруг трубки.

перемещая соответственно нагретую палочку. При работе с мягким стеклом пользуются умеренно нагретой палочкой малого диаметра (2 мм), так как иначе может получиться множество трещин, расходящихся от точки прикосновения. Для трубок из стекла пирекс подходит палочка диаметром 2—4 мм из мягкого стекла, кончик которой нагревают до светло-красного каления. Большие бутыли можно обрезать таким же способом, но, чтобы трещина распространилась по окружности бутыли, на палочку под прямым углом к ней и по отношению к бутылке направляют острое пламя горелки.

**Развертывание концов трубок.** Инструмент для развертывания концов стеклянных трубок делают из куска древесного угля (1,5×2,5×10 см), которому с помощью точила или ножа и наждачной бумаги придают форму конуса с гладкой ровной поверхностью. Необработанный древесный уголь не пристает к стеклу, в отличие от треугольной металлической развертки или угольных электродных стержней, которые перед употреблением следует в горячем виде натереть пчелиным воском. Древесный уголь слишком хрупок, чтобы можно было развертывать узкие трубки, для этой цели более удобны угольные стержни.

Чтобы развернуть трубку, один конец ее затыкают пробкой или запаивают, трубку вращают в наклонном положении в сравнительно узком пламени, направляя его на конец трубки так, чтобы нагревался только небольшой отрезок. Когда стекло достаточно размягчится, трубку вынимают из пламени, в ее отверстие слегка вдавливают развертку из древесного угля, которую вращают с усилием, достаточным для того, чтобы развернуть край трубки. Утолщенный край сосуда из стекла пирекс для работы под давлением (см. рис. 71, стр. 285) делается повторным нагреванием развернутой части трубки до тех пор, пока развернутые края не сольются, образуя край, который подправляют разверткой. Этот процесс повторяют достаточное число раз, чтобы получить отбортованный край желаемой толщины.

**Сгибание трубок.** Чтобы правильно согнуть трубку, нужно равномерно нагреть всю ту часть, которая предназначена для изгибания. Трубку берут в руки, причем левая рука должна быть повернута ладонью вниз, а правая — ладонью вверх. Такой прием дает возможность повернуть находящийся в правой руке конец трубки в нужное положение, не прекращая постоянного вращения обоих концов. Вращать лучше всего так, чтобы верхняя часть трубки двигалась в направлении от себя. Умение вращать оба конца с одинаковой скоростью достигается только практикой; в начальной стадии бывает полезным наносить метлом отметки по обе стороны от нагреваемого участка, чтобы

определять правильное положение. Если требуется сделать U-образный изгиб, один конец трубки закрывают и трубку нагревают до более высокой температуры, чем необходимо для сгиба под прямым углом. Мягкое стекло лучше всего нагревать на горелке Бунзена с надетой на нее насадкой типа «ласточкина хвоста». Нагревание продолжают до тех пор, пока трубка не начнет оседать под своим собственным весом и пламя не окрасится в интенсивный желтый цвет. Чтобы согнуть стекло пирекс, участок, предназначенный для сгиба, вращают в длинном, широком пламени, держа трубку слегка наклонно по отношению к пламени. Так как стекло пирекс размягчается при более высокой температуре и сохраняет пластичность в более узком температурном интервале, операции следует проводить быстрее, чем

с мягким стеклом. Когда нагретая часть полностью размягчится, трубку вынимают из пламени и сгибают в вертикальной плоскости, держа ее концами вверх (центральная часть сгиба находится внизу). При сгибании трубки под острым углом трубка обычно несколько сплющивается; в этом случае немедленно после изгибания поддувают ртом в открытый конец трубки, пока неправильность не будет устранена и трубка не примет свой полный размер. Чтобы изогнуть трубку под очень острым углом, рекомендуется раздуть короткую часть трубки примерно на две трети ее первоначального диаметра, а во время изгибания вытягивать и поддувать воздухом.

**Запайвание трубок.** Чтобы запаять трубку, нужно прежде всего оттянуть ее конец в трубку с меньшим диаметром; этот участок называют «державой». Трубку часто «оттягивают в державу», которая служит как бы ручкой при манипуляциях с трубкой; в этом случае,

короткий участок трубки сильно нагревают до размягчения, трубку удаляют из пламени и медленно растягивают до длины примерно в 20 см, непрерывно вращая ее при этом. Для *получения круглого дна* трубку нагревают таким же путем, но растягивают быстрее, чтобы растянутый участок имел меньший диаметр. Державу (рис. 98, а) затем отпайвают на остром пламени (рис. 98, б). Толстый наплыв расправляют нагреванием кончика трубки и раздуванием его (рис. 98 в), да-

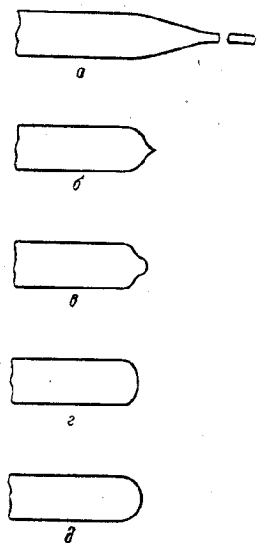


Рис. 98. Изготовление пробирки с круглым дном.

лее нагревают весь конец трубки, пока не получится толстое закругленное ровное дно (рис. 98, г), и затем осторожно раздувают трубку для придания дну правильной формы (рис. 98, д).

**Спаивание трубок.** Если нужно спаять две трубки одинакового диаметра, одну из них затыкают пробкой и берут в левую руку так, чтобы ладонь была над трубкой; другую трубку берут в правую руку (ладонью вверх). Концы трубок должны быть ровно обрезаны. Если нужно, делают свежие надрезы. Трубки держат под небольшим углом к горизонту и концы их нагревают в противоположных частях пламени, вращая таким образом, чтобы расплавлялись только края трубок и чтобы не происходило большого сжатия. После этого трубки слегка поднимают над пламенем и слегка прижимают концами одну к другой, все время держа их на одной прямой линии, затем трубку немного растягивают для уменьшения утолщения в месте спая. (Со стеклом пирекс все эти операции выполняют, не удаляя трубки полностью из пламени.) Затем быстро делают пламя узким и вращают трубку так, чтобы нагревать только спаиваемую часть, заставляя ее сузиться в диаметре и увеличивая толщину стенок, после чего трубку вынимают из пламени и раздувают, не растягивая, пока диаметр нагретой части не станет несколько больше нормального. Раздутую часть нагревают в более широком пламени и осторожно растягивают, чтобы сравнять диаметр спая с диаметром трубки. Чтобы придать стенкам правильную толщину, иногда приходится снова нагреть спай и повторить операции раздувания и растягивания.

Чтобы спаять трубки неодинакового диаметра, более широкую трубку вытягивают, обрезают ее в том месте, где ее диаметр соответствует диаметру меньшей трубки, и делают спай так, как описано выше. Другой способ состоит в том, что на большей трубке делают круглое дно, центральную часть дна нагревают острым пламенем и раздувают в тонкостенный шарик, который счищают напильником; остается развернутое отверстие, соответствующее диаметру трубки, которую нужно припаять. Этим же способом делают развернутые отверстия на капиллярных трубках для спаивания их с обычными трубками того же диаметра.

Для изготовления тройника (рис. 99) прямую трубку подходящего диаметра запайвают или затыкают пробкой с одного конца; острым пламенем нагревают маленький участок в средней части трубки и раздувают его так, чтобы образовалась выпуклость (рис. 99, б), имеющая несколько меньший диаметр, чем диаметр трубки, которую будут припаявать. Кончик выпуклости осторожно нагревают и раздувают в тонкостенный пузырь (рис. 99, в), который счищают напильником. Остается короткая

боковая трубка, к которой припаивают под прямым углом вторую трубку по способу, описанному выше.

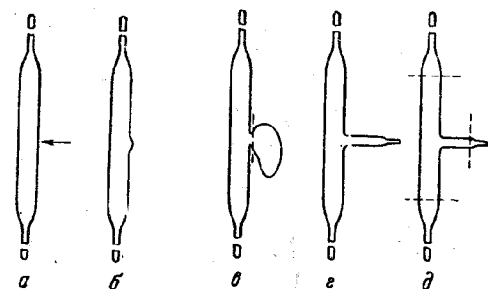


Рис. 99. Изготовление тройника.

**Выдувание колб.** Маленькие колбочки, удобные для микроперегонок, можно выдуть из трубки пирекс. Для этого нижний конец трубки запаивают и сильно нагревают, пока стекло на нем не осядет и не сделается толще. Затем спай слегка раздувают и снова осаживают. Процесс повторяют до тех пор, пока не накопится достаточное количество стекла для выдувания шара. Утолщенный конец нагревают до размягчения и выдувают шар желаемого диаметра, держа при этом трубку в горизонтальном положении и медленно вращая ее. Чтобы предотвратить стремление шара спадать на одну сторону, быстро поворачивают этот участок в противоположную сторону и поддувают. Подобным же образом можно сделать шарик в середине трубки; для этого участок трубки попеременно осаживают и растягивают, слегка в то же время сдвигая концы. Когда образуется участок достаточной толщины, раздувают шар и придают ему нужную форму.

При необходимости изготовить шары емкостью более 25 мл лучше всего воспользоваться имеющимися в продаже колбами различных форм и размеров. Обращение с колбами во время стеклудувных операций облегчается применением специальных держателей, в которые помещают шар и вращают вокруг главной оси. Держатель для колб можно сделать из круглого куска дерева и гибких латунных полос, как показано на рис. 100. Одна из латунных полос согнута в виде полуокружности, а другая обвита вокруг первой под прямым углом. Стянутые проволокой концы можно отогнуть в различных местах и таким образом приспособить держатель для колб различных размеров.

**Внутренние спаи.** Стандартный способ осуществления внутренних спаев может быть иллюстрирован описанием изготовления конденсатора типа «охлаждающий палец». Этот же метод

может быть применен при впаивании термометров (см. рис. 75, стр. 291), изготовлении ртутных затворов и т. п. На широкой трубке, предназначенной для корпуса конденсатора, делают круглое дно или оттягивают ее в державу. Внутреннюю трубку слегка развертывают на конце, вставляют в «корпус» и закрепляют в центрированном положении с помощью маленькой трубки с пробкой, как показано на рис. 101, а, затем трубки вращают в почти горизонтальном положении, направляя маленькое острое пламя на круглое дно большой трубки в месте соприкосновения обеих трубок. Концы трубок вскоре сплавляются, образуя прозрачное кольцо. Тогда направляют пламя в центральную часть

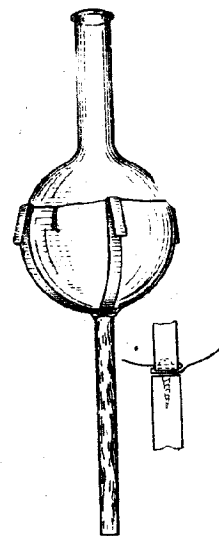


Рис. 100. Держатель для колбы.

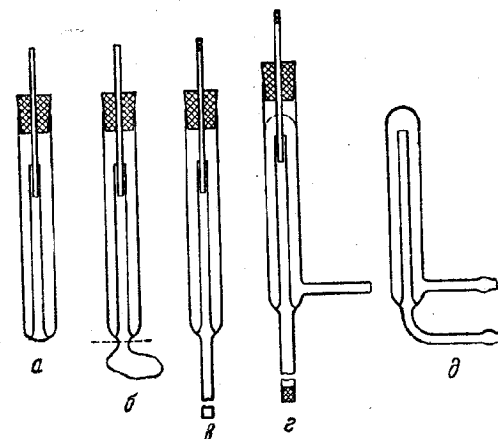


Рис. 101. Изготовление конденсатора с внутренним спаем.

дна большой трубки и выдувают пузырь (рис. 101, б), который сжищают, затыкают трубку, проходящую сквозь пробку, и припаивают к отверстию трубку, как показано на рис. 101, в. Затем тотчас же, пока еще стекло не успело остыть, к корпусу конденсатора припаивают боковую трубку (рис. 101, г); после этого всю нижнюю часть, включая внутренний спай, осторожно отжигают, вынимают пробку из большой трубки и превращают этот конец в круглое дно. Припаянную вертикальную тонкую трубку сгибают под прямым углом (рис. 101, д). Так как припаянные трубки предназначены для впуска и выпуска воды и должны оканчиваться, как показано на рисунке, небольшими утолщениями для удерживания натягиваемых резино-

вых трубок, эти утолщения лучше всего выдувать до того как трубка припаяна к холодильнику. По другую сторону расширения для удобства работы также оставляют кусочек трубки, который отрезают после окончания работы. Расширения на боковых трубках можно раздуть также и после изготовления конденсатора.

**Изгибание кольца.** Вал проволоочной мешалки типа, показанного на рис. 90 (стр. 302), выполняют следующим образом. К концу трубки, образующей вал мешалки, припаявают стеклянную палочку и отрезают ее излишек, оставляя столько, сколько нужно, чтобы сделать кольцо. Палочку прогревают и сгибают с помощью пинцета в кольцо, подводя конец трубки к началу изгиба, к которому его затем и припаявают. Грубо сформированный круг равномерно размягчают, в отверстие вставляют угольный стержень диаметром 6 мм, натертый пчелиным воском, и расправляют кольцо. Кольцо снова нагревают, пока оно не начнет опадать, снова расправляют и повторяют эти операции до тех пор, пока не получится круг правильного диаметра.

Полезным вспомогательным материалом в стеклудувных работах является асбест в виде тонких листов (0,4 мм) или шнура. Если требуется сухой асбест, из него перед употреблением выжигают следы органических веществ, для чего доосу асбеста пропускают через пламя бунзеновской горелки с такой скоростью, чтобы асбест на мгновение становился красным. Во время стеклудувных операций стандартные шлифы могут быть соединены, но внутреннюю трубку предварительно обворачивают асбестовой бумагой; без бумаги шлиф может растрескаться. Асбест наматывают на короткие трубки, которые приходится нагревать вблизи того места, за которое надо держать трубку. Несколькими слоями асбестовой бумаги обертывают трубку несколько меньшую по диаметру, чем та, которую нужно держать, и осторожно вдвигают ее в открытый конец большей трубки; маленькая трубка образует как бы ручку, а соединение получается достаточно герметичным, чтобы трубку можно было раздувать. Влажная асбестовая бумага применяется для обертывания изделий неправильной формы и служит защитным покрытием, которое впоследствии легко снять, не повредив стекла. Если нужно сделать спай на близком расстоянии от крана, его также обертывают несколькими слоями мокрой асбестовой бумаги и это покрытие обжимают пальцами по форме крана. При запаивании относительно короткой трубки с реакционной смесью зачастую бывает удобно чуть ниже нагреваемого места наложить воротник из мокрого асбеста.

**Шлифовка стекла.** Шлифовку стекла производят трением стекла о стекло или стекла о металл, с применением абразив-

ного порошка, например карбида кремния (карборунд, корунд), или плавленной окиси алюминия (алунд, алоксит). Шлифовальный порошок смачивают какой-либо подходящей жидкостью для лучшего распределения абразива и увеличения теплопроводности. Чаще всего применяется вода; для сверления отверстий и для специальной полировки применяют скипидар и другие нелетучие масла. Окончательную доводку шлифов, т. е. заключительную шлифовку, производят с помощью весьма тонкого порошка (500—800 меш) и воды. Кран, предназначенный для работы без смазки, при заключительной шлифовке осторожно покрывают крокусом в качестве абразивного материала.

Для обтачивания конца стеклянной трубки насыпают немного (0,2—0,4 г) шлифовального порошка (200—400 меш) на плоский кусок стекла (лучше всего на зеркальное стекло), увлажняют порошок водой и шлифуют трубку, растирая поро-

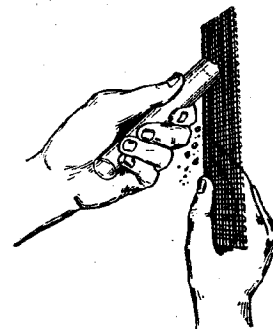


Рис. 102. Выравнивание края стеклянной трубки о проволоочную сетку.



Рис. 103. Выравнивание края стеклянной трубки пинцетом.

шок кругообразным движением, пока конец трубки не станет плоским и гладким. Примером такой работы является изготовление колбы для фильтрования с отсасыванием и стеклянной пластинки, показанных на рис. 81 (стр. 294). Пластинку готовят, пришлифовывая друг к другу две стеклянные пластинки зеркального стекла толщиной 6 мм; в качестве абразива применяют порошок алоксита (600 меш). Одну из пластинок используют для самого прибора, другую же можно применить для начальной грубой пришлифовки колбы. Колбу для фильтрования можно обрезать, нанеся на нее царапину, которая при прикосновении нагретой палочки дает начало трещине, продолжаемой вокруг колбы с помощью длинного острого кислородного пламени. Еще легче и надежнее колбу можно обрезать пользуясь горячей проволокой. Шлифовку начинают карборундом (220 меш) и заканчивают алокситом (600 меш); это создает

сатиново-гладкие поверхности, герметично соединяющиеся без применения смазки.

Иногда перед шлифовкой или спаиванием желательнее подравнять зазубренный конец трубки или сгладить неровный край обреза колбы. Один из методов показан на рис. 102. Подносят к трубке квадрат из плотной стальной сетки ( $12,5 \times 12,5$  см, 12 меш) и устанавливают его под углом, несколько меньшим  $90^\circ$ , к оси трубки, или почти у плоскости среза трубки и быстрым движением ударяют и трут о сетку. Стекло частично удаляется в виде осколков, частично в виде пыли. Кусочки следует собирать и выбрасывать; нужно также остерегаться вдыхать пыль. Стеклодувы профессионалы часто применяют железный пинцет для выравнивания выщербленных концов. Эта операция показана на рис. 103. Плотно схватывают пинцетом стенку трубки и затем пинцет быстрым движением отрывают.

## Глава 47

### НЕКОТОРЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ, ОСУШИТЕЛИ И ГАЗООБРАЗНЫЕ РЕАГЕНТЫ

#### Растворители

##### Ацетон

Т. кип.  $56,5^\circ$ ; смешивается с водой. Имеющийся в продаже ацетон достаточно чист почти для всех целей. Одно из применений — в качестве растворителя для реакций окисления перманганатом, при этом в отсутствие воды алкены превращаются в циклические эфиры гликоля. И окислитель и окисляемое вещество растворяются в ацетоне. Если при добавлении к кипящему ацетону некоторого количества перманганата раствор обесцвечивается, следует добавить перманганат до исчезающей фиолетовой окраски, затем высушить ацетон над карбонатом калия и перегнать. Очистить ацетон для специальных целей<sup>2</sup> можно путем получения продукта присоединения  $\text{NaJ} \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , который кристаллизуется при  $-10^\circ$  и разлагается при  $25-30^\circ$ .

##### Ацетонитрил

Т. кип.  $81,5^\circ$ . Смешивается с водой. Обычный растворитель для хлоргидратов аминов. При добавлении следов ацетонитрила в реакционную смесь, состоящую из галоидозамещенного арила, цианида меди (I) и пиридина, разлагается присутствующая в ней вода<sup>3</sup>.

##### Бензол, свободный от тиофена

Т. кип.  $80,1^\circ$ ; не смешивается с водой.

*Очистка бензола.* Смесь неочищенного бензола и технической концентрированной серной кислоты ( $80 \text{ мл/л}$ ) встряхивают

<sup>1</sup> Подробные сведения имеются в книге L. Velluz, *Substances Naturelles de Synthèse*, 1, 103—126 (1951).

<sup>2</sup> K. Shipsey, E. A. Werner, *J. Chem. Soc.*, 103, 1255 (1913); R. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1220 (1947); E. A. Werner, *Analyst*, 58, 335 (1933); R. F. Hudson, J. E. Wardill, *J. Chem. Soc.*, 1950, 1729.

<sup>3</sup> L. F. Fieser, V. Desreux, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2261 (1938).

полчаса в делительной воронке при комнатной температуре; темный кислотный слой сливают и дважды повторяют обработку свежими порциями кислоты. При последнем встряхивании кислота должна лишь немного потемнеть. Бензол отделяют от кислоты, сливают в чистую колбу и перегоняют.

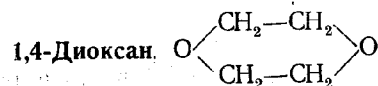
б) Кипятят 100 мл бензола (содержащего до 1% тиофена) с 10 г никеля Ренея 15 мин. и отделяют никель фильтрованием или центрифугированием<sup>1, 2</sup>.

**Испытание на присутствие тиофена.** Растворяют около 10 мг изатина в 1 мл концентрированной серной кислоты х. ч. и встряхивают полученный красный раствор с 3 мл бензола. В присутствии тиофена возникает по истечении некоторого времени сине-зеленое окрашивание.

Холмс и Бимен<sup>3</sup> описали более чувствительный способ обнаружения тиофена, а также способ его удаления с помощью хлорида алюминия.

#### Диметилформамид, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

Т. кип. 153°; смешивается с водой. Применяется для различных реакций, например дебромирования<sup>4</sup>, декарбоксилирования<sup>5</sup>, десульфирования<sup>6</sup>, конденсации<sup>7</sup> по Ульману, для синтеза Габриэля<sup>8</sup> (растворяет фталимид калия); кроме того, он применяется для частичной замены более дорогостоящего пиридина в реакциях ацилирования. Чтобы очистить, его встряхивают с твердым КОН, затем с известью, после чего перегоняют при атмосферном давлении<sup>9</sup>.



Т. кип. 101,3°, т. пл. 11,8°; смешивается с водой. Хороший растворитель для самых разнообразных органических соединений. Его растворяющее действие подобно действию эфира, но сильнее. То обстоятельство, что это вещество смешивается с водой, делает его весьма полезным для многих специальных це-

<sup>1</sup> R. J. Graul, J. V. Karabinos, Science, 104, 557 (1946).

<sup>2</sup> A. A. Pavlic, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 68, 1471 (1946).

<sup>3</sup> H. H. Holmes, N. Beeman, Ind. Eng. Chem., 26, 172 (1934).

<sup>4</sup> R. P. Holysz, J. Am. Chem. Soc., 75, 4432 (1953).

<sup>5</sup> O. Süss, Ann., 579, 133 (1953).

<sup>6</sup> E. C. Taylor, Jr. A. E. Martin, J. Am. Chem. Soc., 74, 6295 (1952).

<sup>7</sup> N. Kornblum, D. Z. Kendal, J. Am. Chem. Soc., 74, 5782 (1952).

<sup>8</sup> J. C. Sheehan, W. A. Bolhofer, J. Am. Chem. Soc., 72, 2786 (1950).

<sup>9</sup> G. R. Leaderer, J. F. Gormley, J. Am. Chem. Soc., 73, 5731 (1951).

лей. Хотя диоксан обычно ведет себя как нейтральный, индифферентный растворитель, он может образовывать весьма устойчивые комплексные соединения, что в некоторых случаях препятствует нормальному ходу реакции. Так, при добавлении диоксана к эфирному раствору реактива Гриньяра количественно осаждаются  $\text{RMgX}$  и  $\text{MgX}_2$  в виде комплексных соединений, а в растворе остается  $\text{MgR}_2$ <sup>1</sup>. Вещества фенольного характера при кристаллизации из диоксана зачастую выделяются в виде более или менее стабильных сольватированных комплексов.

Продажный диоксан обычно содержит некоторое количество ацетата гликоля  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{OCH}_2 \\ \diagdown \text{OCH}_2 \end{array}$  и воды. При хранении ацеталь имеет тенденцию гидролизоваться; образующийся при этом ацетальдегид является причиной быстрого образования перекисей.

Хотя продажный препарат пригоден для ряда целей, нередко требуется безводный, не содержащий перекисей диоксан (гидрогенизация при высоком давлении, реакции с натрием). Если диоксан содержит только небольшое количество загрязнений, его можно очистить кипячением в течение 1—2 суток с соответствующим количеством металлического натрия; однако если при этом часть ацетата гликоля не превращается в альдегидную смолу, в дальнейшем это может послужить причиной образования перекисей.

Приводим следующие способы очистки диоксана.

а) Смесь 2 л продажного диоксана<sup>2</sup>, 27 мл концентрированной соляной кислоты и 200 мл воды кипятят 12 час. с обратным холодильником, пропуская через раствор слабый ток азота, увлекающий ацетальдегид. Затем раствор охлаждают и при встряхивании постепенно добавляют кусочки КОН до прекращения их растворения и образования второго слоя. Диоксан декантируют, обрабатывают свежим КОН для удаления неотделившегося водного раствора, переливают в чистую колбу и кипятят 10—12 час. с натрием, который должен при этом оставаться блестящим, затем растворитель перегоняют над натрием и хранят без доступа воздуха.

б) Для удаления перекисей<sup>3</sup> и уменьшения содержания альдегида пропускают диоксан через колонку с окисью алюминия (80 г на 100—200 мл диоксана). Метод применим также для очистки эфира и других не содержащих воды растворителей.

<sup>1</sup> W. Schlenk, Wilh. Schlenk, Ber., 62, 920 (1929).

<sup>2</sup> K. Hess, H. Frahm, Ber., 71, 2627 (1938); E. Eigenberger, J. prakt. Chem., 130, 75 (1931).

<sup>3</sup> W. Dasler, C. D. Bauer, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 52 (1946).

**о-Дихлорбензол**

Т. кип. 179°; не смешивается с водой. Хороший растворитель при реакциях превращения углеводородов в альдегиды взаимодействием метилформанилида с хлорокисью фосфора<sup>1, 2</sup>.

**Дихлорэтан  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$** 

Т. кип. 83,8°, не смешивается с водой. Дихлорэтан<sup>3</sup> применяется для экстрагирования различных природных продуктов (стероиды, витамин А, кофеин, никотин). Его токсичность близка к токсичности хлороформа. Большую часть воды можно удалить перегонкой (растворитель образует азеотропную смесь, содержащую 8,9% воды). Оставшуюся воду можно удалить перегонкой над фосфорным ангидридом. Продажный продукт очищают, промывая его концентрированной серной кислотой и водой.

**Диэтиленгликоля эфиры ( $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )**

**Монобутиловый эфир** диэтиленгликоля (бутилкарбитол), т. кип. 230,7°; смешивается с водой.

**Монометиловый эфир** диэтиленгликоля (метилкарбитол), т. кип. 194,1°; смешивается с водой.

**Лигроин и петролейный эфир**

Т. кип. 20—120°; не смешиваются с водой. Представляют собой низкокипящие фракции нефти, содержащие ненасыщенные углеводороды; широко применяются в качестве растворителей для кристаллизации многих соединений. В некоторых случаях их применение нежелательно вследствие способности к реакции с кристаллизуемым веществом. Большую часть ненасыщенных соединений можно удалить путем встряхивания с концентрированной серной кислотой, после чего делают пробу с подкисленным перманганатом; если при этом перманганат обесцвечивается, то растворитель следует встряхивать с раствором перманганата калия и серной кислоты до разрушения окисляемых веществ. Затем растворитель промывают водой, сушат над хлоридом кальция и перегоняют. Не рекомендуется применять фракцию, интервал кипения которой больше 30°, так как растворение твердого вещества сопряжено с некоторой потерей более летучей части растворителя и вещество, лучше растворимое в высококипящем остатке, может не выкристаллизоваться. В продаже имеются гексановые фракции с узким интервалом кипения. Перекиси можно удалять пропусканием через колонку с окисью алюминия.

<sup>1</sup> H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streeck, *Ann.*, **531**, 1 (1937).

<sup>2</sup> Л. Физер и др., Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 75.

<sup>3</sup> R. E. Buckles, J. F. Mills, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 552 (1953).

**Метилен хлористый**

Т. кип. 40,8°; не смешивается с водой. Является удобным заменителем эфира в тех случаях, когда нужно применить для экстракции растворитель тяжелее воды.

**Метиловый спирт**

Т. кип. 64,7°; смешивается с водой. Метиловый спирт дешевле, и потому предпочтительнее этилового спирта, кроме тех случаев, когда требуются более высокая температура кипения и большая растворяющая способность растворителя. Синтетический метиловый спирт пригоден для большинства целей без очистки. Обычно он содержит следы ацетона (менее 0,1%) и формальдегида. Ацетон может быть удален обработкой гипогалитами, а удаление формальдегида не представляет каких-либо затруднений.

Интересный метод очистки разработан Мортонем и Марком<sup>1</sup>: кипятят несколько часов 500 мл метилового спирта с 25 мл фурфурола и 60 мл 10%-ного раствора едкого натра, при этом образуется смола, увлекающая в осадок все присутствующие карбонильные соединения. Метиловый спирт отделяют перегонкой от воды и фурфурола. Выход 95%.

В этой же статье описана весьма чувствительная проба на ацетон при помощи реактива Несслера.

При необходимости получить абсолютный метиловый спирт из метилового спирта, содержащего не более 1—2% воды, можно применить следующий метод<sup>2</sup>. В большой колбе, снабженной эффективным холодильником, смешивают спирт с магниевыми стружками в количестве, соответствующем предполагаемому количеству воды (5—15 г). При незначительном содержании воды реакция начинается быстро и может потребоваться охлаждение, поэтому, не следует сразу нагревать смесь. Если воды относительно много и реакция начинается медленно, обрабатывают отдельно небольшое количество магния более сухим метиловым спиртом и после образования метилата магния вливают раствор в реакционную колбу. По окончании бурной реакции и растворения большей части магния смесь нагревают 2—3 часа в колбе с обратным холодильником и отгоняют безводный спирт от остатка гидроокиси и метилата магния.

<sup>1</sup> A. A. Morton, J. G. Mark, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **6**, 151 (1934).

<sup>2</sup> H. Lund, J. Bjerrum, *Ber.*, **64**, 210 (1931); H. Lund, там же, **37**, 936 (1934); *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3188 (1952).



**Метилциклогексан**

Т. кип. 100,9°; не смешивается с водой, горюч, обладает значительно большей растворяющей способностью (например, по отношению к стероидам), нежели лигроин с примерно такой же температурой кипения.

**Метилэтилкетон**

Доступен в виде продукта 99%-ной чистоты и может быть очищен через бисульфитное соединение. Образует с водой азеотропную смесь с т. кип. 73,4°, содержащую 88,7% кетона. Безводный метилэтилкетон готовится высаливанием хлорида натрия.

**Нитроалканы**

$\text{CH}_3\text{NO}_2$ , т. кип. 101,2°;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ , т. кип. 114,0°; не смешиваются с водой.

Нитроалканы появились в продаже с 1940 г. и находят все возрастающее применение как растворители для целого ряда соединений. Они имеют относительно высокие температуры кипения, мало токсичны и трудно воспламеняются; удобны в реакциях Фриделя—Крафтса, так как растворяют хлорид алюминия и тем самым делают реакционные смеси гомогенными. Наиболее распространенные нитроалканы — *нитрометан* и *нитроэтан* требуют осторожного обращения, так как способны взрываться при нагревании их выше температуры кипения.

В методе очистки, описанном Томпсоном<sup>1</sup>, применяется довольно сложная техника перегонки.

**Нитробензол**

Т. кип. 210°; не смешивается с водой. Нитробензол применяется при кристаллизации веществ, плохо растворимых в обычных растворителях. После фильтрования кристаллический продукт тщательно промывают эфиром для удаления нитробензола; в противном случае часть нитробензола остается в веществе. Пары растворителя ядовиты. Применение нитробензола ограничено его ярко выраженным окисляющим действием при температуре кипения.

Хлорид алюминия умеренно растворим в нитробензоле, причем образуется лабильное молекулярное соединение, поэтому нитробензол является хорошим растворителем для реакций Фриделя—Крафтса, особенно в интервале от —15° до 25°.

Неочищенный нитробензол может содержать динитробензол, а регенерированный растворитель иногда содержит анилин.

<sup>1</sup> C. J. Thompson, H. J. Coleman, R. V. Helm, J. Am. Chem. Soc., 76, 3445 (1954).

Оба эти вещества, вместе с другими примесями, отделяются перегонкой с паром из смеси растворителя с разбавленной серной кислотой, после чего нитробензол сушат над хлоридом кальция и перегоняют.

**Пиридин**

Т. кип. 115°; смешивается с водой. Обладает большой растворяющей способностью; обычно применяется в реакциях ацетилирования, а также при определении активного водорода по методу Церевитинова путем измерения количества метана, выделяющегося при реакции с магниийодметилом, или по видоизмененному методу определения активного водорода<sup>1</sup>, по которому определяют количество реактива Гриньяра, затраченное в реакции присоединения. Иногда при анализе труднорастворимых соединений вместо пиридина применяют смесь дифенилового эфира (твердого) и ксилола<sup>2</sup>. Безводный пиридин может быть приготовлен перегонкой продажного продукта над окисью бария без доступа влажного воздуха. По другому способу добавляют раствор магниибромфенила, отгоняют эфир, а затем отделяют пиридин перегонкой.

**Сероуглерод**

Т. кип. 46,3°; не смешивается с водой. Обычный растворитель в реакциях Фриделя—Крафтса. Крайне легко воспламеняется; известны случаи его воспламенения при перегревании на паровой бане. Для перегонки больших количеств сероуглерода применяют водяную баню, нагреваемую на паровой бане точно до требуемой температуры. Очистку (удаление плохо пахнущих сернистых соединений) осуществляют встряхиванием со ртутью, затем с холодным насыщенным раствором сулемы и, наконец, с насыщенным на холоду раствором перманганата калия, после чего растворитель высушивают над пятиокисью фосфора и перегоняют<sup>3</sup>.

**Тетрагидрофуран**

Т. кип. 65,4°; смешивается с водой. Тетрагидрофуран обладает высокой растворяющей способностью и является хорошим растворителем для реакций восстановления алюмогидридом лития, медленно протекающих в эфире. Для этой цели он должен быть очищен твердым КОН с последующей перегонкой над алюмогидридом лития. Тетрагидрофуран является также

<sup>1</sup> E. P. Kohler, N. K. Richtmeyer, J. Am. Chem. Soc., 52, 3736 (1930).

<sup>2</sup> O. Shmitz-Dumont, K. Hamann, Ber., 66, 71 (1933).

<sup>3</sup> H. Wieland, L. Bettig, Ber., 55, 2249 (1922).

хорошим растворителем для реакций Гриньяра, Фриделя—Крафтса и при различных алкилированиях.

#### **сим-Тетрахлорэтан, $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$**

Т. кип. 146,3°; не смешивается с водой. Превосходный растворитель для многих веществ, плохо растворимых в бензоле, ледяной уксусной кислоте и т. п., хотя и несколько уступающий нитробензолу. Чистый тетрахлорэтан не реагирует с хлоридом алюминия и поэтому может служить растворителем в реакции Фриделя—Крафтса; его достоинством является и то, что он легко перегоняется с паром. Тетрахлорэтан применяется для удаления следов окрашенных примесей, часто остающихся в выстихших ароматических углеводородах (например, хризене) после повторных кристаллизаций.

По этому способу окрашивающую примесь извлекают несколькими порциями серной кислоты из раствора вещества в тетрахлорэтано. Реакционный продукт, например бензантрон, нерастворимый достаточно хорошо в обычных растворителях и содержащий обугленные вещества, можно очистить растворением в сим-тетрахлорэтано, осветлением раствора норитом и удалением растворителя перегонкой с паром.

Тетрахлорэтан очищают нагреванием с технической концентрированной серной кислотой (80 мл/л) на паровой бане, после чего смесь встряхивают или перемешивают в течение получаса. Верхний слой декантируют и повторяют процесс один или два раза до прекращения окрашивания кислотного раствора. Затем отделяют растворитель, промывают его водой или перегоняют с паром, сушат над хлоридом кальция и перегоняют.

#### **Толуол, свободный от серосодержащих соединений**

Т. кип. 110,6°; не смешивается с водой. Толуол, так же как и бензол, может быть очищен серной кислотой, но он более подвержен сульфированию, поэтому требуется хорошо следить за температурой реакции. Для очистки перемешивают полчаса смесь 1 л толуола и 80 мл технической концентрированной серной кислоты при температуре около 30°, декантируют толуол, повторяют операцию один или два раза, отделяют кислоту и поступают далее, как при аналогичной очистке бензола.

#### **1,2,4-Трихлорбензол**

Т. кип. 213°; не смешивается с водой. Применяется как растворитель при хлорировании малорастворимых производных пирена<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Л. Физер и др., Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 75.

#### **Триэтиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$**

Т. кип. 287,3°; смешивается с водой. Ввиду его высокой растворяющей способности применим для растворения органических соединений и гидроокиси калия.

#### **Уксусная кислота**

Т. пл. 16,6°; т. кип. 118°, смешивается с водой. Продажная уксусная кислота содержит следы ацетальдегида и других окисляемых примесей, которые могут быть разрушены кипячением кислоты в течение 2—6 час. с 2—5% (вес.) перманганата калия, после чего кислоту перегоняют, собирая фракцию<sup>1</sup>, кипящую при 117—118°. Другой способ очистки заключается в кипячении уксусной кислоты с хромовым ангидридом<sup>2</sup>. Следы воды из уксусной кислоты можно удалить триацетилборатом, который реагирует с водой, образуя уксусную кислоту и нерастворимую борную кислоту. Триацетилборат<sup>3</sup> готовят нагреванием 1 вес. ч. борной кислоты с 5 вес. ч. уксусного ангидрида до 60°; после охлаждения выделившийся триацетилборат отфильтровывают. Водную уксусную кислоту обрабатывают 2—3-кратным избытком триацетилбората, перегоняют и получают безводную уксусную кислоту.

#### **Хинолин**

Высококипящая жидкость (т. кип. 238°) основного характера; применяется в качестве растворителя в реакциях декарбоксилирования<sup>4</sup>, а также при очистке низкокипящих жидкостей, содержащих следы кислот или тионилхлорида. Для тех же целей с успехом применяются более дешевые основные фракции перегонки каменноугольного дегтя, имеющие подходящую температуру кипения.

#### **Хлорбензол**

Т. кип. 132°; не смешивается с водой. Хлорбензол—растворитель, подобный бензолу и толуолу, но обладающий значительно большей растворяющей способностью, вследствие чего применяется для кристаллизации труднорастворимых веществ. Рекомендован как растворитель для перегруппировки фенола с хлоридом алюминия по Фризу.

<sup>1</sup> W. R. Bousfield, T. M. Lowry, J. Chem. Soc., 99, 1432 (1911); D. A. MacInnes, T. Shedlovsky, J. Am. Chem. Soc., 54, 1429 (1932); A. L. Wilds, C. H. Shunk, там же, 70, 2427 (1948).

<sup>2</sup> W. C. Eichelberger, V. K. La Mer, J. Am. Chem. Soc., 55, 3633 (1933).

<sup>3</sup> A. Pictet, A. Geleznoff, Ber., 36, 2219 (1903).

<sup>4</sup> A. F. Shepard, N. R. Winslow, J. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 52, 2083 (1930).

**$\alpha$ -Хлорнафталин**

Т. кип. 259°; не смешивается с водой. В этом растворителе проводят реакцию замыкания антрахинонового кольца с применением хлористого бензоила в качестве дегидратирующего средства<sup>1</sup>.

**Хлороформ**

Т. кип. 61,2°; не смешивается с водой. Продажный хлороформ содержит в качестве стабилизатора 0,5—1% этилового спирта. Его очищают встряхиванием с концентрированной серной кислотой, промывают водой, сушат над хлоридом кальция и перегоняют. (Сушить над натрием нельзя, так как это может вызвать взрыв).

**Четыреххлористый углерод**

Т. кип. 76,8°; не смешивается с водой. Продажный растворитель зачастую содержит сероуглерод, который можно удалить встряхиванием при 60° примерно с 0,1 объема смеси концентрированного раствора КОН и спирта. После двух-трех повторных обработок четыреххлористый углерод промывают водой и встряхивают при 25° с небольшими порциями концентрированной серной кислоты до прекращения появления окрашивания, затем промывают водой, сушат над хлоридом кальция и перегоняют. Для окончательного высушивания можно применить пятиокись фосфора. Описана очистка четыреххлористого углерода путем перегонки<sup>2</sup>.

Четыреххлористый углерод применим для тушения огня, однако применять его для тушения горящего натрия нельзя, так как это может привести к взрыву. Он токсичен, поэтому его следует хранить под тягой.

**Этилацетат**

Т. кип. 77,1°; не смешивается с водой. Растворимость: 8,5 г на 100 г воды (при 15°). Продажный эфир может содержать следы воды, этилового спирта и уксусной кислоты. Очистка достигается промыванием эфира равным объемом 5%-ного раствора соды, затем насыщенным раствором хлорида кальция, последующим высушиванием над безводным поташом и перегонкой. Для окончательного высушивания можно применять пятиокись фосфора, после чего этилацетат фильтруют и перегоняют, предохраняя от влаги воздуха.

Другой способ состоит в превращении примеси спирта в этилацетат.

<sup>1</sup> H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streeck, Ann., 531, 1 (1937).

<sup>2</sup> E. H. Waters, Chem. Ind., 742 (1953).

Для этого 1 л 98%-ного этилацетата кипятят с 55 мл уксусного ангидрида и перегоняют на фракционной колонке. Дистиллят встряхивают с безводным поташом и вновь перегоняют, получая продукт 99,6%-ной чистоты. Этот же метод применим для очистки метилацетата<sup>1</sup>.

**Этиленгликоля эфиры (целлозольвы)**

**Диметиловый эфир этиленгликоля**  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ , т. кип. 83°, смешивается с водой. Это вещество, подобно своему аналогу диоксану, является хорошим растворителем для нерастворимых в воде органических соединений и в то же время сам смешивается с водой. Взаимодействие ароматических углеводородов с металллическим натрием легче происходит в присутствии этого растворителя<sup>2</sup>, нежели с обычным диметиловым эфиром, который кипит при  $-25^\circ$ . Даже нафталин и дифенил присоединяют натрий в этих двух специальных растворителях, в то время как в диэтиловом эфире реакция не идет.

**Диэтиловый эфир этиленгликоля** (диэтилцеллозольв), т. кип. 121,4°; растворимость в воде 21% при 20°.

**Монометиловый эфир этиленгликоля** (метилцеллозольв), т. кип. 125°, смешивается с водой.

**Этиловый спирт абсолютный**

Т. кип. 78,4°; смешивается с водой. Полное обезвоживание постоянно кипящей смеси, содержащей 95,5% (вес.) спирта, достигается в два приема. Большую часть воды удаляют обработкой негашеной известью, после чего получается продукт, содержащий около 99,5% этилового спирта. Промышленный способ получения абсолютного спирта заключается в перегонке азеотропной смеси этиловый спирт—вода—бензол. Сначала перегоняется смесь всех трех компонентов, затем бензол и этиловый спирт, а затем абсолютный этиловый спирт. Продажные сорта абсолютного спирта также могут содержать следы воды, так как чистый этиловый спирт крайне гигроскопичен и легко поглощает влагу при переливании.

Из многих методов, предложенных для удаления последних следов воды, два метода, приведенные ниже, являются наиболее простыми и надежными.

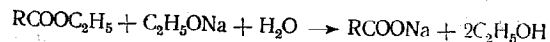
а) Этиловый спирт приблизительно 99,5%-ной чистоты гонят следующим образом. Круглодонную колбу на две трети наполняют 95%-ным спиртом и кусками свежeproкаленной не-

<sup>1</sup> C. D. Hurd, J. S. Strong, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 23, 542 (1951).

<sup>2</sup> N. D. Scott, J. F. Walker, V. L. Hansley, J. Am. Chem. Soc., 58, 2442 (1936).

гашеной извести; извести должно быть столько, чтобы куски ее выступали над уровнем спирта. К колбе присоединяют обратный холодильник, снабженный хлоркальциевой трубкой, и слабо кипятят примерно 1 час. Затем оставляют смесь на 2—3 суток; в течение этого времени часть извести превращается в порошок. Вновь кипятят смесь 1 час, после чего перегоняют в колбу, защищенную хлоркальциевой трубкой. Перегонка идет довольно медленно и значительное количество спирта удерживается твердым остатком.

Дальнейшее обезвоживание перегнанного или абсолютного продажного спирта достигается методом, в основу которого положена необратимая реакция сложных этиловых эфиров с этилатом натрия и водой<sup>1</sup>:



Следует применять малолетучий эфир, чтобы избыток его не перегонялся со спиртом. Смит выбрал для этой цели этиловый эфир янтарной кислоты, а Манске<sup>2</sup> применил еще более высококипящий и более дешевый этиловый эфир фталевой кислоты. По этому способу 7 г натрия небольшими порциями растворяют в 1 л «абсолютного» спирта, добавляют 27,5 г этилового эфира фталевой кислоты или 25 г этилового эфира янтарной кислоты и кипятят 1 час в колбе с обратным холодильником в приборе, защищенном от влаги. Безводный спирт затем перегоняют на короткой колонке, избегая соприкосновения с влажным воздухом. Этим методом может быть получен спирт, содержащий менее 0,05% воды.

б) По другому способу<sup>3</sup> спирт обезвоживают этилатом магния:



Так как образующаяся гидроксид магния нерастворима в этиловом спирте, реакция идет до конца. Смесь из 5 г магниевых стружек и 60 мл абсолютного спирта, содержащего несколько капель четыреххлористого углерода, кипятят в большой колбе до начала бурной реакции и пока почти весь магний не превратится в этилат; если реакция вначале идет медленно, добавляют больше катализатора. Затем добавляют 900 мл абсолютного спирта, кипятят 1 час в колбе с обратным холодильником и перегоняют безводный этиловый спирт. Качество продукта зависит от того, насколько хорошо прибор защищен от влаги. Если присутствие четыреххлористого углерода

в дистилляте нежелательно, можно заменить его бромистым этилом, который настолько летуч, что отгоняется с первыми миллилитрами дистиллята.

Проба, позволяющая обнаружить до 0,05% воды в спирте<sup>1</sup>, заключается в прибавлении к части испытуемого спирта раствора этилата алюминия в бензоле. В присутствии влаги образуется обильный осадок.

### Эфир безводный

Т. кип. 34,6°; не смешивается с водой. Продажный эфир содержит настолько мало воды и этилового спирта, что его можно подвергнуть обработке натрием без предварительной сушки. Эфир сушат, встряхивая с серной кислотой (1:1), а затем с хлоридом кальция, или перегонкой над концентрированной серной кислотой. Для получения безводного эфира его помещают в сухую склянку или колбу, соединенную перевернутой U-образной трубкой с осушительной трубкой, заполненной хлоридом кальция или безводным сульфатом кальция, и из пресса выдавливают в склянку натриевую проволоку (2—3 г на 1 кг эфира). Если через 12 час. наблюдается выделение водорода, то добавляют свежую порцию натриевой проволоки. Если реакция полностью закончилась и поверхность натрия остается блестящей, закрывают склянку пробкой и хранят эфир в прохладном, защищенном от огня месте.

**Эфир без перекисей.** Соприкасающийся с воздухом эфир может содержать перекиси в количестве, достаточном для того, чтобы разрушить значительные количества веществ, способных окисляться или вызвать взрыв при выпаривании растворителя. Для обнаружения перекисей в пробирке растворяют 1 мг бихромата натрия в 1 мл воды, добавляют каплю разбавленной серной кислоты, эфир и взбалтывают. Синее окрашивание эфирного слоя (перхромат) указывает на присутствие перекисей. Если эфир должен применяться для экстрагирования водного раствора, то его можно очистить от перекисей встряхиванием с 5%-ным раствором  $\text{FeSO}_4$ , слегка подкисленным серной кислотой; удаление перекисей возможно также путем растворения в эфире небольшого количества воды и добавления гидрида кальция. Этот реактив применяют также для удаления последних следов влаги из эфира. Для этого эфир оставляют на ночь с гидридом кальция, затем добавляют еще немного гидрида и проверяют полноту высушивания по выделению пузырьков водорода.

Можно освободить эфир от перекисей без его увлажнения пропусканием через колонку с окисью алюминия; перекиси при

<sup>1</sup> E. L. Smith, J. Chem. Soc., 1927, 1288.

<sup>2</sup> R. H. Manske, J. Am. Chem. Soc., 53, 1106 (1931).

<sup>3</sup> H. Lund, J. Bjerrum, Ber., 64, 210 (1931); H. Lund, там же, 7, 936 (1934); J. Am. Chem. Soc., 74, 3188 (1952).

<sup>1</sup> F. Henle, Ber., 53, 719 (1920).

этом не разрушаются, а адсорбируются. Наличие влаги уменьшает эффективность очистки. Для очистки от перекисей примерно 700 мл безводного эфира требуется 80 г окиси алюминия<sup>1</sup>.

### Осушители

#### Кали едкое

Хороший и быстрый осушитель, но применение его ограничено почти исключительно аминами.

#### Калий углекислый

Весьма эффективный осушитель (образует дигидрат) для сложных эфиров, нитрилов, кетонов; не пригоден для высушивания кислых веществ.

#### Кальций хлористый\*

Обладает большой способностью к поглощению воды, при температуре ниже 30° образует гексагидрат. Не очень эффективен, поэтому обычно применяется для предварительной осушки веществ. Как правило, он непригоден для высушивания спиртов и аминов (образует с ними молекулярные соединения), а также фенолов, сложных эфиров и кислот (содержащаяся в нем примесь извести может реагировать с этими соединениями).

#### Натрий в виде проволоки

Очень эффективный осушитель, но применяется только для высушивания неактивных, нейтральных соединений, таких, как эфиры и насыщенные и ароматические углеводороды. Жидкость или раствор должны быть предварительно высушены над хлоридом кальция. При применении натрия в любых целях следует соблюдать ряд предосторожностей. Металл ни в каком случае не должен соприкасаться с водой. Протекающий холодильник или колба, лопнувшая во время нагревания над паром или на водяной бане, могут явиться причиной серьезного взрыва, поэтому перед работой нужно опробовать прибор и убедиться в его исправности. Остатки и обрезки натрия нужно сразу же перенести в предназначенную для этой цели склянку, наполненную керосином; остатки натрия после реакции не следует оставлять открытыми и ни в коем случае не выбрасывать в раковину или корзину для отходов. Время от времени накопившиеся остатки уничтожают, внося их понемногу в большое количество спирта. После того как весь металл прореагирует, раствор выливают в раковину. Таким же образом растворяют проволоку, остающуюся после высушивания жидкостей.

<sup>1</sup> W. Dasler, C. D. Bauer, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 52 (1946).

\* Применение галлида кальция в качестве осушителя описано на стр. 335.

Вместо натрия для осушки эфира и других воспламеняющихся жидкостей можно применять сплав натрия со свинцом<sup>1</sup>. Сплав не так опасен в обращении и легко может быть измельчен.

#### Пятиокись фосфора

Очень эффективный, быстро действующий осушитель для углеводов, простых и сложных эфиров, нитритов, галоидных алкилов, но не для спиртов, кислот, аминов, кетонов.

#### Соли: $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{MgSO}_4$ , $\text{CaSO}_4$

Нейтральные, инертные и нерастворимые в органических жидкостях, эти соли могут применяться для осушки всех типов соединений, включая и чувствительные к другим осушителям. Сульфат натрия дешев и является хорошим поглотителем влаги, так как при температурах ниже 33° он образует декагидрат  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , однако действует он медленно и не связывает всю воду. Безводный сульфат магния действует несколько быстрее; он образует при температуре ниже 48° гептагидрат и способен поглощать значительные количества воды. Он менее сыпуч, и поэтому его труднее всыпать в делительную воронку, нежели сульфат натрия. Как натриевая, так и магниевая соли могут быть получены в безводном состоянии прокаливанием гидратированной или частично гидратированной соли в чашке на проволоочной сетке. Безводный сульфат кальция, приготовленный особым способом<sup>2</sup>, известен под торговым названием *драйерит*; обычно применяется его окрашенная форма, меняющая при увлажнении синюю окраску на красную. Реактив того же состава, называемый «растворимым ангидритом» (в отличие от нерастворимого минерала), готовят нагреванием дигидрата или полугидрата сульфата кальция в печи при 235° в течение 2—3 часов; после употребления его регенерируют таким же способом. Растворимая соль при использовании в качестве осушителя превращается в полугидрат  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и поглощает воду в количестве 6,6% от веса самой соли, тем не менее скорость и эффективность осушки очень велики. При добавлении его к влажной жидкости, например к обычному спирту, происходит заметное повышение температуры. По полноте осушки *драйерит* занимает промежуточное место между пятиокисью фосфора и концентрированной серной кислотой (пятиокись фосфора более энергичный осушитель). *Драйерит* найдет, несомненно, широкое применение, особенно в сочетании с предварительной сушкой.

<sup>1</sup> H. Soroos, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 11, 657 (1939).

<sup>2</sup> W. A. Hammond, J. R. Withrow, Ind. Eng. Chem., 25, 653, 1112 (1933).

### Хлопковая вата

Превосходный абсорбент и осушитель<sup>1</sup>, удобный для применения в осушительных трубках, защищающих обратные холодильники или капельные воронки. Вата может быть высушена нагреванием при 100°.

### Газообразные реагенты

#### Азот

Очищенный азот, содержащий менее 0,1% кислорода, используется для многих целей в качестве инертного газа. Если азота такого качества нет или если требуется еще более чистый газ, то для удаления кислорода азот пропускают через специально приготовленный<sup>2</sup> щелочной раствор гидросульфита натрия, к которому в качестве катализатора добавлен антрахинон-β-сульфонат натрия. Хинон сразу же восстанавливается в гидрохинон, который очень быстро поглощает кислород. Гидрохинон все время присутствует в растворе из-за избытка гидросульфита. Реактив готовят следующим образом: к теплomu раствору 20 г едкого кали в 100 мл воды добавляют 2 г антрахинон-β-сульфоната натрия и 15 г гидросульфита натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ). Смесь перемешивают до образования прозрачного кроваво-красного раствора и охлаждают до комнатной температуры. Азот из баллона пропускают через две или три промывные склянки, наполненные раствором гидросульфита, и затем через промывную склянку с насыщенным раствором ацетата свинца, который поглощает следы сероводорода, иногда присутствующего в гидросульфите. Так как в основу действия поглотителя положена каталитическая реакция, его поглотительная способность сохраняется до полного истощения раствора. До тех пор пока раствор остается светлым и прозрачным, замена его не требуется; заменяют его только тогда, когда он окрашивается в темно-красный или коричневый цвет, или в случае выпадения осадка. Раствора, приготовленного из 15 г свежего продажного гидросульфита, достаточно для поглощения 788 мл кислорода.

Для некоторых целей, например для работы со свободными радикалами, требуется совершенно сухой, не содержащий кислорода азот. Азот, очищенный описанным выше способом и высушенный серной кислотой, может быть пригоден и в этом случае, но в качестве дополнительной предосторожности его следует промыть эфирным раствором натрийкетила  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CONa}$ , получаемого действием натрия на бензофенон. Это вещество крайне чувствительно к кислороду и к влаге. Если почему-либо

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Издательств, 1952, стр. 95.

<sup>2</sup> L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 46, 2639 (1924).

нежелательно попадание паров эфира в струю газа, то натрийкетил можно получать, применяя более высококипящий растворитель, например ксилол. В этом случае вместо натрия применяют жидкий сплав натрия и калия. Чтобы наполнить таким раствором промывную склянку обычного размера, покрывают 5 г натрия небольшим количеством ксилола, добавляют 5 г калия и сближают кусочки металлов стеклянной палочкой; жидкий сплав переносят липеткой под слоем растворителя в промывалку, содержащую достаточное количество ксилола. Добавляют 10 г бензофенона и пробку промывалки заливают воском. Каждый раз перед применением промывалку сильно встряхивают. Для удаления небольшой примеси паров углеводорода и для изоляции промывалки от воздуха к ней присоединяют промывалку с жидким парафином.

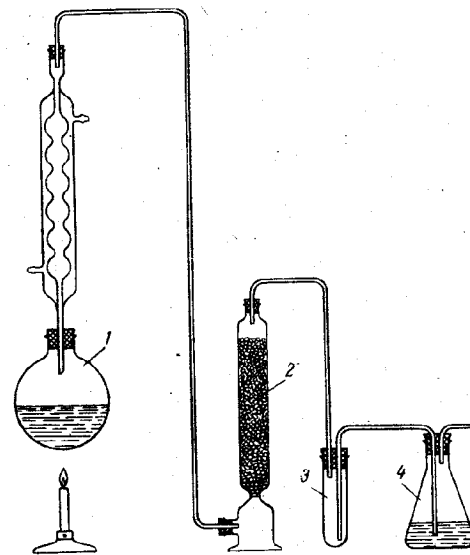


Рис. 104. Получение сухого газообразного аммиака:  
1 — круглодонная колба с холодильником; 2 — колонка; 3 — ловушка;  
4 — приемник.

#### Аммиак

Газообразный аммиак можно получить из баллона с жидким аммиаком или из концентрированной аммиачной воды (уд. в. 0,89) в приборе, показанном на рис. 104. Аммиак нагревают в колбе 1, постепенно увеличивая огонь, и выделяющийся газ сушат в колонке 2 с натронной известью, Ловушка 3 поме-

щена непосредственно перед приемником 4 с реакционной смесью или растворителем, в которых аммиак должен поглощаться; соединительные трубки вставлены так, чтобы жидкость, если она засосется в ловушку, могла снова вернуться в поглотительный сосуд.

### Бромистый водород

Газообразный бромистый водород может быть получен непосредственно из элементов. Так, Клайзен и Айслеб<sup>1</sup> нагревали бром до 40° (давление паров составляет 0,5 ат) и пропускали в колбу ток водорода. Газовая смесь, выходящая из колбы, содержала приблизительно эквимолекулярные количества обоих элементов и превращалась в бромистый водород, проходя через нагретую трубку, наполненную платинированным кварцем или асбестом. Избыточный бром поглощался в трубке, наполненной стеклянными бусами и красным фосфором. Метод усовершенствовали Рухофф, Бернетт и Рид<sup>2</sup>, которые нашли не обязательным применение катализатора. Они наполняли трубку для сжигания кусочками глины и нагревали ее сильным пламенем горелки; избыток брома поглощался в трубке, наполненной медными стружками. По способу Ионеску и Радулеску<sup>3</sup> чистый бромистый водород можно приготовить с выходами 80—90%, добавляя бром по каплям к петролейному эфиру, содержащему бромид алюминия.

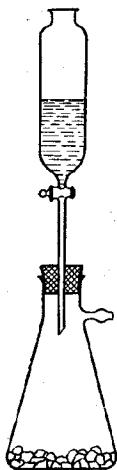


Рис. 105. Прибор для получения двуокиси углерода и SO<sub>2</sub>.

### Сернистый газ

Сернистый газ доставляется в баллонах; его можно получить, добавляя по каплям разбавленную соляную кислоту (1:1) к бисульфиту натрия (рис. 105).

### Углерода двуокись

Газообразная двуокись углерода, содержащая воздух, пригодна лишь для некоторых целей. Ее можно получать из баллона с жидкой углекислотой, или испаряя сухую углекислоту в

<sup>1</sup> Z. Claisen, O. Eisleb, Ann., 401, 28 (1913).

<sup>2</sup> Дж. Рухофф, Р. Бернетт, Э. Рид, Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Издательство, 1949, стр. 109.

<sup>3</sup> C. N. Ionescu, V. Radulescu, Bul. soc. chem. România, 17, 309 (1935).

склянке, обернутой полотенцем и снабженной пробкой с отводящей трубкой для газа и с клапаном Бунзена для выравнивания давления. Газ также может быть получен постепенным добавлением разбавленной соляной кислоты (1:1) к кускам мрамора (см. рис. 105). Если в течение длительного периода требуется пропускать небольшие количества газа, пользуются аппаратом Киппа, Оствальда или другими общепринятыми приборами для получения газов. При определении азота по методу Дюма пропускаемая двуокись углерода не должна содержать воздуха. В этом случае мрамор перед загрузкой кипятят с водой или заменяют его карбонатом калия или бикарбонатом натрия. Удобный для микроопределения азота по Дюма прибор для получения CO<sub>2</sub> из твердой углекислоты описан Хершбергом и Велвудом<sup>1</sup>.

### Углерода окись

Окись углерода готовят добавлением по каплям 85—90%-ной муравьиной кислоты в концентрированную серную кислоту, помещенную в перегонную колбу емкостью 1 л. Трубка, соединенная с капельной воронкой, опущена на 2 см ниже поверхности кислоты, что способствует смешиванию жидкостей. Колбу нагревают на водяной бане с температурой в 60—70°, чтобы вызвать равномерный ток газа при добавлении муравьиной кислоты. Газ пропускают через осушительную колонку, наполненную кусочками едкого кали.

### Хлор

Чтобы пропустить в реакционную смесь 25—30 г газообразного хлора, пользуются маленьким баллоном с жидким хлором и определяют количество добавленного хлора по убыли в весе баллона. Если нужны еще меньшие количества газа или требуется более точный контроль, хлор получают по способу Греббе<sup>2</sup>. В перегонную колбу с высоко расположенной отводной трубкой помещают рассчитанное количество твердого перманганата калия. Из капельной воронки, трубка которой доходит почти до дна колбы и на самом конце оттянута и загнута вверх, добавляют соляную кислоту, разбавленную на четверть ее объема водой. Выделяющийся газ для удаления хлористого водорода и высушивания пропускают через промывные склянки с водой и серной кислотой. Далее газ проходит предохранитель для выравнивания давления, представляющий собой T-образную трубку с длинным отростком, опущенным в концентрированную серную кислоту, и поступает в реакционный сосуд. Кис-

<sup>1</sup> E. B. Hershberg, G. W. Wellwood, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 303 (1937).

<sup>2</sup> G. Graebe, Ber., 35, 43 (1902).

лоту добавляют при комнатной температуре, медленно, пока не израсходуется приблизительно половина ее объема. Когда ток газа начнет ослабевать, колбу нагревают сначала осторожно на маленьком пламени, а затем доводят почти до кипения, чтобы реакция закончилась. На каждый грамм перманганата калия добавляют 6,2 мл концентрированной соляной кислоты; теоретический выход хлора равен 1,12 г. Действительный вы-

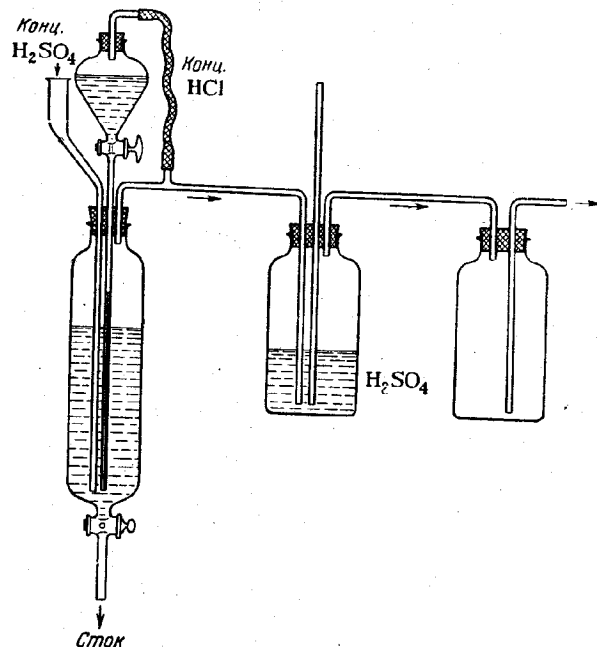


Рис. 106. Прибор для получения хлористого водорода.

ход является практически почти количественным, если вытеснить хлор из колбы и промывных склянок током двуокиси углерода.

#### Хлористый водород

Хлористый водород можно получать из баллонов. Небольшие количества газа получают из твердого хлорида аммония при добавлении к нему по каплям концентрированной серной кислоты из делительной воронки, присоединенной к перегонной колбе.

При замедлении реакции осторожно нагревают маленьким пламенем часть колбы около поверхности порошка, при этом

реакция возобновляется, но снова быстро останавливается при прекращении нагревания. Реакционная смесь в нагретой зоне становится жидкой ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , т. пл.  $147^\circ$ ) и если пламя передвинуть ниже, большая часть массы разжижается. При бурном выделении газа колба небольшого размера может наполниться пеной.

В приборе, показанном на рис. 106, концентрированная серная кислота находится в большой делительной воронке. Из капельной воронки к ней постепенно добавляют концентрированную соляную кислоту. Благодаря удлиненной трубке капельной воронки соляная кислота попадает на дно большей воронки и там полностью смешивается с более тяжелой серной кислотой.

Капиллярная трубка капельной воронки все время заполнена жидкостью, так что ток жидкости получается непрерывным.

Давление в системе выравнивается вследствие соединения отводной трубки для газа с верхом капельной воронки. Благодаря такому устройству соляная кислота вытекает из воронки под действием собственной тяжести. Промывная склянка с серной кислотой снабжена предохранительной трубкой, препятствующей обратному всасыванию жидкости. Пустая склянка, следующая за промывалкой с серной кислотой, служит для улавливания жидкости, которая может засасываться из поглощательной колбы; эта жидкость возвращается в колбу под давлением тока хлористого водорода. Отработанную кислоту сливают через кран делительной воронки, не разнимая прибора. Если резиновую пробку делительной воронки покрыть плотным слоем лака, она остается непроницаемой для газа в течение многих месяцев; после того как поверхность пробки будет корродирована хлористым водородом, резина становится нечувствительной к дальнейшему его действию.



## ПРИЛОЖЕНИЕ

## РЕАГЕНТЫ\*

Этот раздел посвящен описанию реагентов, нашедших широкое применение в лаборатории органической химии. Почти для каждого вещества приводятся: формула, основные физические константы, методы получения, области применения, а также основные ссылки на литературу, касающуюся их получения и применения. Общеизвестные реагенты не включены в перечень.

Реагенты помещены в алфавитном порядке и, кроме того, включены в основной предметный указатель, имеющийся в конце книги.

**Азотистая кислота — уксусная кислота.** Смесь применяется<sup>1</sup> для окисления 5,8-дигидро-1,4-нафтогидрохинона до 5,8-дигидро-1,4-нафтохинона: к теплomu раствору исходного гидрохинона в уксусной кислоте добавляют избыток нитрита натрия. Выход продукта 91—97%.

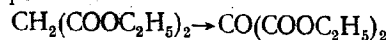
<sup>1</sup> L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 70, 3165 (1948).

**Азотистоводородная кислота HN<sub>3</sub>.** Мол. в. 43. Получается при добавлении водного раствора азиды натрия к уксусной кислоте. Применяется в синтезе 2-амино-1,4-нафтохинона<sup>1</sup> и α-нафтохинона. В концентрированной серной кислоте азотистоводородная кислота реагирует с бензо- и антрахинонами с расщеплением углеродного скелета хинонного кольца<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> L. F. Fieser, T. L. Hartwell, J. Am. Chem. Soc., 57, 1482 (1935).

<sup>2</sup> G. Caronna, S. Pallazzo, Gazz. chim. ital., 83, 315, 533 (1953).

**Азотистый ангидрид N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, двуокись азота NO<sub>2</sub> и др.** Получаются действием азотной кислоты на мышьяковистый ангидрид и применяются<sup>1</sup> как окислители для получения кетомалого эфира



<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 1, Издательство, 1941, стр. 261

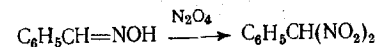
\* Глава составлена Мэри Физер и Л. Физер.

**Азотная кислота (70—90%-ная).** Мол. в. 63,02; уд. в. 1,49. Часто применяется как окислитель: например, окисляет бензоин в бензил (см. стр. 202), а 3-нитро-4-нитротолуол — в 3,4-динитротолуол. При 25° выход 96,5%<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> E. Borel, H. Deuel, Helv. Chim. Acta, 36, 806 (1953)

**Азотноватый ангидрид, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.** Мол. в. 92,02. Хранят в баллонах. Применяется при получении нитро-нитритов или нитро-нитратов<sup>1</sup> и вицинальных динитроалканов из олефинов. Газовая смесь, богатая N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, получаемая при медленной перегонке смеси азотной кислоты, серной кислоты и мышьяковистого ангидрида, рекомендуется для окисления гидрохинонов<sup>2</sup>.

Применяется также в реакции<sup>3</sup>

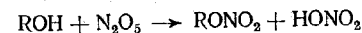


<sup>1</sup> N. Levy, C. W. Scaife и соотр., J. Chem. Soc., 1946, 1093, 1096, 1100; 1948, 52; 1949, 2627; C. E. Anagnostopoulos, L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 76, 532 (1954).

<sup>2</sup> A. G. Brook, J. Chem. Soc., 1952, 5040.

<sup>3</sup> G. Ponzio, J. prakt. Chem., 73, 494 (1906); L. F. Fieser, W. von E. Doering, J. Am. Chem. Soc., 68, 2252 (1946).

**Азотный ангидрид N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.** Мол. в. 108,02; т. пл. 30°; т. кип. 47°. Применяется в синтезе эфиров азотной кислоты



Реакцию проводят в хлороформном растворе; избыток HNO<sub>3</sub> осаждают в виде комплекса с фторидом натрия. Реагент применяется для исчерпывающего нитрования крахмала<sup>1</sup> и для получения нитроэфиров альдоновых кислот<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> G. V. Caesar, M. Goldfrank, J. Am. Chem. Soc., 68, 372 (1946).

<sup>2</sup> M. L. Wolfrom, A. Rosenthal, J. Am. Chem. Soc., 75, 3662 (1953).

**Акрилонитрил CH<sub>2</sub>=CHCN.** Мол. в. 53,06; т. кип. 77°; уд. в. 0,81. Применяется для цианэтилирования<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> H. A. Bruson, Org. Reactions, 5, 79 (1949).

**Алкилгидроперекиси ROOH** (см. также трет-бутилгидроперекись). При получении гидроперекисей по методу Байера и Виллигера<sup>1</sup> взаимодействием 30%-ной перекиси водорода с диалкилсульфатами образуется с низким выходом неустойчивая смесь метил-, этил-, *n*-пропил- и *n*-бутилгидроперекисей. По улучшенной методике<sup>2</sup> в среде метилового

спирта получаются чистые *n*- и *симм*-бутилгидроперекиси с выходом 20 и 40%. Можно получить<sup>3</sup> чистые *n*-алкилгидроперекиси (от пропила до децила) при взаимодействии *n*-алкилметансульфоната  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{R}$  с перекисью водорода в спиртовом растворе  $\text{KOH}$  (в метиловом спирте) с выходом 70—80%. Перекиси, содержащие вторичную алкильную группу, получаются с выходом 20—25%. Эти гидроперекиси так же устойчивы, как производные *трет*-бутила. Чистые алкилгидроперекиси получают<sup>4</sup> при медленном добавлении реактивов Гриньяра к насыщенному кислородом эфиру при  $-75^\circ$ .

<sup>1</sup> A. Baeyer, V. Villiger, Ber., 33, 3387 (1900); там же, 34, 738 (1901).

<sup>2</sup> E. G. Lindstrom, J. Am. Chem. Soc., 75, 5123 (1953).

<sup>3</sup> H. R. Williams, H. S. Mosher, J. Am. Chem. Soc., 76, 2984, 2987 (1954).

<sup>4</sup> C. Walling, S. A. Buckler, J. Am. Chem. Soc., 75, 4372 (1953).

**Алкилсульфаты.** Диметил- или диэтилсульфат можно очищать медленной перегонкой в вакууме, создаваемом водоструйным насосом, причем присутствующий  $\text{ROSO}_3\text{H}$  разлагается на  $\text{R}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Высшие алкилсульфаты удобно получать из алкилсульфитов<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Издательство, 1949, стр. 135, 136.

**Алкилметансульфонаты,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{R}$ .** Получаются при взаимодействии мезилхлорида (метилсульфохлорида) со спиртами в пиридиновом растворе<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> V. C. Sekera, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 55, 345 (1933).

**Алюминия амальгама.** Применяется для обессеривания, в частности в тех случаях когда никель Ренея является слишком сильным восстановителем<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> J. D. Dutcher, T. R. Johnson, W. F. Bruce, J. Am. Chem. Soc., 67, 1736 (1945); T. R. Johnson, J. B. Buchanan, там же, 75, 2103 (1953).

**Алюминия *трет*-бутилат<sup>1</sup>.** Мол. в. 246,32. Применяется для восстановления альдегидов и кетонов<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 119.

<sup>2</sup> А. Л. Уайлдс, Органические реакции, Сб. 2, Издательство, 1950, стр. 194; К. Дьерасси, там же, Сб. 6, 1953, стр. 235—252.

**Алюминия изопропилат<sup>1</sup>.** Мол. в. 204,24. Применяется для восстановления альдегидов и кетонов<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> А. Л. Уайлдс, Органические реакции, Сб. 2, Издательство, 1950, стр. 213.

<sup>2</sup> А. Л. Уайлдс, Органические реакции, Сб. 2, Издательство, 1950, стр. 194 сл.; К. Дьерасси, там же, Сб. 6, 1953, стр. 253.

**Алюминия окись для хроматографии.** Получается перемешиванием обычной окиси алюминия с этилацетатом. После 1—2 суток выстаивания окись алюминия отделяют фильтрованием и сушат при  $80^\circ$ . Такая окись алюминия равноценна продукту, промытому кислотой.

Окись алюминия, промытая 5—10%-ной уксусной кислотой, пригодна в качестве адсорбента для веществ, чувствительных к щелочам (енолацетаты,  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные ацетаты)<sup>1</sup>. Для хроматографирования  $\beta,\gamma$ -ненасыщенных кетонов, не сопровождающегося изомеризацией, окись алюминия может быть промыта теплой водной щелочью, затем теплой уксусной кислотой и водой до нейтральной реакции. Окись алюминия регенерируют нагреванием при  $200^\circ$  в течение 30 час.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> K. R. Farrar, J. C. Hamlet, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc., 1952, 2657; R. B. Clayton, A. Crawshaw, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, B. J. Lovell, G. W. Wood, там же, 1953, 2009.

<sup>2</sup> C. W. Shoppee, G. H. R. Summers, J. Chem. Soc., 1950, 689.

**Алюминия окись, окрашенная морином<sup>1</sup>.** К взвеси 500 г окиси алюминия в 500 мл метилового спирта добавляют при перемешивании раствор 300 мг морины (2',3,4',5,7-пентаоксифлавоны) в 500 мл метилового спирта. Когда жидкость над осадком обесцветится, ее сливают, осадок сушат 2 часа при  $150^\circ$ . Получается лимонно-желтая окись алюминия нужной степени активности<sup>2</sup>. Колонка с такой окисью алюминия флуоресцирует в ультрафиолетовом свете (примерно при 360 мμ). Если пропускать через колонку бесцветное вещество, поглощающее лучи ближайшей части ультрафиолетовой области спектра, то на светящемся фоне колонки получается темная полоса. Адсорбент пригоден для разделения природных полиненасыщенных диолов<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> H. Brockmann, F. Volpers, Ber., 80, 77 (1947).

<sup>2</sup> H. Brockmann, H. Schodder, Ber., 74, 73 (1941).

<sup>3</sup> E. F. L. J. Anet и др., J. Chem. Soc., 1953, 309.

**Алюминия хлорид.** Мол. в. 133,35. Применяется в реакциях Фриделя—Крафта как катализатор для этерификации пространственно затрудненных спиртов хлорангидридами кислот<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> M. E. Hill, J. Am. Chem. Soc., 76, 2329 (1954).

**Аммиакат меди, см. Медь аммиакат.**

***n*-Амилнитрит или изоамилнитрит.** При взаимодействии с кетонами, содержащими смежную метильную группу, в при-

существовании трет-бутилата калия<sup>1</sup> или соляной кислоты<sup>2</sup> образуются  $\alpha$ -оксиминокетоны  $\text{RCOC}(=\text{NOH})\text{R}'$ . При гидрировании из них получают  $\alpha$ -аминокетоны<sup>3</sup>, которые при восстановлении цинком и уксусной кислотой дают  $\alpha$ -кетолы. При гидролизе последних разбавленной соляной кислотой в присутствии формальдегида получают  $\alpha$ -дикетоны<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> F. Litvan, R. Robinson, J. Chem. Soc., 1938, 1997.

<sup>2</sup> J. A. Barltrop и др., J. Chem. Soc., 1951, 181.

<sup>3</sup> D. Caunt и др., J. Chem. Soc., 1950, 1631.

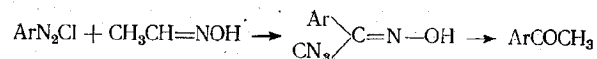
<sup>4</sup> F. H. Stodola и др., J. Org. Chem., 6, 841 (1941).

**Аммония персульфат.** Мол. в. 223,21. См. стр. 373. Калия персульфат.

**Анилин.** Мол. в. 93,12; т. кип. 184°; уд. в. 1,02;  $pK$  9,30. Окрашенный препарат может быть обесцвечен перегонкой с небольшим количеством цинковой пыли.

**Ацетальдегид.** Мол. в. 44,05; т. кип. 20,8°; уд. в. 0,78. Получение: в круглодонную колбу на 100 мл наливают 20 мл (20 г) паральдегида, добавляют 0,5 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,5 мл воды. Присоединяют колонку для фракционирования и очень осторожно нагревают колбу, пользуясь асбестовой сеткой. Нагревание ведут так, чтобы ацетальдегид перегонялся при температуре не выше 35°. Во избежание обугливания смеси реакцию продолжают только до отгонки половины жидкости. Ацетальдегид собирают в приемник, охлаждаемый льдом.

**Ацетальдоксим  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NOH}$ , формальдоксим  $\text{HCH}=\text{NOH}$ .** Эти реагенты взаимодействуют с солями диазония, образуя арилированные оксимы, гидролизующиеся кислотами в арилметилкетоны или ариальдегиды<sup>1</sup>.



<sup>1</sup> W. F. Beech, J. Chem. Soc., 1954, 1297.

**Ацетамид.** Мол. в. 59,07; т. пл. 82°. Используется при бромировании веществ, чувствительных к кислотам, так как связывается с образующимся  $\text{HBr}$  в прочный комплекс  $(\text{CH}_3\text{CO}-\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HBr}$ , нерастворимый в обычно применяемых при бромировании растворителях<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> K. Zeile, H. Meyer, Ber., 82, 275 (1949).

**Ацетил хлористый.** Мол. в. 78,50, т. кип. 52°; уд. в. 1,10. Получается из уксусного ангидрида и хлорида кальция<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> J. Gmünder, Helv. Chim. Acta, 36, 2021 (1953).

**Ацетилен.** Мол. в. 26,04; т. кип. -83°. Очистка и техника обращения см.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 1, Издательский, 1949, стр. 202.

**Ацетона циангидрин ( $\alpha$ -оксизобутиронитрил)<sup>1</sup>  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}$ .** Мол. в. 85,10; т. кип. 80° (15 мм). Применяется для перещипгидрирования<sup>2</sup>, например при получении 17-моноциангидринов 3,17-дикетостероидов.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Издательский, 1949, стр. 566; там же, Сб. 3, 1952, стр. 193.

<sup>2</sup> A. Ercoli, P. de Ruggieri, J. Am. Chem. Soc., 75, 650 (1953).

**Бария перманганат<sup>1</sup>.** Мол. в. 375,22. Окисляет<sup>2</sup> группу  $\text{SH}$  в  $\text{SO}_3\text{H}$ .

<sup>1</sup> L. Vanino, «Handbuch der Präparativen chemie», 1925, 479.

<sup>2</sup> K. Hofmann, A. Bridgwater, A. E. Axelrod, J. Am. Chem. Soc., 71, 1253 (1949).

**Бензальдегид.** Мол. в. 106,12; т. кип. 179; уд. в. 1,05. Сохраняют в закрытой склянке. После раскупоривания препарат приходится через некоторое время перегонять в вакууме.

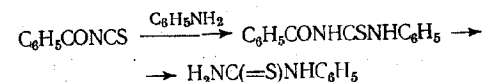
**Бензилхлорформат, см. Карбобензоксихлорид.**

**Бензоат серебра, комплекс с иодом  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{AgI}$ .** Мол. в. 476,94. Реагирует с алкенами в бензоле, образуя дибензоаты транс-гликолей<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> C. Prévost, Compt. rend., 196, 1129 (1933); там же, 197, 1661 (1933); E. B. Hershberg, Helv. Chim. Acta, 17, 351 (1934); M. Slettinger, C. R. Dawson, J. Org. Chem., 14, 670 (1949); C. Niemann, C. D. Wagner, там же, 7, 227 (1942); H. Wittcot, S. E. Miller, J. Am. Chem. Soc., 69, 3138 (1947); G. E. McCasland, E. C. Horswill, там же, 76, 1654 (1954).

**Бензоила перекись  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$ .** Мол. в. 242,22; т. пл. 107°. Продажный препарат может быть очищен растворением в минимальном количестве холодного хлороформа и осаждением метиловым спиртом.

**Бензоилизотиоцианат  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONCS}$ .** Мол. в. 163,19. Получается *in situ* при взаимодействии бензоилхлорида с тиоцианатом аммония<sup>1</sup>. Реагирует с первичными или вторичными аминами с образованием бензоилтиомочевины, легко гидролизующейся щелочами в тиомочевину:



<sup>1</sup> I. B. Douglass, F. B. Dains, J. Am. Chem. Soc., 56, 1408 (1934); Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Издательский, 1953, стр. 512.

**Бензоил хлористый.** Мол. в. 140,57; т. кип. 197°, уд. в. 1,21. При быстрой перегонке смеси алифатических кислот от  $C_2$  до  $C_6$  с избытком хлористого бензоила получаются соответствующие хлорангидриды<sup>1</sup> с выходом 80—90%. Этим же путем могут быть получены хлорангидриды акриловой<sup>2</sup> (выход 70%) и пропионовой<sup>3</sup> (выход 80%) кислот.

<sup>1</sup> H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 60, 1325 (1938).

<sup>2</sup> G. H. Stempel и др., J. Am. Chem. Soc., 72, 2299 (1950).

<sup>3</sup> J. Forrester и др., J. Chem. Soc., 1946, 454.

**Бензолсульфокислоты ангидрид<sup>1</sup> ( $C_6H_5SO_2$ )<sub>2</sub>O.** Мол. в. 298,33; т. пл. 90°. Применяется в синтезах сульфонов по Фриделю—Крафтсу и для получения бензолсульфонатов фенолов<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> L. Field, J. Am. Chem. Soc., 74, 394 (1952).

**Бензолсульфокислоты хлорангидрид (бензолсульфохлорид).** Мол. в. 176,62; т. пл. 14,4°; т. кип. 251,5° (760 мм), 120° (10 мм); уд. в. 1,38. Очищается перегонкой в вакууме. Раствор в пиридине или 2,6-лутидине применяется для циклизации 1,4- и 1,5-гликолей<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> D. D. Reynolds, W. O. Kenyon, J. Am. Chem. Soc., 72, 1593 (1950).

**Бис-(трифенилфосфин)дикарбонилникель  $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(CO)_2$ .** Это комплексное соединение катализирует тримеризацию ацетиленов в ароматические соединения<sup>1</sup> и активизирует димеризацию бутадиена в присутствии ацетилена в циклооктадиен-1,5<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> W. Reppe, W. J. Schweckendiek, Ann., 560, 104 (1948).

<sup>2</sup> H. W. B. Reed, J. Chem. Soc., 1954, 1931.

**Бор трехфтористый<sup>1</sup>.** Т. кип. —101°. Хранят в баллонах, откуда его можно непосредственно пропускать в реакционную смесь. Трехфтористый бор или его комплекс с уксусной кислотой применяются в качестве катализатора для ацилирования кетонов с образованием β-дикетонов<sup>2</sup>.

Твердое комплексное соединение с уксусной кислотой гигроскопично и может быть получено насыщением трехфтористым бором раствора уксусной кислоты в хлористом этилене. Осадок отфильтровывают и промывают растворителем; жидкий диацетатный комплекс остается в растворе.

<sup>1</sup> D. Kästner, I. E. Jones, Newer Methods of Preparative Organic Chemistry, Interscience, 1948, p. 249.

<sup>2</sup> R. M. Manayik и др., J. Am. Chem. Soc., 75, 5030 (1953).

**Бор трехфтористый эфират  $BF_3 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ .** Т. кип. 126°. Промышленный препарат быстро окисляется и темнеет на

воздухе. При перегонке получается прозрачный как вода продукт. Применяется как катализатор в реакциях ацилирования (стр. 237) и алкилирования (стр. 243).

Эфират трехфтористого бора является также катализатором реакции дегидрирования<sup>1</sup>, при конденсации кетонов с этандитиолом<sup>2</sup> и с тиолами<sup>3</sup>, а также при присоединении уксусного ангидрида к хинону по Тиле<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> H. Heymann, L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 73, 5252 (1951); H. L. Herzog, C. P. Payne, E. B. Hershberg, J. Am. Chem. Soc., 76, 930 (1954).

<sup>2</sup> L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 76, 1945 (1954).

<sup>3</sup> A. Schöberl, G. Wiehler, Angew. Chem., 66, 273 (1954).

<sup>4</sup> L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 70, 3165 (1948).

**N-Бромацетамид<sup>1</sup>  $CH_3CONHBr$ .** Мол. в. 137,98; т. пл. 102—105°. Применяется при окислении вторичных спиртов<sup>2</sup> и частичном окислении некоторых соединений<sup>3</sup>. Может служить источником  $NOBr^4$ .

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Издательство, 1953, стр. 89.

<sup>2</sup> B. A. Koechlin, T. H. Kritchevsky, T. F. Gallagher, J. Biol. Chem., 184, 393 (1950).

<sup>3</sup> E. P. Oliveto, H. L. Herzog, E. B. Hershberg, J. Am. Chem. Soc., 75, 1505 (1953).

<sup>4</sup> H. Reich, T. Reichstein, Helv. Chim. Acta, 26, 562 (1943); G. H. Ott, T. Reichstein, там же, 26, 1799 (1943).

**n-Бромбензилхлорформат, см. n-Бромкарбобензоксихлорид.**

**Бромдиоксанный комплекс  $C_4H_8O_2 \cdot Br_2$ .** Мол. в. 247,94; т. пл. 64°. Получается смешением эквимолекулярных количеств компонентов и охлаждением смеси; оранжево-желтое вещество или его раствор в избытке диоксана применяется при бромировании легко изменяющихся соединений, например анилина в n-броманилин<sup>1</sup> (выход 68%).

<sup>1</sup> G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., 75, 3596 (1953).

**n-Бромкарбобензоксихлорид  $n-BrC_6H_4CH_2OCOSi$ .** Мол. в. 249,50. Этот устойчивый реагент образует производные аминокислот и пептидов более высокоплавкие и лучше кристаллизующиеся, чем карбобензоксипроизводные<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> D. M. Channing, P. B. Turner, G. T. Young, Nature, 167, 487 (1951).

**N-Бромсукцинимид<sup>1</sup>.** Мол. в. 178,00; т. пл. 173°. Применяется в водном диоксане как источник  $NOBr$  (стр. 91). Чистый реагент бромует боковую цепь ароматических углеводов; давно приготовленный N-бромсукцинимид бромует их ядро<sup>2</sup>. Загрязнения могут быть удалены высушиванием препарата в вакууме (0,5 мм) над фосфорным ан-

гидридом в течение 8 час. Используется в синтезе кортизона<sup>3</sup> и при избирательном окислении стероидных спиртов<sup>4</sup>. В обращении требует осторожности, способен к взрывам<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> T. D. Waugh, «N-Bromosuccinimide, its Reactions and Uses», Arapahoe Chemicals, Inc., Boulder, Colo., 1951.

<sup>2</sup> N. B. Chapman, J. F. A. Williams, J. Chem. Soc., 1952, 5044.

<sup>3</sup> L. Velluz, Substances Naturelles de Synthèse, 7, 31 (1953).

<sup>4</sup> L. F. Fieser, S. Rajagopalan, J. Am. Chem. Soc., 71, 3935, 3938 (1949); 72, 5530 (1950); 73, 118 (1951).

<sup>5</sup> R. H. Martin, Nature, 168, 32 (1955).

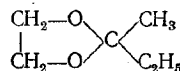
**Бромфенацил бромид**<sup>1</sup>  $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{Br}$ . Мол. в. 277,96; т. пл. 110°. Применяется для идентификации кислот<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 1, Издательство, 1949, стр. 138.

<sup>2</sup> F. Wild, Characterization of Organic Compounds, Cambridge, 1947, p. 146—147.

**Бутадиен**. Мол. в. 54,09; т. кип. —4,4°. Отпускается в баллонах.

**Бутанона этиленкеталь**



Мол. в. 116,16; т. кип. 117°. Получается и применяется в обменном образовании кеталей<sup>1</sup>. Выход из кеталей иногда выше и избирательность больше, чем при прямой реакции с этиленгликолем.

<sup>1</sup> H. J. Dauben, B. Löken, H. J. Ringold, J. Am. Chem. Soc., 76, 1359 (1954); G. Rosenkranz, M. Velasco, F. Sondheimer, там же, 76, 5024 (1954).

**трет-Бутила гидроперекись**<sup>1</sup>  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{OH}$ . Мол. в. 90,12; т. пл. 4°; т. кип. 12,5 (20 мм). Медленно разлагается при 95—100°. Гидроксилирует двойные связи даже  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов, в результате чего получаются *цис*-гликоли<sup>2</sup>. Реакция каталитически ускоряется небольшим количеством  $\text{OsO}_4$ . Реагент может быть получен *in situ* из  $\text{H}_2\text{O}_2$  и трет-бутилового спирта.

<sup>1</sup> N. A. Milas, D. M. Surgenor, J. Am. Chem. Soc., 68, 205 (1946).

<sup>2</sup> N. A. Milas и др., J. Am. Chem. Soc., 58, 1302 (1936); 59, 2345 (1937); 61, 1844 (1939).

**трет-Бутилгипохлорит**<sup>1</sup>  $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$ . Мол. в. 108,57; т. кип. 78° (760 мм); уд. в. 0,91. Применяется для окисления спиртов в четыреххлористом углероде или в эфире в присутствии

пиридина, например циклогексанола в циклогексанон, *n*-бутилового спирта в *n*-бутилбутират<sup>2</sup>, в качестве *C*- и *N*-хлорирующего средства<sup>3, 4</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Издательство, 1953, стр. 114.

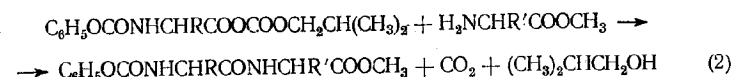
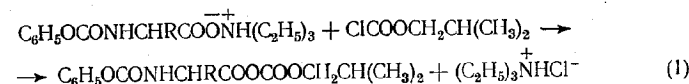
<sup>2</sup> C. A. Grob, H. J. Schmid, Helv. Chim. Acta, 36, 1763 (1953).

<sup>3</sup> D. Ginsburg, J. Am. Chem. Soc., 73, 2723 (1951); 75, 5489 (1953).

<sup>4</sup> H. Zimmer, L. F. Audrieth, J. Am. Chem. Soc., 76, 3856 (1954).

**Бутиловые эфиры хлормуравьиной кислоты (бутилхлорформаты)**. Изобутиловый эфир хлормуравьиной кислоты, мол. в. 136,58; т. кип. 129°; уд. в. 1,05.

*симм*-Бутиловый эфир хлормуравьиной кислоты, т. кип. 116°. Применяются для получения смешанных ангидридов, являющихся промежуточными продуктами в синтезах пептидов<sup>1, 2, 3</sup>. К карбобензоксид- или фталилпроизводному аминокислоты в толуоле или тетрагидрофуране добавляют достаточное количество триэтиламина для образования соли, затем обрабатывают смесь при 0° бутиловым эфиром хлормуравьиной кислоты (1), добавляют раствор эфира ацилируемой аминокислоты (или эфир пептида) в инертном растворителе и оставляют смесь при комнатной температуре. Сразу же начинается выделение  $\text{CO}_2$  (2).



Бутилхлорформаты<sup>4</sup> применяются чаще низших эфиров в синтезе пептидов со средним или высоким молекулярным весом; в синтезе дипептидов более удобен этилхлорформат.

<sup>1</sup> R. A. Boissonnas и др., Helv. Chim. Acta, 34, 874 (1951); 35, 2229, 2237, (1952).

<sup>2</sup> J. R. Vaughan, Jr. и др., J. Am. Chem. Soc., 73, 3547 (1951); 74, 676, 6137 (1952); 75, 5556 (1953); 76, 2474 (1954).

<sup>3</sup> T. Wieland, H. Bernhard, Ann., 572, 190 (1951).

<sup>4</sup> J. R. Vaughan, Jr., R. L. Osato, J. Am. Chem. Soc., 74, 676 (1952).

**трет-Бутиловый эфир хлоруксусной кислоты**<sup>1</sup>  $\text{ClCH}_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ . Мол. в. 150,61; т. кип. 56° (16 мм). Применяется при глицидно-эфирной конденсации для предупреждения самоконденсации<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 124.

<sup>2</sup> W. S. Johnson и др., J. Am. Chem. Soc., 75, 4995 (1953).

**трет-Бутил хлористый.** Мол. в. 92,57; т. кип. 51°; уд. в. 0,85. Получение: смесь 50 мл трет-бутилового спирта и 250 мл концентрированной соляной кислоты энергично встряхивают в течение 10 мин. в делительной воронке. Отделяют хлористый трет-бутил, сушат его над хлоридом кальция и перегоняют. Выход 45—50 г.

**Водород бромистый, безводный<sup>1</sup>.**

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Издательство, 1949, стр. 109.

**Водорода перекись.** Мол. в. 34,02. Находит самое различное применение.

1) В уксуснокислом<sup>1</sup> или муравьинокислом<sup>2</sup> растворах для транс-гидроксилирования двойных связей или для окисления фенантренинов до дифеновых кислот<sup>3</sup>.

2) В слабощелочных растворах (например, в водно-спиртовом растворе соды) для превращения  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов в окиси<sup>4</sup> (см. стр. 244).

3) В щелочных растворах для замещения альдегидной группы в альдегидофенолах на гидроксильную группу (реакция Дакина); в случае ограниченной растворимости фенола может быть добавлен пиридин<sup>5</sup>.

4) Безводная перекись водорода в трет-бутиловом спирте в присутствии  $\text{OsO}_4$  окисляет олефины в гликоли с 30—60%-ным выходом<sup>6</sup>. Этот же реагент окисляет  $\Delta^{17,20}$ -стероиды в 17 $\alpha$ -ол-20-оны<sup>7</sup>.

5) В эфирном растворе в присутствии  $\text{OsO}_4$  перекись водорода цис-гидроксилирует двойные связи  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов<sup>8</sup>. Гидроксилирование, катализируемое надфосфамовой кислотой, дает транс-гликоли<sup>9</sup>.

6) При действии смеси 30%-ной перекиси водорода и азотной кислоты (уд. в. 1,26) ароматические нитрозосоединения окисляются до нитросоединений<sup>10</sup>.

7) Перекись водорода в присутствии надванадиевой кислоты превращает<sup>11</sup> циклогексан в циклогексанон (выход 43%) и тетралин в  $\alpha$ -тетраол (выход 65%).

8) Небольшие количества сульфата железа каталитически ускоряют образование из  $\text{H}_2\text{O}_2$  радикалов  $\text{OH}$  и  $\text{OONH}_2$ . Реактив Фентона ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ) окисляет  $\alpha$ -оксикислоты<sup>12</sup>, гидроксилирует нитробензол<sup>14</sup> и дегидрирует 3,4-дигидрохинокаллины<sup>15</sup>.

9) Перекись водорода (30%) в дымящей серной кислоте окисляет аминопиридины в нитропиридины<sup>16</sup>.

10) Перекись водорода в ацетоне окисляет тиоэфиры до сульфоксидов  $\text{RSCH}_3 \rightarrow \text{RSOCH}_3$ ; в 50%-ной уксусной кислоте окисление идет до сульфона<sup>17</sup>.

11) Перекись водорода (34 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и  $\text{SeO}_2$  (1,3 г) в трет-бутиловом спирте (диоксане или ацетоне) при 0° окисляют с 51%-ным выходом циклопентадиен в цис- и транс-пентадиолы-1,3.

В настоящее время выпущена в продажу (фирма «Буффалоэлектрокемикал») 90%-ная перекись водорода: т. кип. 140° (разл.); т. зам. —11°, уд. в. 1,393. Это очень чистый препарат, не требующий добавок стабилизаторов. Скорость его разложения за 1 год при 30° составляет 1%, что намного меньше скорости разложения обычного 30%-ного раствора перекиси водорода<sup>19</sup>.

<sup>1</sup> T. P. Hilditch, J. Chem. Soc., 1926, 1828.

<sup>2</sup> D. Swern, G. N. Billen, T. W. Findley, J. T. Scanlan, J. Am. Chem. Soc., 67, 1786 (1945); L. F. Fieser, S. Rajagopalan, там же, 71, 3938 (1949); Синтезы органических препаратов, Сб. 1, Издательство, 1949, стр. 559.

<sup>3</sup> R. P. Linstead, A. L. Walpole, J. Chem. Soc., 1939, 842.

<sup>4</sup> E. P. Kohler, N. K. Richtmeyer, W. F. Hester, J. Am. Chem. Soc., 53, 205 (1931); P. L. A. Plattner и др., Helv. Chim. Acta, 31, 1822 (1948).

<sup>5</sup> G. Barger, J. Chem. Soc., 113, 218 (1918); Синтезы органических препаратов, Сб. 1, Издательство, 1949, стр. 346; там же, Сб. 4, 1953, стр. 341.

<sup>6</sup> N. A. Milas, S. Sussman, J. Am. Chem. Soc., 58, 1302 (1936).

<sup>7</sup> K. Miescher, J. Schmidlin, Helv. Chim. Acta, 33, 1840 (1950).

<sup>8</sup> A. Butenandt, H. Wolz, Ber., 71, 1483 (1938).

<sup>9</sup> M. Mugdan, D. P. Young, J. Chem. Soc., 1949, 2988.

<sup>10</sup> R. Kuhn, W. Van Klaveren, Ber., 71, 779 (1938).

<sup>11</sup> W. Triebs, G. Franke, G. Leichsenring, H. Röder, Ber., 86, 616 (1953).

<sup>12</sup> H. S. H. Fenton, J. Chem. Soc., 65, 899 (1894).

<sup>13</sup> O. Ruff, Ber., 31, 1573 (1898).

<sup>14</sup> H. Loebl, G. Stein, J. Weiss, J. Chem. Soc., 1949, 2074.

<sup>15</sup> K. Pfister, A. P. Sullivan, J. Weijlard, M. Tischler, J. Am. Chem. Soc., 73, 4955 (1951).

<sup>16</sup> A. Kirpal, W. Böhm, Ber., 64, 767 (1931); 65, 680 (1932); R. W. Wiley, J. L. Hartman, J. Am. Chem. Soc., 73, 494; (1951); E. V. Brown, там же, 76, 3167 (1954).

<sup>17</sup> M. Gazdar, S. Smiles, J. Chem. Soc., 93, 1833 (1908); S. Hünig, O. Boes, Ann., 579, 23 (1953).

<sup>18</sup> A. Stoll, A. Lindenmann, E. Jucker, Helv. Chim. Acta, 36, 268 (1953).

<sup>19</sup> E. S. Shanley, F. P. Greenspan, Ind. Eng. Chem., 39, 1536 (1947); W. C. Schumb, там же, 41, 992 (1947).

**Водород фтористый.** Т. кип. 19,4°. Жидкий фтористый водород, содержащий 0,1—0,2% воды, хранят в стальных баллонах. Он является прекрасным растворителем для многих органических веществ, особенно для кислородсодержащих и ароматических соединений. Может служить хорошим дегидратирующим и конденсирующим средством, действуя аналогично концентрированной серной кислоте, но вызывая меньше побочных реакций. Жидкий фтористый водо-

род, подобно хлориду алюминия или фториду брома, катализирует реакции алкилирования и ацилирования; иногда служит активатором для реакций полимеризации, широко применяется в синтезе кетонов типа  $\alpha$ -гидриндона,  $\alpha$ -тетралона и антрона для циклизации соответствующих кислот<sup>1</sup>.

При применении HF в реакциях внутримолекулярной циклизации и межмолекулярного ацилирования иногда образуются продукты иначе ориентированные, чем аналогичные продукты, получающиеся по реакции Фриделя—Крафтса<sup>2</sup>.

Фтористый водород вызывает ожоги кожи и раздражает слизистые оболочки дыхательных путей, поэтому при работе с ним необходимо соблюдать осторожность. Участки тела, на которые попал HF, должны быть немедленно промыты водой и затем смазаны пастой, состоящей из окиси магнезии, воды и глицерина. При соблюдении предосторожностей можно безопасно работать с фтористым водородом. Реакции HF, удовлетворительно протекающие при комнатной температуре, можно проводить в платиновом тигле. С большими количествами HF реакции проводят в открытом медном или полиэтиленовом сосуде. Баллон с фтористым водородом следует хранить в прохладном месте (при 5°), переливание реагента производится через медную соединительную трубку. Сосуд с реакционной смесью тарируют под тягой, баллон переворачивают и переливают нужное количество фтористого водорода (*обязательно пользоваться защитными очками и резиновыми перчатками!*). Вещество обычно быстро растворяется при слабом перемешивании металлическим шпателем, и реакция заканчивается через 10—20 мин., или во всяком случае прежде чем может испариться значительное количество HF. Избыток реагента либо осторожно выпаривают на паровой бане, либо выдувают струей воздуха, или же реакционную смесь выливают в смесь воды с небольшим количеством льда; продукт быстро фильтруют с отсасыванием или экстрагируют эфиром (или бензолом) и быстро промывают раствором соды. При необходимости нагревания до высоких температур (~100°) пользуются сварным стальным автоклавом, снабженным холодильником из нержавеющей стали со стеклянной рубашкой. Холодильник соединен с манометром из нержавеющей стали и стальным приемником, в который в конце реакции можно отогнать избыток реагента<sup>3</sup>.

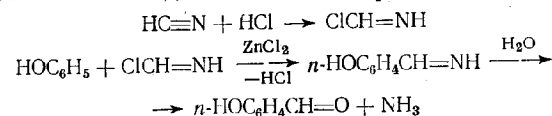
<sup>1</sup> К. Вихерт, Новые методы препаративной органической химии, Издательство, 1950, стр. 32.

<sup>2</sup> J. H. Simons, Ind. Eng. Chem., 32, 178 (1940).

<sup>3</sup> L. F. Fieser, E. B. Herishberg, J. Am. Chem. Soc., 61, 1272 (1939); 62, 49 (1940).

**Водород хлористый, 3%-ный раствор, в метиловом спирте.** Готовится добавлением 5 мл хлористого ацетила к 100 мл метилового спирта.

**Водород цианистый (синильная кислота).** Мол. в. 27,03. Очень ядовит, но при хорошей тяге и соблюдении предосторожностей можно получать без особой опасности до 0,5 кг реагента<sup>1, 2</sup>. Безводный цианистый водород применяется в синтезах оксисальдегидов по Гаттерману:



Для этого обрабатывают раствор фенола в абсолютном эфире безводным цианистым водородом, хлоридом цинка и сухим хлористым водородом; образующийся имин выделяется в виде хлоргидрата и гидролизуют разбавленной кислотой. Некоторые фенолы и их эфиры реагируют с трудом; реакция облегчается заменой хлорида цинка более активным хлоридом алюминия. Адамс<sup>3</sup> изменил синтез Гаттермана, исключив применение безводного цианистого водорода. По этому способу пропускают хлористый водород в смесь фенола с цианидом цинка в эфире; при этом HCN и катализатор образуются во время реакции.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 1, Издательство, 1949, стр. 504.

<sup>2</sup> K. H. Slotta, Ber., 67, 1028 (1934).

<sup>3</sup> R. Adams и др., J. Am. Chem. Soc., 45, 2373 (1923); 46, 1518 (1924).

**Гексаметиленetetрамин (уротропин) (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>.** Мол. в. 140,19.

Применяется в реакциях Соммеле, Даффа и Делепина.

В реакции Соммеле<sup>1</sup> гексаметиленetetрамин взаимодействует с соединениями типа AgCH<sub>2</sub>Cl с образованием соли AgCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, гидролизуемой теплой разбавленной соляной кислотой в альдегид AgCHO, формальдегид, метиламин и аммиак.

Примеры: синтезы  $\alpha$ -нафталальдегида<sup>2</sup>, сиреневого альдегида<sup>3</sup>, 3-тенилальдегида<sup>4</sup>, диальдсгидов<sup>5</sup>.

В реакции Даффа<sup>6</sup> (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub> образует с фенолами Шиффовы основания, гидролизующиеся в *o*-оксисальдегиды  $o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH-}o \rightarrow o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CHO} + \text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH-}o$

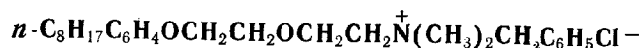
Эта реакция применяется в синтезах аурантиоглиокладина (2,3-диметокси-5,6-диметил-1,4-бензохинон)<sup>7</sup>.

Реакция Делепина<sup>8, 9</sup> заключается в разложении уротропиновых солей галоидных арилов бензильного или фено-

ацильного типа спиртовым раствором хлористого водорода на холоду с образованием первичных аминов  $\text{ArCH}_2\text{NH}_2$  или  $\text{ArCOCH}_2\text{NH}_2$ .

- <sup>1</sup> M. Sommelet, Compt. rend., 157, 852 (1913).
- <sup>2</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Издательство, 1953, стр. 346.
- <sup>3</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Издательство, 1953, стр. 441.
- <sup>4</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 5, Издательство, 1954, стр. 66.
- <sup>5</sup> J. H. Wood и др., J. Am. Chem. Soc., 72, 2992 (1950).
- <sup>6</sup> J. C. Duff, J. Chem. Soc., 1941, 547.
- <sup>7</sup> W. Baker, J. F. W. McOmie, D. Miles, J. Chem. Soc., 1953, 820.
- <sup>8</sup> M. Delépine, Compt. rend., 120, 501 (1895); L. M. Long и H. D. Troutman, J. Am. Chem. Soc., 71, 2473 (1949).

#### Гиамин «1622»



Препарат обладает бактерицидным и дезодорирующим действием. Выпущен в продажу в виде 10%-ного водного раствора; этот раствор, разбавленный водой (1:100), разбрызгивается в лабораториях для уничтожения запаха; не токсичен, но раздражает дыхательные пути. Более концентрированные растворы (до 0,1%) применяются для уничтожения запаха меркаптанов, а 5%-ный раствор — для уничтожения разлитого меркаптана.

**Гидразид N,N-диметилглицина, хлоргидрат, реактив Д.**  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CONHNH}_2 \cdot \text{HCl}$ . Мол. в. 153,62; т. пл. 181°. Получается и применяется как реактив Жирара; очищается легче, чем реактивы Жирара Т и П<sup>1</sup> (см. стр. 368).

<sup>1</sup> M. Viscontini, J. Meier, Helv. Chim. Acta, 33, 1773 (1950).

**Гидразин<sup>1</sup>**. Мол. в. 32,05; т. кип. 113,5°; уд. в. 1,01. Получение безводного реагента см<sup>2</sup>. В присутствии никеля Ренея при нагревании на водяной бане восстанавливает арилнитро-соединения в амины, не затрагивая карбонильных групп<sup>3</sup>. Применяется при восстановлении карбонильных соединений по Вольфу—Кижнеру и Хуанг-Минлону<sup>4</sup> и в синтезах многочисленных гидразидов карбоновых кислот<sup>5</sup>.

- <sup>1</sup> C. C. Clark, «Hydrazine», Mathieson Chem. Corp. (1953).
- <sup>2</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 271.
- <sup>3</sup> D. Balcom, A. Furst, J. Am. Chem. Soc., 75, 4334 (1953).
- <sup>4</sup> Huang-Minlon, J. Am. Chem. Soc., 68, 2487 (1946).
- <sup>5</sup> H. L. Yale и др., J. Am. Chem. Soc., 75, 1933 (1953).

**Гипохлорит, раствор.** Получается из хлора и щелочи или из гипохлорита кальция<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 1, Издательство, 1949, стр. 158.

**Гиппуровая кислота**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{COOH}$ . Мол. в. 179,17; т. пл. 188°. Конденсируется с альдегидами в присутствии

уксусного ангидрида и ацетата натрия с образованием азлактонов<sup>1</sup>. Эта реакция, применявшаяся ранее только к ароматическим альдегидам, оказалась применимой к алифатическим альдегидам в среде тетрагидрофурана при замене ацетата натрия на ацетат свинца<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Г. Е. Картер, Органические реакции, Сб. 3, 1951, стр. 190.

<sup>2</sup> E. Baltazzi, R. Robinson, Chem. Ind., 1954, 191.

**Глиоксаль бисульфитное производное<sup>1</sup>**  $\text{CHOCCHO} \cdot 2\text{NaHSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 106.

**Диазометан<sup>1, 2</sup>**. Мол. в. 42,04. Может быть получен<sup>3</sup> из N-метил-N-нитрозо-N'-нитрогуанидина  $\text{CH}_3\text{N}(\text{NO})\text{C}(=\text{NH})\text{NHNO}_2$  (т. пл. 118°), для чего к смеси 100 мл эфира и 30 мл 40%-ного раствора гидрата окиси калия, охлажденной до 0° в перегонной колбе, добавляют отдельными порциями при 2—3-минутном встряхивании 10 г кристаллического реагента и отгоняют из смеси диазометан (желтая жидкость). Диазометан получается также из нитрозометилуретана, нитрозометилмочевины, смеси гидразина с хлороформом и легко доступного кристаллического толуолсульфонилметилнитрозамида<sup>4</sup>  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{NO})\text{CH}_3$ , устойчивого при 25° и не действующего на кожу. Диазометан находит очень широкое применение в органическом синтезе, в частности в реакциях расширения цикла, например при превращении циклогексанона в циклогептанон<sup>5, 6</sup>.

**Определение диазометана.** Содержание диазометана в эфирном растворе можно определить медленным добавлением разбавленной аликвотной части раствора к охлажденному отмеренному избыточному количеству 0,2 н. раствора бензойной кислоты в абсолютном эфире. Разбавляют раствор водой и не вошедшую в реакцию бензойную кислоту оттитровывают 0,1 н. раствором NaOH.

- <sup>1</sup> Б. Эйстерт, Новые методы препаративной органической химии, Издательство, 1950, стр. 91.
- <sup>2</sup> F. G. Arndt, Diazomethane for Determination of Activ Hydrogen, Org. Anal., 1, 197 (1953).
- <sup>3</sup> A. F. MacKay, G. F. Wright, J. Am. Chem. Soc., 69, 3028 (1947).
- <sup>4</sup> Th. J. de Boer, H. J. Backer, Rec. trav. chim., 33, 229 (1954); Синтезы органических препаратов, Сб. 6, Издательство, 1956, стр. 66.
- <sup>5</sup> E. P. Kohler, M. Tishler, H. Potter, H. T. Thompson, J. Am. Chem. Soc., 61, 1059 (1939).
- <sup>6</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 6, Издательство, 1956, стр. 97.

**Диазония фторбораты**  $\text{ArN}_2\text{BF}_4$ . Получаются диазотированием ароматических аминов в присутствии фторборной кислоты.

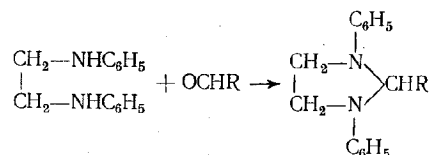


При разложении фторборатов получают фтористые арилы (реакция Шиманна)<sup>1</sup>, при обработке этиловым спиртом и цинком они дезаминируются<sup>2</sup> в соответствующие ароматические соединения.

<sup>1</sup> А. Роэ, Органические реакции, Сб. 5, Издательство, 1951, стр. 155.

<sup>2</sup> А. Роэ, J. R. Graham, J. Am. Chem. Soc., 74, 6297 (1952).

**1,2-Дианилиноэтан.** Мол. в. 212,29; т. пл. 67,5°. Применяется как специфический реактив на альдегиды<sup>1</sup>



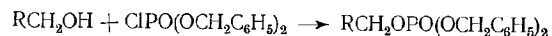
<sup>1</sup> Н. W. Wanzlick, W. Löchel, Ber., 86, 1463 (1953).

**Диалкиловые перекиси RCOO—OCOR.** Получение<sup>1</sup>: 1)  $\text{RCOCl} + \text{Na}_2\text{O}_2$ ; 2)  $\text{RCOCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ . Используются для алкилирования хинонов<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> L. F. Fieser, M. T. Leffler и др., J. Am. Chem. Soc., 70, 3178 (1948); 70, 3174—3215 (1948).

<sup>2</sup> L. F. Fieser, M. T. Leffler и др., J. Am. Chem. Soc., 70, 3174—3215 (1948).

**Дибензилхлорфосфат<sup>1</sup>  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O})_2\text{POCl}$ .** Мол. в. 296,68. Вязкая жидкость, получаемая хлорированием dibenzилфосфита<sup>2</sup> безводным N-хлорсукцинимидом<sup>3</sup>. Реактив находит применение в фосфорилировании нуклеозидов<sup>4</sup>. Реагирует со свободными первичными или вторичными гидроксильными группами с образованием dibenzилфосфата:



При удалении бензильных групп гидрированием или кипячением с тиоцианатом калия в ацетонитриле получают фосфатные эфиры  $\text{RCH}_2\text{OPO}(\text{OH})_2$ ; при реакции с хлоридом лития<sup>5</sup> удаляется только одна бензильная группа и получается  $\text{RCH}_2\text{OPO}(\text{OH})\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .

<sup>1</sup> J. Chem. Soc., 1952, 5122.

<sup>2</sup> O. M. Friedman, D. L. Klass, A. M. Seligman, J. Am. Chem. Soc., 76, 916 (1954).

<sup>3</sup> G. W. Kenner, A. R. Todd, F. J. Weymouth, J. Chem. Soc., 1952, 3675; R. H. Hall, H. G. Khorana, J. Am. Chem. Soc., 76, 5056 (1954).

<sup>4</sup> A. R. Todd, The Pedler Lecture, J. Chem. Soc., 1946, 647; G. W. Kenner, Fortsch. Chemie Org. Naturstoffe, 8, 96 (1951).

<sup>5</sup> V. M. Clark, A. R. Todd, J. Chem. Soc., 1950, 2030; S. M. H. Christie и др., там же, 1953, 2947.

**Ди-трет-бутиловый эфир малоновой кислоты  $\text{CH}_2[\text{COOC}(\text{CH}_3)_3]_2$ .** Мол. в. 216,27; т. кип. 112—115° (31 мм); т. пл. —6°. Получение см.<sup>1</sup>

Ацильные производные применяются в синтезах кетон<sup>1</sup> по схеме:



Реакция проводится в кипящем толуоле или в уксусной кислоте в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора.

<sup>1</sup> G. S. Fonken, W. S. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 74, 831 (1952).

**Ди-трет-бутиловый эфир янтарной кислоты<sup>1</sup>  $[\text{CH}_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3]_2$ .** Мол. в. 230,30; т. кип. 106° (7 мм). Не образует продуктов самоконденсации и потому применяется в реакции конденсации по Штробе<sup>2</sup>.

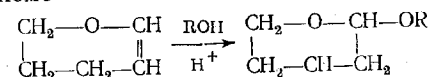
<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 6, Издательство, 1956, стр. 21.

<sup>2</sup> У. С. Джонсон, Г. Х. Доб, Органические реакции, Сб. 6, Издательство, 1953, стр. 1.

**2,6-Ди-трет-бутилпиридин<sup>1</sup>,  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}$ .** Мол. в. 191,31;  $\text{pK}_a = 3,58$ . Присоединяет хлористый водород, но не присоединяет иодистого метила и трехфтористого бора.

<sup>1</sup> Н. С. Brown, B. Kanner, J. Am. Chem. Soc., 75, 3865 (1953).

**Дигидропиран<sup>1</sup>.** Мол. в. 84,11; т. кип. 85°. Применяется для защиты функциональных групп первичных и вторичных спиртов и фенолов, с которыми реагирует<sup>2</sup> в присутствии кислоты по схеме



Получающиеся эфиры устойчивы к щелочам, уксусному ангидриду в пиридине, реактивам Гриньяра и алюмогидриду лития, но легко расщепляются кислотами; кипячение с уксусной кислотой дает соответствующий ацетат<sup>3</sup>. Применяется также для защиты карбоксильной<sup>4</sup> и сульфгидрильной групп<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 176.

<sup>2</sup> R. Paul, Bull. Soc. Chim., [5], 1, 973 (1934); G. F. Woods, D. N. Kramer, J. Am. Chem. Soc., 69, 2246 (1947); W. E. Parham, E. L. Anderson, там же, 70, 4187 (1948); A. C. Ott, M. F. Murray, R. L. Pederson, там же, 74, 1239 (1952); R. G. Jones, M. J. Mann, там же, 75, 4048 (1953).

<sup>3</sup> W. G. Dauben, H. L. Bradlow, J. Am. Chem. Soc., 74, 559 (1952).

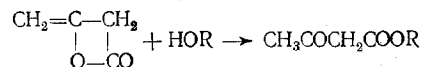
<sup>4</sup> R. E. Bowman, W. D. Fordham, J. Chem. Soc., 1952, 3945.

<sup>5</sup> W. E. Parham, D. M. De Laitsch, J. Am. Chem. Soc., 76, 4962 (1954).

**Диенофилы.** (Реактивы Дильса-Альдера). Обзор наиболее часто применяемых диенофилов см<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> L. Velluz, *Substances Naturelles de Synthèse*, 5, 141—152 (1953).

**Дикетен.** Мол. в. 84,07; т. кип. 67° (90 мм); т. пл. —8°. Получается из кетена<sup>1, 2</sup>. Реагирует со спиртами с образованием ацетоуксусных эфиров<sup>3</sup>:



С ароматическими аминами образует анилиды ацетоуксусной кислоты<sup>4</sup>  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CONHAr}$ .

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 180.

<sup>2</sup> J. R. Johnson, V. T. Shiner, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1350 (1953).

<sup>3</sup> W. Kimmel, A. C. Core, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1992 (1943).

<sup>4</sup> C. E. Kaslow, N. B. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 644 (1946).

**Димедон**, см. 5,5-Диметилциклогександион-1,3.

**Диметиланилин.** Мол. в. 121,18; т. кип. 193°; уд. в. 0,96;  $pK_b$  9,62.

Обычно содержит примесь монометиланилина, который можно отделить обработкой диметиланилина небольшим количеством уксусного ангидрида и последующей перегонкой смеси, причем монометиланилин превращается в менее летучее ацетильное производное, а образующаяся уксусная кислота связывается в виде соли. Повышение температуры при добавлении ангидрида свидетельствует о присутствии вторичного (или первичного) амина; при добавлении уксусного ангидрида к чистому диметиланилину температура понижается. После ацилирования третичный амин можно экстрагировать разбавленной минеральной кислотой. Применяется при ацилировании 5 $\alpha$ -оксистероидов хлористым ацетилем, причем 5 $\beta$ -оксигруппа не реагирует<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Pl. A. Plattner, Th. Petrzilka, W. Lang, *Helv. Chim. Acta*, 27, 513 (1944); P. Bladon и др., *J. Chem. Soc.*, 1952, 4883.

**2,3-Диметилбутадие-1,3.** Мол. в. 82,14; т. кип. 70°. Получается медленной перегонкой пинакона в присутствии небольшого количества бромистоводородной кислоты или быстрой перегонкой безводного пинакона<sup>1</sup> над  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 450—470°. Имеется описание соответствующего прибора<sup>2</sup>. Приводим здесь лишь некоторые детали конструкции реакционной печи. Она представляет собой стальную трубу длиной 90 см, диаметром 3,8 см, изолированную асбестовой бумагой, поверх которой наматывается нагреватель из нихромовой проволоки (при использовании нихромовой проволоки

калибра 18В или S требуется намотать 15 м проволоки). Трубу покрывают слоем теплоизоляции и монтируют на деревянной раме. Внутрь загружают окись алюминия. Температуру вдоль печи измеряют термометром или термопарой. Для более общего употребления печь снабжают другой обмоткой, что дает возможность работать при более низкой температуре.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 187.

<sup>2</sup> L. Fieser, M. Fieser, *Organic Chemistry; Textbook for Organic Chemistry*.

**Диметилсульфат.** Применяется для исчерпывающего метилирования сахаров. Частично метилированный сахар растворяется в абсолютном эфире<sup>1</sup>. К раствору приливают разбавленный эфиром диметилсульфат и вносят натриевую проволоку; реакция заканчивается через 1 час. По методике Хеворта метилирование проводят в щелочной среде, причем для достижения полного метилирования требуется повторное добавление реагентов.

<sup>1</sup> H. Bredereck и др., *Ber.*, 87, 35, 38 (1954).

**Диметилформамид  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ .** Мол. в. 73,10; т. кип. 153° (см. также стр. 324). Формилирует N,N-диметиланилин<sup>1</sup> и производные тиофена<sup>2</sup>. Реагирует с хлорангидридами или ангидридами кислот с образованием N,N-диметиламинов, причем избыток реагента используется как растворитель<sup>3</sup>. Применяется также как растворитель для углеводов<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 5, Издательство, 1954, стр. 22.

<sup>2</sup> E. Campaigne, W. L. Archer, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 989 (1953).

<sup>3</sup> G. M. Coppinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1372 (1954).

<sup>4</sup> R. Kuhn, F. Haber, *Ber.*, 86, 722 (1953).

**5,5-Диметилциклогександион-1,3 (димедон<sup>1</sup>).** Мол. в. 140,18; т. пл. 149°. Применяется для идентификации и выделения альдегидов<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Издательство, 1949, стр. 220.

<sup>2</sup> E. C. Horning, M. G. Horning, *J. Org. Chem.*, 11, 95 (1946).

**Диметоксиэтан  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ .** Мол. в. 90,12; т. кип. 85°, уд. в. 0,86. Смешивается с водой. Лучший растворитель при реакциях щелочных металлов с ароматическими углеводородами<sup>1</sup> и для получения взвесей едкого кали при конденсациях по Михаэлю, а также для цианэтилирования и присоединения ацетилена к кетонам.

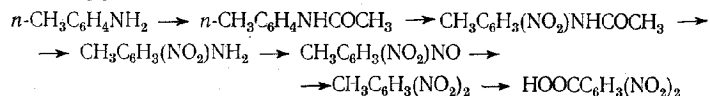
<sup>1</sup> N. D. Scott, J. F. Walker, V. L. Hansley, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 2442 (1936); A. L. Wilds, N. A. Nelson, там же, 75, 5360, замечание 22 (1953).

**2,4-Динитробензальдегид**<sup>1</sup>. Мол. в. 196,12, т. пл. 70°. Применяется для получения оснований Шиффа при идентификации аминов<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Издательство, 1949, стр. 224.

<sup>2</sup> F. Wild, Characterization of Organic Compounds, Cambridge, 1947, p. 229.

**3,4-Динитробензойная кислота**. Мол. в. 212,12; т. пл. 166°. Синтезируется по схеме<sup>1</sup>:



Восстанавливается сахарами и аскорбиновой кислотой в краситель и потому может быть использована для микроопределения сахаров в гидролизатах полисахаридов после их разделения хроматографированием на бумаге.

<sup>1</sup> E. Bogel, H. Deuel, Helv. Chim. Acta, 36, 801 (1953).

**3,5-Динитробензойной кислоты хлорангидрид**. Мол. в. 230,57; т. пл. 68°.

**2,4-Динитробензолсульфенилхлорид**  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SCI}$ . Мол. в. 234,62; т. пл. 96°. Получение<sup>1</sup>. Применение<sup>2</sup>. Присоединение к олефинам<sup>3</sup>. Реакции с аминами<sup>4</sup>. Реакции с ароматическими соединениями по Фриделю—Крафту<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> N. Kharasch и др., J. Am. Chem. Soc., 69, 1612 (1947); 71, 2724 (1949).

<sup>2</sup> N. Kharasch, S. J. Potempa, H. L. Wehrmeister, Chem. Rev., 39, 269 (1946).

<sup>3</sup> N. Kharasch и др., J. Am. Chem. Soc., 71, 2724 (1949); D. Gram, там же, 71, 3887 (1949).

<sup>4</sup> J. H. Billman и др., J. Am. Chem. Soc., 63, 1920 (1941).

<sup>5</sup> C. M. Buess, N. Kharasch, J. Am. Chem. Soc., 72, 3529 (1950).

**2,4-Динитрофенилгидразин**. Мол. в. 198,14. Применяется для идентификации карбонильных соединений (стр. 110). Реагент готовят одним из следующих способов: а) растворяют 1 мМ реагента и 6—8 микрокапель концентрированной соляной кислоты в 10 мл 95%-ного этилового спирта; б) растворяют 1 мМ реагента в 30 мл 95%-ного спирта, добавляют исследуемое вещество и затем 6—8 капель концентрированной соляной кислоты; в) растворяют<sup>1</sup> при нагревании 5 г реагента в 60 мл 85%-ной фосфорной кислоты, добавляют 39,5 мл 95%-ного спирта, фильтруют; полученный 0,25 М раствор устойчив в течение неограниченного времени. Рассчитанный объем раствора приливают к спиртовому раствору карбонильного соединения. Хотя подобный раствор меньше разрушает чувствительные соединения, чем

растворы, содержащие минеральную кислоту, иногда и он отщепляет третичную гидроксильную группу<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> G. D. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 73, 5888 (1951).

<sup>2</sup> H. Reich, K. F. Crane, S. J. Sanfilippo, J. Org. Chem., 18, 822 (1953).

**2,4-Динитрофторбензол**<sup>1</sup>  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{F}$ . Мол. в. 186,10; т. кип. 137° (2 мм). Конденсируется с свободными аминогруппами аминокислот и полипептидов<sup>2</sup>, реагирует с оксимом альдозы в растворе бикарбоната с образованием следующей, низшей альдозы, 2,4-динитрофенола и цианистого водорода<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> H. G. Cook, B. C. Saunders, Biochem. J., 41, 558 (1947).

<sup>2</sup> F. Sanger, Biochem. J., 39, 507 (1945); 40, 261 (1946); 45, 563 (1949); R. R. Porter, F. Sanger, там же, 42, 287 (1948).

<sup>3</sup> F. Weygand, R. Löwenfeld, Ber., 83, 559 (1950).

**Диоксан—серный ангидрид**  $\text{OC}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{SO}_3$ . Мол. в. 168,17. Получение: отгоняют в стеклянном приборе серный ангидрид из 60%-ного олеума или сульфана В (γ-форма, стабилизированная ингибитором для предупреждения полимеризации) во взвешенную колбу с дихлорэтаном<sup>1,2</sup>. При сильном охлаждении и перемешивании от добавления эквимолекулярного количества очищенного диоксана выделяется продукт в виде мелких зерен. Вещество более активно, чем комплекс серного ангидрида с пиридином, гидролизуетсся холодной водой; применяется для α-сульфирования альдегидов и кетонов<sup>3</sup> и для сульфирования олефинов<sup>4</sup>; например, при сульфировании стирола в дихлорэтано и последующем гидролизе и нейтрализации получается  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$  (при температуре ниже 5°) или  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHSO}_3\text{Na}$  (при 54,4°)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> F. G. Bordwell, C. S. Rondstedt, J. Am. Chem. Soc., 70, 2429 (1948).

<sup>2</sup> Неорганические синтезы, Сб. 2, Издательство, 1951, стр. 169.

<sup>3</sup> W. E. Truce, C. C. Alfieri, J. Am. Chem. Soc., 72, 2740 (1950).

<sup>4</sup> C. M. Suter, W. E. Truce, J. Am. Chem. Soc., 66, 1105 (1944); R. Sperling, J. Chem. Soc., 1949, 1925; Синтезы органических препаратов, Сб. 6, Издательство, 1956, стр. 57.

**α,α-Дифенилгидразин**<sup>1</sup>  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NNH}_2$ . Мол. в. 184,24; т. пл. 34,5°. Избирательно реагирует с альдегидной группой α-кетоальдегидов с образованием кристаллических гидразонов<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> R. Stahel, Ann., 258, 243 (1890).

<sup>2</sup> G. Henseke, W. Liebenow, Ber., 87, 1068 (1954).

**Дифенилдиазометан**<sup>1</sup>  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CN}_2$ . Мол. в. 194,23. Образует с карбоновыми кислотами бензгидрильные эфиры; защитная группа удаляется гидролизом<sup>2</sup>.

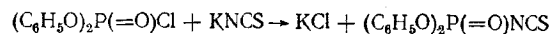
<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 232.

<sup>2</sup> E. Hardegger, Z. El. Hewelhi, F. G. Robinet, Helv. Chim. Acta, 31, 439 (1948).

### Дифениловый эфир изотиоцианата фосфорной кислоты

$(C_6H_5O)_2P(=O)NCS$

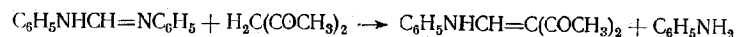
Мол. в. 291,26; т. кип. 210° (0,1 мм); уд. в. 1,29. Получается при взаимодействии дифенилхлорфосфата с тиоцианатом калия в ацетонитриле<sup>1</sup>; при этом быстро осаждается хлорид калия:



Вещество реагирует с триэтиламмониевой солью N-ацилированного пептида, образуя смешанный ангидрид, который разлагается до ацилтиогидантоина, имеющего на карбоксильном конце пептидной цепи замещающую группу идентифицируемой аминокислоты.

<sup>1</sup> G. W. Kenner, H. G. Khorana, R. J. Stedman, J. Chem. Soc., 1953, 673.

**N,N-Дифенилформамидин**<sup>1</sup>  $C_6H_5NCH=NC_6H_5$ . Мол. в. 196,25; т. пл. 141°. Реагирует с ацетилацетоном при 140° по схеме<sup>2</sup>:



Резорцин, реагируя, вероятно, в виде циклогексендиона, конденсируется с N,N'-дифенилформамидином при 180°, образует двойное Шиффово основание 2,4-диоксиизофталевого альдегида<sup>3</sup>, из которого может быть выделен свободный альдегид<sup>1</sup> с выходом 21—24%.

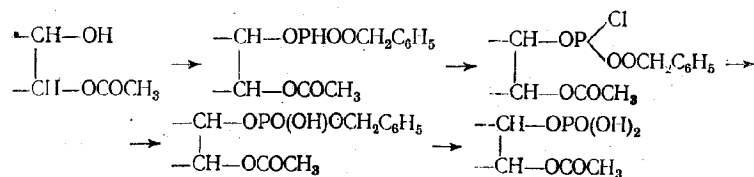
<sup>1</sup> R. Kuhn, H. A. Staab, Ber., 87, 272 (1954).

<sup>2</sup> F. B. Dains, Ber., 35, 2504 (1902).

<sup>3</sup> J. B. Shoemith, J. Haldane, J. Chem. Soc., 1923, 2704.

**Дифенилфосфорной и бензилфосфористой кислоты смешанный**

**ангидрид**<sup>1</sup>  $(C_6H_5O)_2P(=O)-O-P(=O)(OCH_2C_6H_5)_2$ . Мол. в. 404,28. Реагирует со свободными гидроксильными группами производных сахаров в присутствии 2,6-лутидина с образованием бензилфосфитов, хлорируемых N-хлорсукцинимидом; при гидролизе продукта хлорирования получают бензилфосфаты, бензильная группа которых удаляется гидролизом<sup>2</sup>:

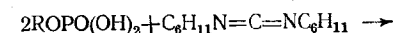


- <sup>1</sup> N. S. Corby, G. W. Kenner, A. R. Todd, J. Chem. Soc., 1952, 3669.  
<sup>2</sup> D. M. Brown, G. D. Fasman, D. I. Magrath, A. R. Todd, J. Chem. Soc., 1954, 1448.

**Дифенилхлорфосфат**<sup>1</sup>  $(C_6H_5O)_2POCl$ . Мол. в. 268,63. Применяется в качестве фосфорилирующего агента.

<sup>1</sup> E. Baer, Biochem. Preparations, 1, 50 (1951).

**Дициклогексилкарбодимид**  $C_6H_{11}N=C=NC_6H_{11}$ . Мол. в. 206,33; т. кип. 155° (11 мм). Получается окислением N,N'-дициклогексилтиомочевинны  $CS(NHC_6H_{11})_2$  окисью ртути<sup>1</sup>. Быстро и почти количественно реагирует в эфире при 25° с моно- и диэфирами фосфорной кислоты, образуя, соответственно, симметричные ди- или тетраэфиры пирофосфорной кислоты с выделением дициклогексилмочевинны<sup>2</sup>:



<sup>1</sup> E. Schmidt, F. Hitzler, E. Lahde, Ber., 71, 1938 (1938).

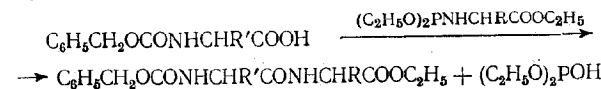
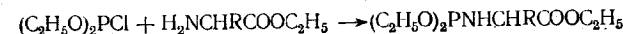
<sup>2</sup> H. G. Khorana, A. R. Todd, J. Chem. Soc., 1953, 2257; H. G. Khorana, J. Am. Chem. Soc., 76, 3517 (1954); C. A. Dekker, H. G. Khorana, там же, 76, 3522 (1954).

**Диэтиленгликоль**  $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ . Мол. в. 106,12; т. кип. 235—255°.

Следует отметить применение диэтиленгликоля для очистки фенантрена и антрацена их азеотропной перегонкой с этим растворителем<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 6, Издательство, 1953, стр. 25.

**Диэтилхлорфосфит**<sup>1</sup>  $(C_2H_5O)_2PCl$ . Мол. в. 156,55; т. кип. 57° (30 мм). Применяется в синтезах пептидов по реакции<sup>2</sup>:



<sup>1</sup> H. G. Cook и др., J. Chem. Soc., 1949, 2921.

<sup>2</sup> G. W. Anderson, J. Blodinger, R. W. Young, A. D. Welcher, J. Am. Chem. Soc., 74, 5304 (1952).

**Железа гидроокись**  $Fe(OH)_2$ . Мол. в. 89,87. Применяется для восстановления ароматических нитросоединений, в частности нитрокарбоновых кислот и нитробензальдегидов<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> L. Claisen и др., Ber., 12, 353, 1946 (1879); E. Bamberger, Ed. Demuth, там же, 34, 1330 (1901).

**Железо хлористое**  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Мол. в. 270,32. Окисляет аминонафтолы в нафтохиноны или хинонимины<sup>1</sup> (см. стр. 262)

<sup>1</sup> M. Gates, J. Am. Chem. Soc., 72, 228 (1950).

**Жирава реактивы** (П — пиридин и Т — триметиламин).

Реактив П:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{Cl}-\text{CH}_2\text{CONHNH}_2$ , мол. в. 187,63.

Реактив Т:  $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{Cl}-\text{CH}_2\text{CONHNH}_2$ , мол. в. 153,64.

**Золотохлористоводородная кислота**  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Мол. в. 394,08. Кристаллическое вещество. Окисляет  $\alpha$ -токоферол в  $\alpha$ -токоферилхинон<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> P. Karrer, A. Geiger, Helv. Chim. Acta, 23, 455 (1940).

**Изопропенилацетат**  $\text{CH}_3\text{COOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ . Мол. в. 100,11; т. кип. 96° (750 мм); уд. в. 0,93. При нагревании в присутствии *n*-толуолсульфокислоты расщепляется на ацетон и кетен, являясь, таким образом, удобным источником получения последнего, в частности для получения енолацетатов<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> H. J. Hagemeyer, D. C. Hull, Ind. Eng. Chem., 41, 2920 (1949).

**Индикаторы рН.** Таблица более чем 100 индикаторов с относящейся к ним литературой<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> L. Velluz, Substances Naturelles de Synthèse, 7, часть III (1953).

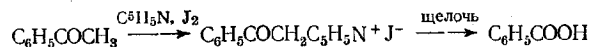
**Иод — ацетат серебра — водная уксусная кислота.** Применяется для *цис*-гидроксилирования двойных связей<sup>1</sup>. (Сравните с ацетилизом *мезо*-стильбендибромида, стр. 220).

<sup>1</sup> D. Ginsburg, J. Am. Chem. Soc., 75, 5746 (1953); L. B. Barkley и др., там же, 76, 5014 (1954).

**Иод бромистый.** Мол. в. 206,83; т. пл. 42°; т. кип. 116°. Мягкое бромлирующее средство, применяемое в синтезах ароматических бромпроизводных. Раствор реагента получается<sup>1</sup> взаимодействием брома и иода в уксусной кислоте при 50°.

<sup>1</sup> W. Miltzer, J. Am. Chem. Soc., 60, 256 (1938).

**Иод — пиридин.** Метилкетоны типов  $\text{ArCOCH}_3$  и  $\text{R}_2\text{CHCOCH}_3$  реагируют с иодом в пиридине, образуя с выходом, иногда превышающим 95%, пиридиний-иодиды<sup>1</sup>, расщепляющиеся щелочами в соответствующие кислоты:

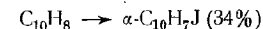
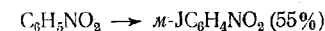
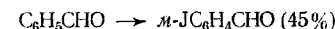


2-Метилхромон, являющийся виниловым аналогом метилкетона, замещается аналогично<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> L. C. King, J. Am. Chem. Soc., 66, 894, 1612 (1944).

<sup>2</sup> J. Schmutz, R. Hirt, H. Lauener, Helv. Chim. Acta, 35, 1168 (1952).

**Иод — сульфат серебра — серная кислота<sup>1</sup>.** Смесь применяется при непосредственном иодировании ароматических соединений, например:



<sup>1</sup> J. R. L. Barker, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1952, 150.

**Иод хлористый.** Мол. в. 162,38, т. пл. 27°; т. кип. 97°. Получается<sup>1</sup> пропусканием хлора в иод; применяется в уксусной кислоте для иодирования *n*-нитроанилина<sup>1</sup>, салициловой кислоты<sup>2</sup>, антралиновой кислоты<sup>3</sup> и циклогексил- $\beta$ -(*m*-оксибензил)-пропионовых кислот<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Издательство, 1949, стр. 198.

<sup>2</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Издательство, 1949, стр. 392.

<sup>3</sup> J. F. McKenna, F. J. Sowa, J. Am. Chem. Soc., 59, 470 (1937).

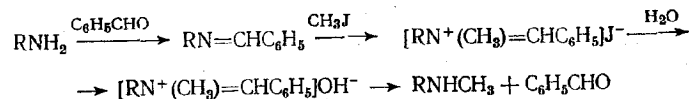
<sup>4</sup> D. Papp, H. F. Ginsberg, I. Lederman, V. DeCamp, J. Am. Chem. Soc., 75, 1107 (1953).

**Иодбензолдихлорид (фенилиоддихлорид)**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}_2$ . Мол. в. 274,92; т. пл. 115—120° (разл.). Присоединяется по месту двойных связей, образуя *цис*-дихлориды<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> D. H. R. Barton, E. Miller, J. Am. Chem. Soc., 72, 370 (1950).

**Иодистые алкилы.** Метил- и этилиодиды быстро разлагаются на свету с выделением иода; долго хранившиеся препараты часто не пригодны для использования. Такие препараты очищают встряхиванием с разбавленными растворами тиосульфата или бисульфита натрия до обесцвечивания, после чего продукт промывают водой, сушат над хлоридом кальция и перегоняют. Бесцветный дистиллят хранят в коричневой склянке в затемненном от солнечного света месте. Для повышения устойчивости вещества можно добавить несколько капель чистой ртути, после чего алкилиодиды можно хранить почти в течение неограниченного времени, причем окраска меняется только в том случае, если подвергнуть вещество длительному облучению солнечным светом. Длительное освещение алкилиодидов, содержащих ртуть, небезопасно: в результате фотохимической реакции образуются заметные количества токсичного метилртутьиодидов. Удаление слабой красной или розовой окраски разлагающегося алкилиодидов достигается также добавлением небольшого количества ртути.

**Иодистый метил.** Мол. в. 141,94. Применение. а) При этерификации карбоновых кислот: растворяют 0,1 М кислоты в метиловом спирте, добавляют 15,5 г иодистого метила и 14 г поташа и перемешивают 14—16 час. б) При монометилировании первичных аминов по методу Декера<sup>1</sup>:



<sup>1</sup> Н. Decker, P. Becker, Ann., 395, 362 (1913).

**Иодистый метил — окись серебра.** Применяется для метилирования сахаров<sup>1</sup>. Раствор сахара в метиловом спирте встряхивают при 25° с иодистым метилом и окисью серебра и повторяют эту операцию четыре раза с 12-часовыми промежутками, отделяя каждый раз соли серебра<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> T. Purdie, J. C. Irvine, J. Chem. Soc., 1903, 1021.

<sup>2</sup> A. S. Anderson, G. K. Barker, J. M. Gulland, M. V. Lock, J. Chem. Soc., 1952, 369.

**Иодная кислота HIO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O.** Мол. в. 227,95; pK<sub>a</sub> 1,6. Растворима в воде. Расщепляет гликоли<sup>1,2</sup> и гидролизует некоторые окиси<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Э. Л. Джексон, Органические реакции, Сб. 2, Издательство, 1950, стр. 362.

<sup>2</sup> Р. Криги, К. О. Эденс, Б. Гредем, Новые методы пре- паративной органической химии, Издательство, 1950.

<sup>3</sup> L. F. Fieser, S. Rajagopalan, J. Am. Chem. Soc., 71, 3938 (1949).

**o-Иодозобензойная кислота o-HOOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>JO.** Мол. в. 264,02. Окисляет меркаптаны до дисульфидов<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> L. Hellerman, F. P. Chinard, P. A. Ramsdell, J. Am. Chem. Soc., 63, 2551 (1941).

**Иодозобензол<sup>1</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>JO.** Мол. в. 220,01. Окисляет сульфиды в водных растворах или суспензиях до сульфонов, восстанавливаясь в иодбензол<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> C. Willgerodt, Ber., 25, 3494 (1892); Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 264.

<sup>2</sup> A. H. Ford-Moore, J. Chem. Soc., 1949, 2126.

**Иодозобензол диацетат (фенилиодозоацетат) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>J(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.** Мол. в. 322,10; т. пл. 158°. Получение солей иодозобензола с уксусной и другими кислотами см.<sup>1,2,3</sup>. Реагирует подобно тетраацетату свинца в реакциях расщепления гликолей, аллильного ацетоксилирования, дегидрирования и присоединения двух ацетоксильных групп к двойным свя-

зям<sup>2</sup>; окисляет ароматические амины в соответствующие азосоединения<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> C. Willgerodt, Ber., 25, 3494 (1892); N. V. Sidgwick, E. D. P. Barkworth, J. Chem. Soc., 1931, 807.

<sup>2</sup> R. Criegee, H. Beucker, Ann., 541, 218 (1939).

<sup>3</sup> K. H. Pausacker, J. Chem. Soc., 1953, 107.

<sup>4</sup> K. H. Pausacker, J. Chem. Soc., 1953, 1989; G. B. Barlin, K. H. Pausacker, N. V. Riggs, там же, 1954, 3122.

**N-Иодсукцинимид<sup>1</sup>.** Мол. в. 224,98; т. пл. 201°. Применяется для иодирования кетонов и альдегидов<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> C. Djerassi, C. T. Lenk, J. Am. Chem. Soc., 75, 3493 (1953).

**Ионообменные смолы.** См. обзор<sup>1</sup>. Большинство из обычно применяемых смол используется в катализируемых кислотами реакциях (амберлиты IR-100 и IR-120, Дауекс 50); для реакций, катализируемых основаниями, пригодны смолы амберлит IR-4B и IR-400. Смолы используются также для разделения смесей некоторых соединений<sup>2</sup>.

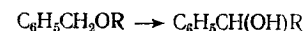
<sup>1</sup> F. Helfferich, Angew. Chem., 66, 241 (1954).

<sup>2</sup> L. Velluz, Substances Naturelles de Synthèse, 6, 114—143 (1953).

**Калий<sup>1</sup>.** Ат. в. 39,10; т. пл. 62,3°. Методы обращения см.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> У. С. Джонсон, Х. Г. Доб, Органические реакции, Сб. 6, Издательство, 1953, стр. 49.

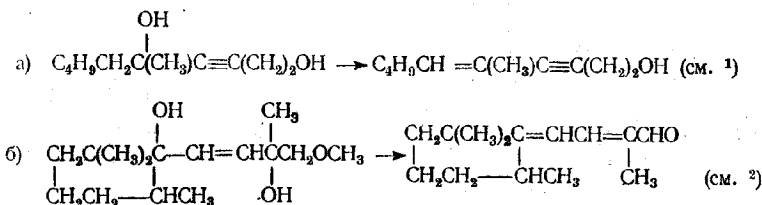
**Калия амид KNH<sub>2</sub>.** Мол. в. 55,13. Применяется в жидком аммиаке для дегидробромирования галоидных алкилов, склонных к изомеризации в присутствии кислых реагентов<sup>1</sup>, и для перегруппировки бензиловых эфиров в карбинолы<sup>2</sup>:



<sup>1</sup> C. R. Hauser, P. S. Skell, R. D. Bright, W. B. Renfrow, J. Am. Chem. Soc., 69, 589 (1947).

<sup>2</sup> C. R. Hauser, S. W. Kantor, J. Am. Chem. Soc., 73, 1437 (1951); A. J. Weinheimer, S. W. Kantor, C. R. Hauser, J. Org. Chem., 18, 801 (1953).

**Калия бисульфат KHSO<sub>4</sub>.** Мол. в. 136,17. Применяется в некоторых случаях избирательной дегидратации:



Служит катализатором при конденсации аллильных спиртов с фенолами<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> C. L. Leese, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., 1950, 2725.

<sup>2</sup> H. H. Inhoffen, H. Siemer, K.-D. Möhle, Ann., 585, 126 (1954).

<sup>3</sup> R. Hirschmann, R. Miller, N. L. Wendler, J. Am. Chem. Soc., 76, 4592 (1954).

**Калия боргидрид** KBH<sub>4</sub>. Мол. в. 97,96.

**Калия трет-бутилат**<sup>1</sup> (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COK. Мол. в. 112,21. Получение см.<sup>1</sup> Применяется в конденсациях эфира глицидной кислоты<sup>2</sup>, реакциях Дикмана<sup>3</sup> и Штоббе<sup>1</sup> и в случаях направленного отщепления НХ от галоидалкилов, причем преимущественно образуются 1-олефины там, где этилат натрия приводит в основном к 2-олефинам<sup>4</sup>. При кипячении со смесью трет-бутилата калия (3 моля) и воды (1 моль) диарилкетоны расщепляются<sup>5</sup> на ArH + Ar'COOH. Наиболее подходящий реагент для дегидробромирования<sup>2</sup> α-бромкарбоновых кислот (в трет-бутиловом спирте) в Δ<sup>2</sup>-алкеновые кислоты<sup>6</sup>. (Едкое кали в метиловом, этиловом или пропиловом спирте дает смеси Δ<sup>2</sup>- и Δ<sup>3</sup>-изомеров).

<sup>1</sup> У. С. Джонсон, Г. Х. Доб, Органические реакции, Сб. 6, Издательство, 1957, стр. 7.

<sup>2</sup> W. S. Johnson, J. S. Belew, L. J. Chinn, R. H. Hunt, J. Am. Chem. Soc., 75, 4995 (1953); Синтезы органических препаратов, Сб. 6, Издательство, 1956, 99.

<sup>3</sup> W. S. Johnson и др., J. Am. Chem. Soc., 75, 2275 (1953).

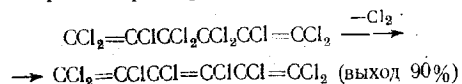
<sup>4</sup> H. C. Brown, I. Moritani, J. Am. Chem. Soc., 75, 4112 (1953).

<sup>5</sup> G. A. Swan, J. Chem. Soc., 1948, 1408; A. W. Schrecker, J. L. Hartwell, J. Am. Chem. Soc., 75, 5924 (1953).

<sup>6</sup> J. Cason, N. L. Allinger, G. Sumrell, J. Org. Chem., 18, 850 (1953).

**Калия гидроокиси**. Мол. в. 56,10; т. пл. 380°. Продажный гранулированный препарат содержит около 85% КОН.

**Калия гидроокиси — ацетон**. Смесью применяется для дехлорирования<sup>1</sup>; раствор вещества в ацетоне обрабатывают гранулированной гидроокисью калия или ее 2 н. спиртовым раствором. Пример:



<sup>1</sup> A. Roedig, G. Voss, E. Kuchinke, Ann., 580, 24 (1953).

**Калия гидросульфид** KSH. Описано получение спиртового раствора KSH и применение его для реакций с бромистыми алкилами при получении алкилмеркаптанов<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> H. Zinner, Ber., 86, 825 (1953).

**Калия нитрозодисульфат**<sup>1</sup> (соль Фреми) NO(SO<sub>3</sub>K)<sub>2</sub>. Мол. в. 268,33. Реагент обладает замечательной способностью окислять фенолы в о-хиноны с хорошими выходами<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> H.-J. Teuber, G. Jellink, Ber., 85, 95 (1952).

<sup>2</sup> H.-J. Teuber, W. Rau, Ber., 86, 1036 (1953); H.-J. Teuber, N. Götz, Ber., 87, 1236 (1954).

**Калия перманганат**. Мол. в. 158,05. В щелочной среде окислительный эквивалент равен 3. Приводим несколько примеров окисления: 1) щелочное окисление циклогексанона в адипиновую кислоту (стр. 124), миндальной кислоты в фенилглиоксиловую кислоту (стр. 236); 2) кислотное окисление миндальной кислоты в бензойную кислоту (стр. 234); 3) при окислении алканов KMnO<sub>4</sub> в сухом ацетоне образуются циклические марганцовистые эфиры, гидролизующиеся в *цис*-гликоли. Например<sup>1</sup>, раствор 90 г (0,226 моля) ацетата Δ<sup>17</sup>-20-дианпрегненол-21-диона-3,11 в 2,9 л ацетона перемешивают при —5° и обрабатывают 108 мл пиперидина и 86,3 г (0,545 моля) перманганата калия. Перемешивают 30 мин., добавляют при температуре ниже 2° раствор 18 мл уксусной кислоты в 225 мл ацетона и оставляют на 4 часа при 0°—2°. Приливают при 2—3° 1,8 л хлороформа, затем 270 мл концентрированной соляной кислоты в 1350 мл воды, 126 г бисульфита натрия в 900 мл воды и извлекают хлороформом. Выкристаллизовывается чистый 21-ацетат прегнандиол-17α,21-триона-3,11,20 с выходом 98,4%; 4) перманганат калия в пиридине может быть использован для количественного определения окислительного эквивалента ненасыщенных соединений, а также при исследовании продуктов разложения органических соединений<sup>2</sup>; 5) в растворах с pH 7 перманганат калия окисляет<sup>3</sup> группу —C≡C— в группу —COCO—; 6) перманганат калия окисляет в нейтральной среде горячую смесь метилциклогексана и воды<sup>4</sup>; 7) в уксуснокислом растворе перманганат калия окисляет олефины в окисные соединения, а также в диолы или α-кетолы<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> H. S. Boyd-Barret, R. Robinson, J. Chem. Soc., 1932, 319; Hs. H. Günthard, S. D. Heinemann, V. Prelog, Helv. Chim. Acta, 36, 1147 (1953).

<sup>2</sup> J. H. C. Smith, H. A. Spoeher, J. Biol. Chem., 86, 87 (1930); J. E. Bucher, J. Am. Chem. Soc., 32, 374 (1910).

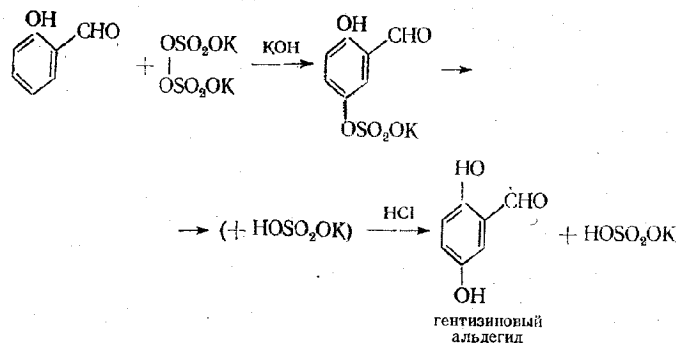
<sup>3</sup> N. A. Khan, M. S. Newman, J. Org. Chem., 17, 1063 (1952).

<sup>4</sup> M. Fieser и др., J. Am. Chem. Soc., 75, 4066 (1953).

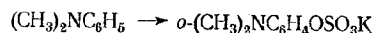
<sup>5</sup> M. Ehrenstein, M. T. Decker, J. Org. Chem., 5, 544 (1940).

**Калия персульфат** K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. (См. также Каро кислота). Мол. в. 270,33. Применяется при окислении фенолов в дифенолы

(реакция Эльбса)<sup>1</sup>, например салицилового альдегида в гентизиновый альдегид<sup>2</sup>:



В водном или водно-ацетоновом растворах щелочей персульфат калия окисляет ариламины в *o*-оксисульфаты, которые затем извлекают *n*-бутиловым спиртом<sup>3</sup>. Например:



<sup>1</sup> K. Elbs, J. prakt. Chem., 48, 179 (1893).

<sup>2</sup> O. Neubauer, L. Flatow, Z. physiol. Chem., 52, 380 (1907).

R. U. Schok, D. L. Tabern, J. Org. Chem., 16, 1772 (1951).

W. Baker, N. C. Brown, J. Chem. Soc., 1948, 2303.

<sup>3</sup> E. Boyland, D. Manson, P. Sims, J. Chem. Soc., 1953, 3623.

**Калия тиацетат**<sup>1</sup>  $\text{CH}_3\text{COSK}$ . Мол. в. 114,21. Образует с эфирами *p*-толуолсульфокислоты (тозилатами) тиацетаты, гидролизующиеся в тиолы<sup>2</sup>:



<sup>1</sup> C. Ulrich, Ann., 109, 272 (1859).

<sup>2</sup> J. H. Chapman, L. N. Owen, J. Chem. Soc., 579 (1950).

**Калия тиоцианат**. Мол. в. 97,18. Реагирует с галогидными алкилами, диалкилсульфатами<sup>1</sup> и тозилатами<sup>2</sup> с образованием тиоцианопроизводных, которые могут быть обессерены никелем Ренея<sup>3</sup>:



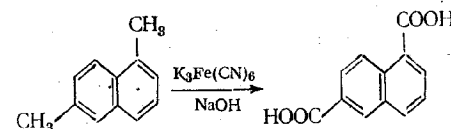
Применяется для превращения окиси циклогексена в циклогексенсульфид.

<sup>1</sup> P. Walden, Ber., 40, 3214 (1907).

<sup>2</sup> R. M. Hann, N. K. Richtmeyer, H. W. Diehl, C. S. Hudson, J. Am. Chem. Soc., 72, 561 (1950).

<sup>3</sup> H. R. Snyder, J. M. Stewart, J. B. Ziegler, J. Am. Chem. Soc., 69, 2672 (1947); Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Издательство, 1953, стр. 561.

**Калия феррицианид**. Мол. в. 329,26. Мягкое окисляющее средство; иногда медленно окисляет боковую цепь, не действуя на ароматическое ядро<sup>1</sup>:



Окисляет *o*-аминофенолы в 3-аминофеноксазоны<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> R. Weissgerber, O. Kruber, Ber., 52, 352 (1919); L. Ruzicka и сотр., Helv. Chim. Acta, 9, 976 (1926); 14, 238 (1931).

<sup>2</sup> A. Butenandt, U. Schiedt, E. Bickert, Ann., 588, 106 (1954).

**Каприловый спирт (октанол-2)**. Предупреждает вспенивание щелочных растворов.

**Карбобензоксихлорид**<sup>1</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OSOSi}$ . Мол. в. 170,59. Жидкость, применяемая для защиты аминогрупп в синтесах пептидов (реактив Бергмана)<sup>2</sup>. См. также *p*-нитро- и *p*-бромкарбобензоксихлориды. Сравнение различных способов защиты  $\alpha$ -аминогрупп и способов их отщепления<sup>3</sup>.

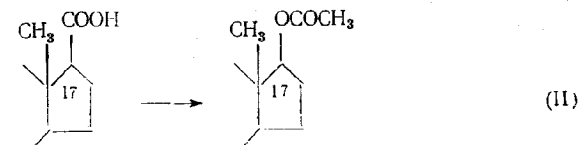
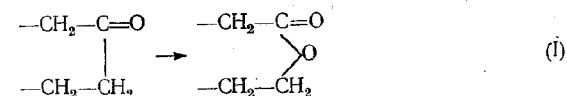
<sup>1</sup> A. C. Farthing, J. Chem. Soc., 1950, 3213.

<sup>2</sup> M. Bergmann, L. Zervas, Ber., 65, 1192 (1932).

<sup>3</sup> R. A. Boissonnas, G. Preitner, Helv. Chim. Acta, 36, 875 (1953).

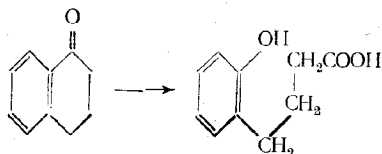
**Каро кислота (моноадсерная кислота)**<sup>1</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_5$ . Получают перемешиванием 10 г тонко измельченного персульфата калия с 7 мл охлажденной на льду концентрированной серной кислоты и добавлением к образующейся однородной массе 40—50 г льда<sup>2</sup>.

Некоторые области применения: 1) при окислении ариламинов в нитрозосоединения<sup>1, 3</sup>, например 3-нитро-4-аминотолуола в 3-нитро-4-нитрозотолуол; 2) при окислении кетонов в лактоны<sup>2, 4</sup> (I) или эфиры<sup>5</sup> (II):





В конденсированных ароматических системах окисление сопровождается расщеплением цикла<sup>6</sup> (III):



Окислительное расщепление кетонов кислотой Каро<sup>1</sup> может быть проведено в лигронне при 50—65°, в растворах, содержащих больше серной кислоты, меньше воды и не содержащих органического растворителя<sup>2</sup>; кипячением кетона<sup>7</sup> со смесью персульфата калия (4 г) и концентрированной серной кислоты (1 мл) в 90%-ной уксусной кислоте (150 мл); кипячением кетона с сухим реактивом Байера и Виллигера<sup>2</sup>. Для приготовления реактива тщательно растирают в ступке 10 г персульфата калия с 6 мл концентрированной серной кислоты, добавляют 30 г сульфата калия и растирают в сухой порошок. Сухой реактив добавляют к холодному раствору кетона в ледяной уксусной кислоте, после чего реакцию проводят при комнатной температуре в течение 7—10 дней.

Аналогично действующий реактив, который также можно применять для окислительного расщепления кетонов, получается осторожным смешением 65 г уксусного ангидрида, 30 г концентрированной серной кислоты и 25 г перекиси водорода<sup>5</sup>. При добавлении этой смеси к 20 г бензофенона, последний почти количественно окисляется в течение нескольких дней при 0° в фенолбензоат.

<sup>1</sup> H. Caro, Z. angew. Chem., 11, 845 (1898).

<sup>2</sup> A. Baeyer, V. Villiger, Ber., 32, 3625 (1899); 33, 858 (1900).

<sup>3</sup> E. Bamberger, R. Hübner, Ber., 36, 3803 (1903); E. Borel, H. Deuel, Helv. Chim. Acta, 36, 805 (1953).

<sup>4</sup> L. Ružicka, M. Stoll, Helv. Chim. Acta, 11, 1159 (1928).

<sup>5</sup> R. Marker и сотр., J. Am. Chem. Soc., 62, 525, 650, 2543, 2621 (1940).

<sup>6</sup> G. Schroeter, Герм. пат. 562827 (1928); С., 1, 127 (1933).

<sup>7</sup> A. Rollet, K. Bratke, Monatsh., 43, 685 (1922).

**Катализатор дегидратации<sup>1</sup>.** Смесь 90 г окиси алюминия, 60 г инфузорной земли и 20 г измельченной пробки смачивают водой и нагревают до красного каления. Применяется при дегидратации циклопентанола в циклопентен, выход 80%.

<sup>1</sup> A. Stoll, A. Lindenmann, E. Jucker, Helv. Chim. Acta, 36, 268 (1953).

**Катализатор декарбоксилирования, см.** Медно-хромитный катализатор.

**Катализатор Линдлара см.** Линдлара катализатор.

**Катализатор Хейнса.** Платина (10%), нанесенная на очищенный уголь<sup>1</sup>. Катализирует окисление первичных спиртов кислородом или воздухом до карбоновых кислот<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> K. Heun, App., 558, 177 (1947).

<sup>2</sup> K. Heun и др., App., 558, 187, 192 (1947); Ber., 86, 110, 833 (1953); 87, 13 (1954).

**Кетен  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ .** Мол. в. 42,04; т. кип. —56°. Применяется для ацилирования аминокислот, протеинов и других нестойких соединений. Получается<sup>1</sup> пиролизом ацетона при пропускании его через псмзу при 650° или в приборе, состоящем из перегонной колбы с нитью накаливания, подвешенной в паровой фазе, и холодильника, обеспечивающего возврат ацетона<sup>2</sup>. Кетен можно конденсировать в ловушке с углекислотой или непосредственно пропускать в реакционную смесь через трубку с пористой стеклянной пластинкой. Другой метод получения кетена заключается в пиролизе уксусного ангидрида при 505° в приборе, позволяющем быстрое выделение кетена<sup>3</sup>. Поскольку амины реагируют с кетеном значительно быстрее, чем вода, можно ацилировать аминокислоты пропусканием кетена в щелочной раствор вещества при комнатной температуре<sup>4</sup>; при ацилировании оптически активных кислот во избежание рацемизации<sup>5</sup> раствор все время должен оставаться щелочным.

Нестойкие, нерастворимые в воде вещества часто можно ацилировать<sup>6</sup> добавлением избыточного количества жидкого кетена к охлажденному раствору или взвеси вещества в органическом растворителе, например в ацетоне. О получении кетена в реакционной смеси см. Изопропилацетат (стр. 368).

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 1, Издатель, 1949, стр. 226.

<sup>2</sup> C. H. Li, Science, 90, 143 (1939).

<sup>3</sup> J. W. Williams, C. D. Hurd, J. Org. Chem., 5, 122 (1940).

<sup>4</sup> G. J. Fisher, A. F. MacLean, A. W. Schnizer, J. Org. Chem., 18, 1055 (1953).

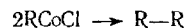
<sup>5</sup> M. Bergmann, F. Stern, Ber., 63, 437 (1930).

<sup>6</sup> R. W. Jackson, W. M. Cahill, J. Biol. Chem., 126, 37 (1938).

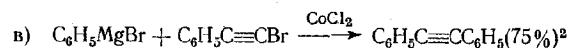
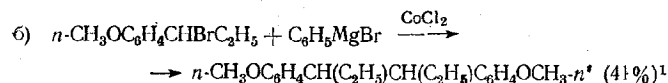
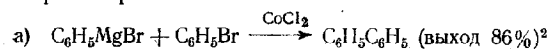
**Клайзена щелочь<sup>1</sup>.** Для приготовления реактива растворяют 35 г едкого кали в 25 мл воды, охлаждают раствор, добавляют 100 мл метилового спирта и вновь охлаждают. Применяется для экстракции из эфира или петролейного эфира нерастворимых в водной щелочи фенолов.

<sup>1</sup> L. Claisen, Ann., 418, 96 (1919).

**Кобальт хлористый**  $\text{CoCl}_2$ . Мол. в. 129,85. Получается обезвоживанием гексагидрата в токе хлористого водорода<sup>1</sup> и высушиванием в вакууме при 100—150°. Наличие каталитических количеств  $\text{CoCl}_2$  при реакциях Гриньяра вызывает образование промежуточного  $\text{RCoCl}$ , способствующего конденсации:



Примеры:



<sup>1</sup> M. S. Kharasch и др., J. Am. Chem. Soc., 63, 2316 (1941); D. H. Hey, Ann. Reports, Chem. Soc., 41, 195 (1944); 45, 160 (1948).

<sup>2</sup> H. K. Black, D. H. S. Horn, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1954, 1704.

**сим-Коллидин (2,4,6-триметилпиридин)**. Мол. в. 121,18; т. кип. 171°. Свежеперегнанный препарат обычно превосходит пиридин в реакциях дегидрогалогенирования. Полезно добавление<sup>1</sup> 3,5-лутидина (4%).

<sup>1</sup> H. N. Inhoffen и др., Ann., 585, 132 (1954).

**Линдлара катализатор**. Так называют палладий, нанесенный на карбонат кальция и частично инактивированный действием ацетата свинца; применяется для избирательного и частичного гидрирования соединений с тройными связями в этиленовые цис-соединения<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> H. Lindlar, Helv. Chim. Acta, 35, 446 (1952).

**Литий алюмогидрид**  $\text{LiAlH}_4$ . Мол. в. 37,95. Обзорная литература см.<sup>1</sup> Растворители — эфир, дибутиловый эфир, тетрагидрофуран не должны содержать перекисей, поэтому непосредственно перед реакцией растворитель должен быть проверен на их присутствие. Образец тетрагидрофурана, перегнанный над алюмогидридом лития и оставленный на 2 года над гидридом кальция, вспыхивал при фильтровании и обработке  $\text{LiAlH}_4$ , что объясняется присутствием в растворителе значительных количеств перекисных соединений.

<sup>1</sup> V. U. Solms, Chimia, 5, 25 (1951).

**Литий амид**  $\text{LiNH}_2$ . Мол. в. 22,96. Применяется в конденсациях эфиров с карбонильными соединениями по альдольному типу<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> C. R. Hauser, W. H. Puterbaugh, J. Am. Chem. Soc., 75, 1068 (1953).

**Литий диэтиламид**  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Применяется при перегруппировке оксидов по Тиффено<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> A. C. Core, B. D. Tiffeneau, J. Am. Chem. Soc., 73, 4158 (1951).

**Литий-N-метиланилин**. Соединения лития (или натрия) с аминами, в частности с N-метиланилином, превращают<sup>1</sup> соединения с сопряженными двойными связями в эфирных растворах в олефины по схеме:



Этим способом бутадиен превращается в бутен-2, нафталин — в 1,4-дигидронафталин, нафталин — в  $\Delta^9$ -окталин (Li и этиламин), выход 52%<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> K. Ziegler и др., Ann., 511, 64 (1934); 528, 101 (1937); 567, 1 (1950).

<sup>2</sup> R. A. Benkeser и др., J. Am. Chem. Soc., 76, 631 (1954).

**Литий хлорид**. Мол. в. 42,40. Применяется для дегидрогалогенирования 4-галоид-3-кетостероидов (выход 60—80%)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> R. P. Holysz, J. Am. Chem. Soc., 75, 4432 (1953).

**Литий — этиловый спирт — жидкий аммиак**. Смесь<sup>1</sup> представляет собой более активную модификацию восстановителя Берча<sup>2</sup> (натрий — этиловый спирт — аммиак). Применяется для восстановления эфиров фенолов и превращает их в  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны, для восстановления кетонов в спирты<sup>3</sup> и гидрирования двойных связей  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов<sup>4</sup>, для восстановления  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> A. L. Wilds, N. A. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 75, 5360 (1953).

<sup>2</sup> A. J. Birch, Quarterly Reviews, 4, 69 (1950); G. W. Watt, Chem. Rev., 46, 317 (1950).

<sup>3</sup> F. Sondheimer и др., J. Am. Chem. Soc., 75, 1282 (1953).

<sup>4</sup> E. Schoenewaldt и др., J. Am. Chem. Soc., 74, 2696 (1952); D. H. R. Barton, B. R. Thomas, J. Chem. Soc., 1953, 1842.

<sup>5</sup> G. E. Arth и др., J. Am. Chem. Soc., 76, 1715 (1954).

**2,6-Лутидиндикарбоновой-3,5 кислоты дигидразид**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{HN}(\text{CONHNH}_2)_2$ . Мол. в. 223,23. Применяется для осаждения прогестерона с выходом, превышающим 95% в виде производного (1:1), из которого прогестерон может быть вытеснен бензальдегидом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> L. Velluz, G. Rousseau, Bull. Soc. chim., 13, 288 (1946).

**Магний.** Ат. в. 24,32 (стр. 306). Применяется при конденсации хлорангидридов кислот с ацетоуксусным эфиром в  $\beta$ -кетоксиэфиры по Клайзену<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> M. Viscontini, N. Merckling, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 2280 (1952).

**Магний бромид, эфират.** Получение: смесь 0,3 г порошка магния, 60 мл абсолютного эфира и 30 мл бензола обрабатывают 2,16 г бромида ртути (II), кипятят 2 часа, фильтруют и применяют немедленно при проведении перегруппировок окисей по Тиффену<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> W. E. Bachmann, J. P. Horwitz, R. J. Varzynski, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3268 (1953).

**Магнийиодметил.** Применяется для расщепления эфиров фенола<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> A. L. Wilds, W. B. McCormack, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 4127 (1948).

**Магния окись MgO.** Мол. в. 40,32. Применяется для связывания хлористого водорода в каталитическом дегидрохлорировании<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> N. Whittaker, *J. Chem. Soc.*, 1951, 1565; 1953, 1646; B. Lythgoe, L. S. Rayner, там же, 1951, 2323.

**Марганца двуокись активная.** Мол. в. 86,93. Свежеприготовленная из перманганата калия и сульфата натрия<sup>1</sup> или из перманганата калия и сульфата марганца<sup>2</sup> двуокись марганца. Применяется для избирательного окисления аллильных спиртов<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> M. Viscontini, C. Ebnöther, P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1834 (1951).

<sup>2</sup> J. Attenburrow и др., *J. Chem. Soc.*, 1952, 1094.

<sup>3</sup> S. Ball, T. W. Goodwin, R. A. Morton, *Biochem. J.*, **42**, 516 (1948).

**Марганца двуокись обычная.** Применяется для окисления первичных спиртов<sup>1</sup> и аминов<sup>2</sup> в соответствующие альдегиды; например *o*-толуидина в толухинон<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> A. N. Wilson, S. A. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4693 (1951).

<sup>2</sup> D. Heyl, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3434 (1948).

<sup>3</sup> T. H. Clark, *Am. Chem. J.*, **14**, 565 (1892).

**Медно-хромитный катализатор<sup>1</sup>.** Применяется в реакциях декарбоксилирования<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> H. Adkins, E. E. Burgoyne, H. J. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2626 (1950).

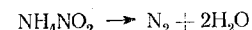
<sup>2</sup> C. R. Kinney, D. P. Langlois, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 2189 (1931); F. Reichstein и др., *Helv. Chim. Acta*, **15**, 1067 (1932).

**Медь аммиакат.** Слабокислый водный раствор хлорида меди (I) и хлорида аммония катализирует при доступе воздуха окислительное превращение ацетиленовых соединений в диацетиленовые<sup>1</sup>, не затрагивая группы  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$  и  $\text{COOR}$ :



<sup>1</sup> K. Bowden и др., *J. Chem. Soc.*, 1947, 1579; J. D. Rose, B. C. L. Weedon, там же, 1949, 782; H. K. Black, B. C. L. Weedon, там же, 1953, 1785; J. P. Riley, там же, 1953, 2193.

**Медь ацетат  $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .** Мол. в. 199,64. В водном растворе уксусной кислоты окисляет с хорошим выходом (50—70%)  $\alpha$ -кетолы в  $\alpha$ -дикетоны<sup>1</sup>. В другом процессе ацетат меди применяется в каталитических количествах и регенерируется в ходе реакции нитратом аммония<sup>2</sup>. Образующийся нитрит аммония разлагается присутствующей в реакционной смеси уксусной кислотой:



<sup>1</sup> P. Ruggli, P. Zeller, *Helv. Chim. Acta*, **28**, 741 (1945); H. Bloch и др., там же, **28**, 1410 (1945); N. R. Campbell и др., *J. Chem. Soc.*, 1950, 2743; A. T. Blomquist и др., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3643 (1952).

<sup>2</sup> M. Weiss, M. Appel, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3666 (1948).

**Медь нитрат (II) — уксусный ангидрид.** Реагент применяется для нитрования азуленов, разлагающихся азотной кислотой<sup>1</sup>; реакция проходит, вероятно, через промежуточный ацетилнитрат<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> A. G. Anderson, J. A. Nelson, J. J. Tazuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4980 (1953).

<sup>2</sup> G. Bacharach, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1522 (1927).

**Медь сульфат  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .** Мол. в. 249,69. Раствор в водном пиридине окисляет  $\alpha$ -кетолы в  $\alpha$ -дикетоны, растворимые в щелочах.  $\alpha$ -Кетолы, растворимые в водных растворах щелочей, можно окислить в  $\alpha$ -дикетоны или продукты дальнейшего окисления<sup>1</sup> добавлением  $\text{CuSO}_4$  к щелочному раствору вещества. Бывший в употреблении раствор реагента может быть регенерирован окислением воздухом<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> L. F. Fieser, M. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3215 (1948).

<sup>2</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 1. Издательство, 1949, стр. 83.

**$\beta$ -Меркаптоэтанол  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ .** Мол. в. 78,13; т. кип. 155°. Применяется в синтезе агентов конденсации для получения этиленгемитиокеталей (см. Этандитиол).

**Метансульфокислоты ангидрид**  $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ . Мол. в. 174,20; т. пл. 70°; т. кип. 138° (10 мм). Получается нагреванием  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  с хлористым тиоилом<sup>1</sup> или с фосфорным ангидридом<sup>2</sup>. Иногда получают мезилпроизводные, которые не удается получить с помощью мезилхлорида<sup>3</sup>; применяется в синтезах сульфонов по Фриделю—Крафту и как катализатор этерификации подобно трифторуксусному ангидриду.

<sup>1</sup> L. N. Owen, S. P. Whitelaw, J. Chem. Soc., 1953, 3723.

<sup>2</sup> L. Field, P. H. Settlage, J. Am. Chem. Soc., 76, 1222 (1954).

<sup>3</sup> R. P. Linstead, L. N. Owen, R. F. Webb, J. Chem. Soc., 1953, 1225.

**Метансульфохлорид (мезилхлорид)**<sup>1</sup>  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ . Мол. в. 114,56; т. кип. 70° (20 мм); уд. в. 1,47. Применяется для получения мезилпроизводных сахаров<sup>2</sup>, фенолов<sup>3</sup>, стеролов<sup>4</sup>,  $\alpha$ -аминокислот<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> C. R. Noller, P. J. Hearst, J. Am. Chem. Soc., 70, 3955 (1948); Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Издательство, 1953, стр. 296.

<sup>2</sup> B. Helferich, F. V. Stryk, Ber., 74, 1794 (1941).

<sup>3</sup> B. Helferich, P. Papalambrou, Ann., 551, 235 (1942).

<sup>4</sup> R. Jeanlos, D. A. Prins, von Ew, Helv. Chim. Acta, 30, 374 (1947); A. Fürst, F. Koller, там же, 30, 1454 (1947).

<sup>5</sup> B. Helferich, R. Mittag, Ber., 71, 1480 (1938).

**Метафосфорная кислота**  $\text{HPO}_3$ . Получается нагреванием ортофосфорной кислоты до образования прозрачной жидкости<sup>1</sup>. Применяется как фосфорилирующий агент<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> M. Viscontini, G. Bonetti, P. Karrer, Helv. Chim. Acta, 32, 1478 (1949).

<sup>2</sup> M. Viscontini, C. Ebnöther, P. Karrer, Helv. Chim. Acta, 34, 1834, 2198 (1951).

**Метилвиниловый эфир**  $\text{CH}_3\text{OCH}=\text{CH}_2$ . Мол. в. 58,08; т. кип. 80°. Применяется в синтезах лецитина<sup>1</sup> и диальдегидов<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> K. N. Campbell, J. Schaffner, J. Am. Chem. Soc., 67, 86 (1945).

<sup>2</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 6, Издательство, 1955, стр. 125

**Метилен хлористый**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Т. кип. 40,8°; уд. в. 1,34. Применяется как растворитель в реакциях ацилирования по Фриделю—Крафту. При ацилировании хризена в этом растворителе получается только 2-ацетилпроизводное (выход 75%), тогда как в сероуглероде или нитробензоле образуются 2-, 4- и 5-ацетилхризены<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> W. Carruthers, J. Chem. Soc., 1953, 3486.

**Метилентрифенилфосфоририд**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ . Желтое кристаллическое вещество, чувствительное к воздуху и влаге, по-

лучается из бромида метилтрифенилфосфония и фениллития<sup>1</sup>. Реагирует с кетонами<sup>2</sup> по схеме:



Этим путем из  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$  получается с 84%-ным выходом  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}_2$ ; из циклогексанона — метиленициклогексан (выход 48%); из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO} \rightarrow \text{транс-}\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ .

**Винилметилентрифенилфосфоририд**, получаемый по реакции фениллития с фосфониевой солью (из трифенилфосфина и бромистого аллила), реагирует аналогично (выход 58%):



<sup>1</sup> G. Wittig, G. Geissler, Ann., 580, 52 (1953).

<sup>2</sup> G. Wittig, U. Schöllkopf, Ber., 87, 1318 (1954).

**Метиллитий**  $\text{CH}_3\text{Li}$ . Получается из лития и иодистого метила; восстанавливает  $\alpha$ -кетолы до вицинальных гликолей<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> W. J. Hickinbottom, A. A. Hyatt, M. B. Sparke, J. Chem. Soc., 1954, 2533.

**N-Метилформанилид**<sup>1</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ . Мол. в. 135,16; т. кип. 131° (22 мм). Применяется для формилирования антрацена<sup>2</sup>, этилового эфира 2-нафтола<sup>2</sup>, N,N-диметиланилина<sup>3</sup>, тиофена<sup>4</sup>.

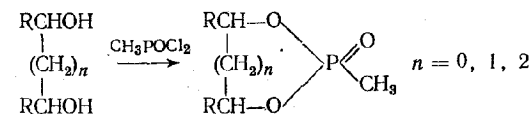
<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 320.

<sup>2</sup> Синтезы органических препаратов Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 75.

<sup>3</sup> A. Vilsmeier, A. Haack, Ber., 60, 119 (1927).

<sup>4</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Издательство, 1953, стр. 475.

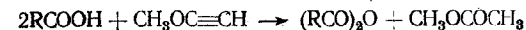
**Метилфосфиновой кислоты дихлорангидрид**<sup>1</sup>  $\text{CH}_3\text{POCl}_2$ . Мол. в. 132,92; т. пл. 32°. Реагирует с 1,2-, 1,3- и 1,4-гликолями, образуя циклические эфиры, расщепляемые кислотным гидролизом<sup>2</sup>:



<sup>1</sup> A. M. Kinnear, E. A. Perren, J. Chem. Soc., 1952, 3437.

<sup>2</sup> A. F. McKay, J. Am. Chem. Soc., 74, 5540 (1952); 76, 3546 (1954)

**Метоксиацетилен**  $\text{CH}_3\text{OC}\equiv\text{CH}$ . Мол. в. 56,06; т. кип. 23°. Пре-  
вращает карбоновые кислоты в ангидриды<sup>1</sup> при температурах  $\leq 20^\circ$



<sup>1</sup> G. Eglington, E. R. H. Jones, B. L. Shaw, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1954, 1860.

**Мононадфталевая кислота**  $C_6H_4(COOH)COOH$ . Мол. в. 182,13.

Получается перемешиванием в течение 2 час. при 0° пербората натрия (92 г), тонко измельченного фталевого ангидрида (66 г) и воды (280 мл); после подкисления 120 мл охлажденной 30%-ной серной кислоты экстрагируют продукт этилацетатом или эфиром<sup>1</sup>. Кислота медленно изменяется при хранении при 5°. При применении эфира в качестве растворителя в процессе окисления выпадает фталевая кислота. Реагирует с олефинами в водном растворе, образуя непосредственно *транс*-гликоли<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> M. A. Stahmann, M. Bergmann, J. Org. Chem., 11, 589 (1946).

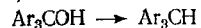
<sup>2</sup> Th. Posternak, H. Friedli, Helv. Chim. Acta, 36, 251 (1953).

**Мочевина**. Мол. в. 60,06; т. пл. 133°. Применяется для разложения избытка азотистой кислоты при диазотировании и для удаления окислов азота из свободной азотной кислоты; при нагревании с мочевиной карбоновые кислоты превращаются в амиды<sup>1</sup>:



<sup>1</sup> E. Chéribuliez, F. Landolt, Helv. Chim. Acta, 29, 1438 (1946).

**Муравьиная кислота**. Мол. в. 46,03; т. кип. 100,5; уд. в. 1,22;  $pK_a$  3,77. Обычное формилирующее средство для спиртов и аминов. При нагревании в течение 5 час. при 50—55° хлосевой кислоты с 87%-ной муравьиной кислотой (уд. в. 1,2; 2 мл на 1 г) образуется триформильное производное<sup>1</sup>. Для формилирования аминокислот, например *d,l*-цистина<sup>2</sup>, перемешивают при 60° смесь 40 г *d,l*-цистина с 600 мл 87%-ной муравьиной кислоты и добавляют 200 мл уксусного ангидрида с такой скоростью, чтобы температура оставалась равной 60°. Формилирование 11 $\alpha$ -гидроксильной группы 11-эпикортикостерона<sup>3</sup> осуществлено в растворе пиридина при 0° путем добавления по каплям смеси 1 мл 99%-ной муравьиной кислоты и 0,4 мл уксусного ангидрида. Двойные связи гидроксилируются перекисью водорода в муравьиной кислоте значительно быстрее, чем в уксусной<sup>4</sup>. Применяется также, как восстановитель<sup>5</sup>.



<sup>1</sup> F. Cortese, L. Bauman, J. Am. Chem. Soc., 57, 1393 (1935).

<sup>2</sup> V. du Vigneaud, R. Dorfmann, H. S. Loring, J. Biol. Chem., 98, 577 (1932).

<sup>3</sup> F. Reber, A. Lardon, T. Reichstein, Helv. Chim. Acta, 37, 45 (1954).

<sup>4</sup> D. Swern, G. N. Billen, T. W. Findley, J. T. Scanlan, J. Am. Chem. Soc., 67, 1786 (1945).

<sup>5</sup> H. Kauffmann, P. Rappnwitz, Ber., 45, 766 (1912); A. Kovache, Ann. Chim., [9], 10, 184 (1918).

**Надбензойная кислота**  $C_6H_5COOH$ . Мол. в. 138,12. Надбензойную кислоту получают<sup>1</sup> из продажной перекиси бензоила, перекристаллизованной из минимального количества холодного хлороформа с добавлением  $CH_3OH$ . Растворяют перекись бензоила в метиловом спирте и добавляют раствор метилата натрия, охлажденный в смеси сухого льда с ацетоном.

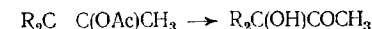
Применяется при получении окисей, окислении циклических кетонов в лактоны и нециклических кетонов в эфиры; в водном растворе реагирует с олефинами, образуя непосредственно *транс*-гликоли<sup>2</sup>; окисляет метиловый эфир 2-нафтола в метиловый эфир *o*-карбоксикоричной кислоты<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 1, Издательств, 1949, стр. 337.

<sup>2</sup> Th. Posternak, H. Friedli, Helv. Chim. Acta, 36, 251 (1953).

<sup>3</sup> H. Fernholz, Ber., 84, 110 (1951).

**Надуксусная кислота неочищенная**. Выпускается фирмой «Буффало электрохимикал» в виде смеси, состоящей из 40% надуксусной кислоты, 5% перекиси водорода, 39% уксусной кислоты, 1% серной кислоты, 13% воды. Служит заменой надбензойной и мононадфталевой кислот в реакции<sup>1</sup>



Окисляет 2-нафтол в *o*-карбоксикоричную кислоту<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> E. P. Oliveto, E. B. Hershberg, J. Am. Chem. Soc., 76, 5167 (1954).

<sup>2</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 6, Издательств, 1956, стр. 38.

**Натрий**. Ат. в. 23,00. О методах работы с металлическим натрием см<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> A. S. Hawkes, E. F. Hill, M. Sittig, J. Chem. Ed., 30, 467 (1953).

**Натрий азид  $NaN_3$** . Мол. в. 65,02. Применяется для превращения хлорангидридов кислот в азиды<sup>1</sup>. Реагируя с окислами, дает азидоспирты, восстанавливаемые в аминокислоты<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 5, Издательств, 1954, стр. 44.

<sup>2</sup> C. A. Vander Werf, R. Y. Heisler, W. E. McEwen, J. Am. Chem. Soc., 76, 1231 (1954).

**Натрий-алюминий хлорид**. Представляет собой легкоплавкую смесь хлорида натрия и хлорида алюминия, применяемую при реакциях конденсации и дегидратации, проводимых в жестких условиях, при циклодегидратации  $\gamma$ -кетокислот<sup>1</sup>, конденсации по Шоллю пери-ароилнафталинов в бензантроны<sup>2</sup>, при синтезе нафтазарина конденсацией гидрохинона с малеиновым ангидридом<sup>3</sup> и в перегруппировках Фриза<sup>4</sup>. Смесь из 1 ч.  $NaCl$  и 5 ч.  $AlCl_3$  нагревают на пламени го-

релки до расплавления, дают ей остыть до начала затвердевания (около 100°). К расплаву добавляют нужные реагенты и нагревают смесь на масляной бане при периодическом перемешивании и нужной температуре (около 120—180°).

Реагент состава  $\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$  может при 230—250° применяться для дегидратации амидов<sup>5</sup>. Нагревают в течение часа при 230—250° 1 ч.  $\text{NaCl}$  и 2,28 ч. (1 эквивалент)  $\text{AlCl}_3$ , плав выливают в химический стакан, растирают в порошок и помещают в хорошо закрытую склянку. Перед использованием реагент вновь растирают и нагревают с ароматическим или алифатическим амином (0,03—0,2 моля) на голом огне до почти полного прекращения выделения хлористого водорода и от обугленного остатка отгоняют нитрил, выход 60—90%.

<sup>1</sup> Англ. пат. 303375 (1930); Франц. пат. 636065 (1928); Швейц. пат. 131959 (1929); пат. США 1759111 (1930); L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 53, 3546 (1931); L. F. Fieser, M. Peters, там же, 54, 3742, 4347 (1932); L. F. Fieser, M. Fieser, там же, 55, 3342 (1933).

<sup>2</sup> L. F. Fieser, E. B. Hershberg, J. Am. Chem. Soc., 60, 1658 (1938).

<sup>3</sup> K. Zahn, P. Ochwat, Ann. 462, 81 (1928).

<sup>4</sup> D. B. Bruce и др., J. Chem. Soc., 2403 (1953).

<sup>5</sup> J. F. Norris, A. J. Klemka, J. Am. Chem. Soc., 62, 1423 (1940).

**Натрий амальгама.** Амальгама, содержащая 1,2% Na, имеет полужидкую консистенцию при комнатной температуре и полностью расплавляется при 50°; амальгамы с большим содержанием натрия твердые и могут быть измельчены в порошок. Для приготовления 2%-ной амальгамы<sup>1</sup> помещают 6,9 г (0,3 моля) натрия в трехгорлую круглодонную колбу на 250 мл. Боковые отводы колбы используют для подвода и отвода азота, а в центральное отверстие вставляют капельную воронку. Колбу продувают азотом, загружают в воронку 340 г ртути. Вливают в колбу около 10 мл ртути и осторожно нагревают ее на голом огне горелки до начала реакции, после чего, почти не нагревая колбу, постепенно добавляют всю ртуть. По окончании реакции еще теплую мягкую амальгаму размельчают в ступке и помещают в хорошо закрытую склянку.

Метод применим и для получения 3%-ной амальгамы. В этом случае смесь начинает затвердевать при добавлении только половинного количества ртути, после чего ее поддерживают в расплавленном состоянии внешним обогревом и периодическим встряхиванием.

Применяется для восстановления оксимов в первичные амины, для восстановительного детоксирования<sup>2</sup> и восстановления алдололактонов в альдозы<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> F. A. Hochstein, G. F. Wright, J. Am. Chem. Soc., 71, 2257 (1949).

<sup>2</sup> K. Freudenberg, F. Brauns, Ber., 55, 3238 (1922); C. A. Grob, D. A. Prins, Helv. Chim. Acta, 28, 840 (1945).

<sup>3</sup> N. Sperber, H. E. Zaugg, W. M. Sandstrom, J. Am. Chem. Soc., 69, 915 (1947).

**Натрий амид<sup>1</sup>  $\text{NaNH}_2$ .** Мол. в. 39,02; т. пл. 210°. Долго сохранявшиеся и пожелтевшие образцы  $\text{NaNH}_2$  становятся взрывоопасными и подлежат уничтожению. Общие методы получения<sup>1</sup>. Получение в жидком аммиаке<sup>2</sup>. Применяется для дегидрогалогенирования<sup>3</sup>, ацилирования по Клайзену и для карбэтоксилирования<sup>4</sup>. Натрий в жидком аммиаке является мягким, но эффективным дегидробромирующим средством<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 31.

<sup>2</sup> Неорганические синтезы, Сб. 2, Издательство, 1951, стр. 125; Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 346; там же, Сб. 4, Издательство, 1953, стр. 502.

<sup>3</sup> Т. Л. Джекобс, Органические реакции, Сб. 5, Издательство, 1951, стр. 7.

<sup>4</sup> C. R. Hauser, R. Levine, R. F. Kibler, J. Am. Chem. Soc., 68, 26 (1946); R. Levine, C. R. Hauser, там же, 66, 1768 (1944).

<sup>5</sup> T. H. Vaughn, R. R. Vogt, T. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., 56, 2120 (1934).

**Натрий бихромат дигидрат  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .** Моль в. 298,05; 1 моль эквивалентен 3 молям кислорода.

а) В отличие от хромового ангидрида растворим в уксусной кислоте без добавления воды; при охлаждении до 10° теплого 25%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в уксусной кислоте соль не выделяется<sup>1</sup>. Окисляет при 15° циклогексанол в циклогексанон (см. стр. 122).

б) Применяя как растворитель смесь 1 ч. бензола с 2 ч. уксусной кислоты, окисление можно проводить в гомогенном растворе при 0°. Из охлажденной льдом смеси раствора 15 г бихромата натрия в 25 мл уксусной кислоты и 15 г циклогексанола в 12,5 мл бензола выделяются кристаллы эфира хромовой кислоты, которые затем медленно растворяются с образованием циклогексанона. В кипящей безводной среде окисляет флуорен в флуоренон (стр. 113). Кроме обычного способа извлечения продукта эфиром из разбавленного водой раствора, можно применить разбавление реакционной смеси петролейным эфиром, что вызывает расслоение смеси на верхний органический слой, со-

державший реакционный продукт, и нижний слой, содержащий  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и соединения хрома<sup>2</sup>.

в) Бихромат натрия окисляет в водных растворах гидрохинон в хинон<sup>3</sup>.

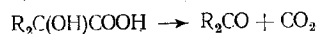
<sup>1</sup> L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 75, 4377 (1953).

<sup>2</sup> L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 75, 4395 (1953).

<sup>3</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 1, Издательство, 1949, стр. 463.

**Натрий боргидрид.** Мол. в. 37,85. Примеры применения см. стр. 205, 210.

**Натрий висмутат  $\text{NaBiO}_3$ .** Мол. в. 280,00. В водном растворе фосфорной кислоты расщепляет вицинальные гликоли; реакция сопровождается изменением окраски смеси и появлением осадка фосфата висмута<sup>1</sup>. Окисление можно провести также в уксусной кислоте и затем отделить висмут осаждением фосфорной кислотой. В противоположность окислению тетраацетатом свинца реакция, по-видимому, протекает с одинаковой скоростью для *цис*- и *транс*-гликолей. Висмутат натрия окисляет также ацилоины и  $\alpha$ -оксикислоты:



Используется в синтезах глутарового диальдегида из циклопентадиена и из циклопентанона<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> W. Rigby, J. Chem. Soc., 1950, 1907.

<sup>2</sup> A. Stoll, A. Lindenmann, E. Jucker, Helv. Chim. Acta, 36, 268 (1953).

**Натрий гидрид  $\text{NaH}$ .** Мол. в. 24,01. В реакциях конденсации (по Клайзену<sup>1</sup>, Штоббе<sup>2</sup>, Дикману<sup>3</sup>, а также при конденсации галоидных алкилов с ациламиноацетатами<sup>4</sup>) предпочтается часто алкогольату натрия. Реакцию можно проводить в сухом бензоле или толуоле и контролировать по количеству выделившегося водорода; при высокой влажности воздуха проводится в атмосфере сухого азота. Общие указания о работе с  $\text{NaH}$  см.<sup>5</sup> В обращении с  $\text{NaH}$  следует соблюдать те же предосторожности, что и при работе с натрием.

<sup>1</sup> F. W. Swamer, C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 72, 1352 (1950).

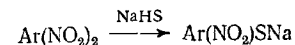
<sup>2</sup> G. H. Daub, W. S. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 72, 501 (1950).

<sup>3</sup> J. Shapira, R. Shapira, K. Dittmer, J. Am. Chem. Soc., 75, 3655 (1953).

<sup>4</sup> N. Green, L. B. La Forge, J. Am. Chem. Soc., 70, 2287 (1948); F. F. Blicke и др., там же, 75, 5418 (1953).

<sup>5</sup> У. С. Джонсон, Г. Х. Дуб, Органические реакции, Сб. 6, Издательство, 1953, стр. 46.

**Натрий гидросульфид  $\text{NaHS}$ .** Приготовление раствора почти чистого  $\text{NaSH}$  в смеси воды и метилового спирта<sup>1</sup>. Применяется для восстановления нитросоединений в амины; особенно пригоден для частичного восстановления динитросоединений — иногда сопровождающегося замещением<sup>2</sup>:

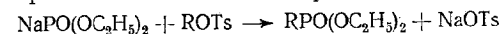


<sup>1</sup> H. H. Hodgson, E. R. Ward, J. Chem. Soc., 1948, 242.

<sup>2</sup> H. H. Hodgson, E. R. Ward, J. Chem. Soc., 1949, 1187.

**Натрий гидросульфит  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .** Мол. в. 210,15. Является сильным восстановителем в щелочных растворах при pH не ниже 7. Примерами могут служить восстановление антрона (стр. 191), оранжевого II (стр. 240), 2-метил-1,4-нафтохинона (стр. 242), 2,4-динитро-1-нафтола (стр. 261).

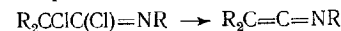
**Натрий диэтилфосфат  $\text{NaPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .** Мол. в. 160,09. Получается из диэтилфосфита и натрия; применяется в синтезе диэтилфосфоната из тозилата спирта<sup>1</sup>:



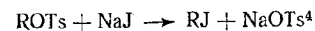
Гидролизруется кислотами в фосфиновую кислоту  $\text{RPO}(\text{OH})_2$ .

<sup>1</sup> T. C. Myers, S. Preis, E. V. Jensen, J. Am. Chem. Soc., 76, 4172 (1954).

**Натрий иодид.** Мол. в. 149,91. Растворим в спирте и в ацетоне. Применяется в реакциях дехлорирования<sup>1</sup>:



и дебромирования<sup>2,3</sup>. Реагирует в ацетоне с эфирами *n*-толуолсульфокислоты (тозилатами) с образованием иодистых алкилов:



Превращает дитозилаты (или димезилаты) типа  $\text{RCH}(\text{OTs})\text{CH}_2\text{OTs}$  в непредельные соединения<sup>5</sup>  $\text{RCH}=\text{CH}_2$ . Если обе группы вторичные, реакция протекает медленно<sup>6</sup>.

<sup>1</sup> C. L. Stevens, J. C. French, J. Am. Chem. Soc., 75, 657 (1953).

<sup>2</sup> R. Schoenheimer, J. Biol. Chem., 110, 461 (1935).

<sup>3</sup> D. H. R. Barton, E. Miller, J. Am. Chem. Soc., 72, 1066 (1950).

<sup>4</sup> H. Finkelstein, Ber., 43, 1528 (1910); J. W. H. Oldham, J. K. Rutherford, J. Am. Chem. Soc., 54, 366 (1932); R. S. Tipson, M. A. Clapp, L. H. Cretcher, J. Org. Chem., 12, 133 (1947).

<sup>5</sup> P. Bladon, L. N. Owen, J. Chem. Soc., 1950, 598; A. B. Foster, W. G. Overend, J. Chem. Soc., 1951, 3452.

<sup>6</sup> R. P. Linstead, L. N. Owen, R. F. Webb, J. Chem. Soc., 1953, 1211.

**Натрий полисульфид.** Получается из  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и серы; применяется для превращения *n*-нитротолуола в *n*-аминобензальдегид<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Издательство, 1953, стр. 30.

**Натрий тиосульфат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .** Мол. в. 248,21. С галоидо-производными дает соль Бунте  $\text{RS}_2\text{O}_3\text{Na}$ , гидролизующую<sup>1</sup> кислотами в меркаптан  $\text{RSH}$  и окисляющуюся<sup>2</sup> иодом в дисульфид  $\text{RS} \cdot \text{SR}$ , что используется в синтезах пантотеина<sup>3</sup>. При хлорировании соли Бунте получается с хорошим выходом сульфохлорид<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> H. E. Westlake, Jr. G. Dougherty, J. Am. Chem. Soc., 63, 658 (1941).

<sup>2</sup> Там же, 64, 149 (1942).

<sup>3</sup> M. Viscontini, K. Adank, N. Merckling, K. Ehrhardt, P. Karrer, Helv. Chim. Acta, 36, 835 (1953).

<sup>4</sup> C. Ziegler, J. M. Sprague, J. Org. Chem., 16, 621 (1951).

**Натрий триметоксиборгидрид<sup>1</sup>  $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$ .** Мол. в. 127,93. Применяется для восстановления альдегидов, кетонов, ангидридов и хлорангидридов кислот<sup>1</sup>; медленно восстанавливает эфиры и нитрилы при повышенных температурах.

<sup>1</sup> H. C. Brown, E. J. Mead, J. Am. Chem. Soc., 75, 6263 (1953).

**Натрий хлорат.** Мол. в. 106,46. Применяется в присутствии пятиокси ванадия для окисления гидрохинона в хинон<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Издательство, 1949, стр. 545.

**Натрий этилат, не содержащий спирта<sup>1</sup>.** В круглодонную колбу с длинным горлом (100 мл) помещают 25 мл очищенного ксилола, 11,5 г натрия. Прикрывают колбу пробкой и нагревают на песочной бане до тех пор, пока кольцо конденсирующегося ксилола не достигнет верхней части горла, после чего прекращают нагревание, обертывают колбу полотенцем, закрывают пробкой и сильно встряхивают 5—6 раз в продольном направлении. Впускают небольшое количество воздуха и оставляют смесь для охлаждения. (слишком долгое встряхивание часто вызывает укрупнение частиц.) Этим способом достигается высокая степень измельчения натрия, который сохраняет свой блеск. Если остаются крупные частицы, нагревание и встряхивание следует повторить. По охлаждении колбы ксилол декантируют, натрий дважды промывают эфиром, наполняют колбу свежим абсолютным эфиром и переливают содержимое в круглодонную колбу на 1 л. Добавляют эфир до объема около 300 мл, присоединяют холодильник защищенный трубкой с хлоридом кальция и натронной известью, и приливают через холодильник в 5—6 приемов 29,2 мл абсолютного спирта. После добавления всего необходимого

количества спирта соединяют систему с клапаном Бунзена и после замедления реакции кипятят смесь 6—7 час. для завершения реакции. Выделяющийся водород защищает металл от окисления, признаком которого является пожелтение поверхности металла. После охлаждения колбу помещают в большой вакуум-эксикатор, содержащий хлорид кальция, и отгоняют эфир в вакууме водоструйного насоса.

Этилат натрия получается в виде белого порошка. Этим же способом получается метилат натрия.

<sup>1</sup> J. W. Bühl, Ber., 35, 3516 (1902); 37, 2067 (1904).

**Натрий этилат, 10%-ный раствор.** Получение: в колбу на 2 л, снабженную капельной воронкой и хорошим холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой, загружают 23 г (1 моль) свеженарезанного натрия (желательно в слабом токе сухого азота) и постепенно приливают 300 мл абсолютного спирта с такой скоростью, чтобы жидкость энергично и равномерно кипела. После этого смесь нагревают на паровой бане до полного растворения натрия. Процесс длится 2—3 часа. Раствор метилата натрия готовится аналогично.

**Нафталин-β-сульфокислота  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .** Мол. в. 226,24. Катализирует дегидратацию, осуществляемую медленной перегонкой спирта со следами кислоты<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> E. P. Kohler, M. Tishler, H. Potter, H. T. Thompson, J. Am. Chem. Soc., 61, 1057 (1939); L. N. Owen, G. S. Saharia, J. Chem. Soc., 1953, 2582.

**α-Нафтилизонант  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{N}=\text{C}=\text{O}$ .** Мол. в. 169,18. Применяется для идентификации оксисоединений превращением их в α-нафтилуретаны  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NHCOOR}$  (стр. 272).

**Никотиновой кислоты гидразид  $3\text{-C}_5\text{H}_4\text{NCONHNH}_2$ .** Мол. в. 137,14; т. пл. 161°. Применяется для избирательного осаждения Δ<sup>4</sup>-андростендиона-3,6 в виде плохо растворимого дипроизводного<sup>1</sup>, из которого андростендион выделяется кислотным гидролизом с выходом 90%. Стероидные монокетоны и прогестерон не осаждаются.

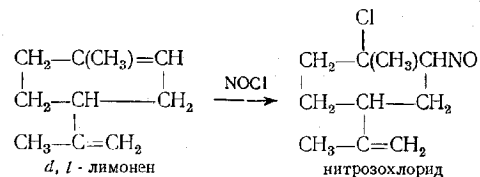
<sup>1</sup> L. Velluz, A. Petit, Bull. Soc. chim., 12, 951 (1945).

**Нитрозил хлористый<sup>1</sup>  $\text{NOCl}$  (газ).** Мол. в. 65,47. Может быть получен в процессе реакции добавлением соляной кислоты к смеси реагирующего вещества с амилнитритом в этиловом спирте или уксусной кислоте<sup>2</sup>. Применение:

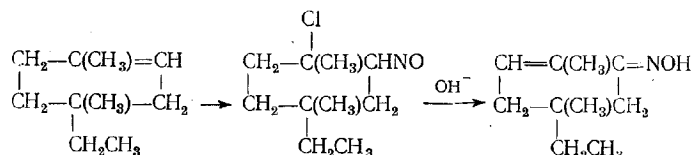
1) При реакции с жидкими или твердыми алкенами образует кристаллические нитрозохлоридные производные, используемые для характеристики и идентификации алкенов<sup>3</sup>. В соединениях, обладающих сходными заместителя-



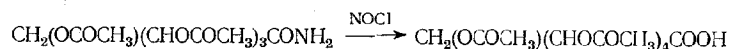
ми при двух двойных связях, как в *d,l*-лимонене, присоединение NOCl идет преимущественно к эндоциклической, а не к экзоциклической двойной связи:



В этом и других примерах атом хлора присоединяется к наиболее замещенному атому углерода. Продукты присоединения к четырехзамещенным и некоторым трехзамещенным алкенам имеют синюю окраску. При реакции со щелочью нитрозохлориды превращаются в оксимы  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов<sup>4</sup>.

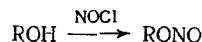


2) Дезаминирует амиды кислот в кислоты, не затрагивая эфирные группы<sup>5</sup>. Так, альдоамидпентацетат при обработке NOCl в хлороформе дает пентацетат соответствующей альдоновой кислоты



3) Нитрозирует амины ( $\text{R}_2\text{NH} \rightarrow \text{R}_2\text{NNO}$ ) в пиридине<sup>6</sup> или уксусной кислоте<sup>7</sup>.

4) Превращает спирты в алкилнитриты по схеме



По-видимому, этот метод лучше, чем получение алкилнитритов при взаимодействии спирта с нитритом натрия и серной кислотой<sup>8</sup>.

5) Реагирует с циклогексаном на свету, образуя оксим циклогексана<sup>9</sup> (выход 71%).

<sup>1</sup> M. L. Wolfrom, M. Konigsberg, D. I. Weisblat, J. Am. Chem. Soc., 61, 574 (1939); Неорганические синтезы, Издательство, 1951, стр. 57.

<sup>2</sup> O. Wallach, Terpene und Campher, Leipzig, 1914, S. 69—75.

<sup>3</sup> W. A. Tilden, W. A. Shenstone, J. Chem. Soc., 31, 554 (1877).

<sup>4</sup> R. Pummerer, F. Graser, Ann., 583, 207 (1953).

<sup>5</sup> M. L. Wolfrom, H. B. Wood, J. Am. Chem. Soc., 73, 730 (1951).

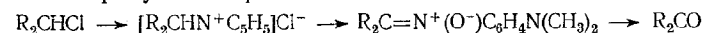
<sup>6</sup> M. S. Newman, A. Kutner, J. Am. Chem. Soc., 73, 4199 (1951).

<sup>7</sup> R. Huisgen, T. Reinertshofer, Ann., 575, 174 (1952).

<sup>8</sup> N. Kornblum, E. P. Oliveto, J. Am. Chem. Soc., 69, 465 (1947).

<sup>9</sup> M. A. Naylor, A. W. Anderson, J. Org. Chem., 18, 115 (1953).

*n*-Нитрозо-*N,N*-диметиланилин  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}$ . Мол. в. 150,18; т. пл. 86°. Применяется в реакции Кренке<sup>1</sup>, заключающейся во взаимодействии галоидного соединения с пиридином с образованием пиридиновой соли, конденсируемой с *n*-нитрозодиметиланилином в нитрон. При гидролизе кислотами образуется карбонильное соединение:



<sup>1</sup> F. K $\ddot{o}$ hnke, Ber., 71, 2583 (1938).

*n*-Нитрозо-*N,N*-диметиланилина хлоргидрат. Мол. в. 186,65. Применяется в синтезах альдегидов<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Издательство, 1949, стр. 225.

*n*-Нитрокарбензоксихлорид  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OSOC}_2\text{H}_5$ . Мол. в. 215,59; т. пл. 34°. Твердое вещество, которое в отличие от карбензоксихлорида легко очищается<sup>1</sup>. Наличие нитрогруппы облегчает спектроскопическое определение производных.

<sup>1</sup> F. H. Carpenter, D. H. Gish, J. Am. Chem. Soc., 74, 3818 (1952); 75, 950 (1953).

Нитрометан. Мол. в. 61,04; т. кип. 101°; уд. в. 1,31. Присоединяется к карбонильной группе<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 6, Издательство, 1956, стр. 92.

Озон. Получение, описание генератора и применение<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Издательство, 1953, стр. 382.

Оксалилхлорид  $(\text{COCl})_2$ . Мол. в. 126,93; т. кип. 62°; уд. в. 1,50.

Применяется для превращения кислот в хлорангидриды<sup>1</sup>. С легко разлагающимися кислотами<sup>2</sup> реакцию проводят при температуре ниже 15° и в присутствии пиридина в качестве катализатора, который, однако, иногда может быть и вреден<sup>3</sup>. Рекомендуется для получения хлорангидридов из полуэфиров кислот ряда янтарной, глутаровой и фталевой, когда применение хлористого тионила сопровождается перегруппировкой<sup>4</sup>.

При действии света или органических перекисей реагирует с парафинами<sup>5</sup> и олефинами<sup>6</sup> с введением группы

$\text{COCl}$ , превращая, например, циклогексан в  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COCl}^6$ ;  $\text{ArCH}=\text{CH}_2$  в  $\text{ArCH}=\text{CHCOCl}^7$ .

Достаточно активные ароматические углеводороды реагируют без катализаторов; этим путем<sup>8</sup> антрацен может быть превращен в хлорангидрид 9-антраценкарбоновой кислоты (выход 67%).

<sup>1</sup> R. Adams, L. H. Ulich, J. Am. Chem. Soc., 42, 599 (1920).

<sup>2</sup> A. L. Wilds, C. H. Shunk, J. Am. Chem. Soc., 70, 2427 (1948).

<sup>3</sup> F. Reber, A. Lardon, T. Reichstein, Helv. Chim. Acta, 37, 45 (1954).

<sup>4</sup> J. E. H. Hancock, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 1953, 3490.

<sup>5</sup> M. S. Kharasch, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 64, 329 (1942).

<sup>6</sup> M. S. Kharasch, S. S. Kane, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 64, 333 (1942).

<sup>7</sup> F. Bergmann и др., J. Am. Chem. Soc., 70, 1612 (1948).

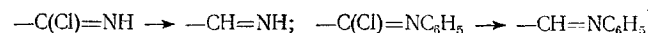
<sup>8</sup> H. G. Latham, E. L. May, E. Mosettig, J. Am. Chem. Soc., 70, 1079 (1948).

**Олово хлорид (II)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .** Мол. в. 225,65. Обычно применяют раствор  $\text{SnCl}_2$  в концентрированной соляной кислоте (1 мл кислоты на 1 г соли). Применяется для восстановления трифенилкарбинола (стр. 106), нитробензола (стр. 181); антрахинона (стр. 190).

В смеси ацетона с соляной кислотой разлагает<sup>1</sup> 2,4-динитрофенилгидразоны как насыщенных, так и  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов, причем исходные кетоны получают с выходом 84—98%.

<sup>1</sup> J. Demaecker, R. H. Martin, Nature, 173, 266 (1954).

**Олово хлорид (II) безводное.** Мол. в. 189,61; т. пл. 247°. Получается нагреванием гидрата хлорида олова 1 час при 195—200° с последующим измельчением охлажденного плава. Для восстановления имидохлоридов применяется эфирный раствор, насыщенный  $\text{HCl}$ :



**Олово хлорид (IV)  $\text{SnCl}_4$ .** Мол. в. 260,53; т. пл. 114°. Мягкий катализатор для реакций Фриделя—Крафтса и дегидроциклизации.

**Осмий четырехокись.** Мол. в. 254,20. Применяется для цис-гидроксилирования олефинов<sup>1</sup>. Реагирует при комнатной температуре (2—4 дня) в эфире или диоксане с выделением осмиевого эфира, превращаемого в гликоль при обработке

водо-спиртовым раствором сульфита натрия<sup>2</sup>, смесью сульфита натрия и цинковой пыли<sup>3</sup>, щелочным раствором формальдегида<sup>4</sup> или аскорбиновой кислотой<sup>4</sup>. Присоединение катализируется пиридином<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> R. Criegee, Ann., 522, 75 (1936).

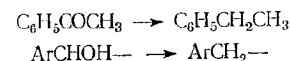
<sup>2</sup> A. Butenandt, J. Schmidt-Thomé, H. Paul, Ber., 72, 1112 (1939).

<sup>3</sup> A. Serini, W. Logemann, Ber., 71, 1362 (1938); A. Serini, W. Logemann, W. Hildebrand, там же, 72, 391 (1939).

<sup>4</sup> H. Reich, M. Sutter, T. Reichstein, Helv. Chim. Acta, 23, 170 (1940).

<sup>5</sup> R. Criegee, B. Marchand, H. Wannowius, Ann., 550, 99 (1942).

**Палладиевые катализаторы.** Палладий на угле и на сульфате бария<sup>1</sup>; палладий на карбонате кальция, см. Линдлара катализатор. Для гидрогенолиза



катализатор активируется добавлением хлорной кислоты<sup>2</sup> или промыванием разбавленной серной кислотой<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Издательство, 1953, стр. 409.

<sup>2</sup> K. W. Rosenmund, E. Karg, Ber., 75, 1850 (1942).

<sup>3</sup> K. Kindler, E. Schärfe, P. Henrich, Ann., 565, 51 (1949).

**Пикриновая кислота.** Мол. в. 229,10; т. пл. 122,5°. Комплекс с нафталином см. стр. 68; соли с аминами, см. стр. 139.

**Пиперидин.** Мол. в. 85,15; т. кип. 106°; уд. в. 0,86;  $pK_b$ , 2,9.

**Пиперилен  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ .** Мол. в. 68,11, т. кип. 44°. Может быть получен дегидратацией на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  карбинола, получаемого с 84%-ным выходом путем присоединения  $\text{CH}_3\text{MgCl}$  к кротоновому альдегиду.

**Пиридин.** Мол. в. 79,10; т. кип. 115°; уд. в. 0,98;  $pK_b$ , 8,8 (см. стр. 329).

**Пиридин пербромид  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr}_2$ .** Мол. в. 238,93. Для получения его смешивают растворы эквивалентных количеств пиридина и брома в четыреххлористом угле, красный осадок отделяют, промывают и сушат<sup>1</sup>. Применяется в случае непригодности других методов<sup>1</sup> для бромирования нестойких ацеталей.

<sup>1</sup> S. M. McElvain, L. R. Morris, J. Am. Chem. Soc., 73, 206 (1951).

**Пиридин — серный ангидрид  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SO}_3$ .** Мол. в. 159,16; т. пл. 175°. Приводим методы получения:

1) Приливают по каплям 1 моль пиридина в охлаждаемую смесь 1 моля серного ангидрида и 4 ч. четыреххлористого углерода. Продукт отделяют и промывают небольшим количеством ледяной воды для удаления следов сульфата пиридина.

2) В охлаждаемый раствор 1 моля пиридина в четыреххлористом углерода при перемешивании приливают по каплям 0,5 моля хлорсульфоновой кислоты; продукт отмывают ледяной водой от хлоргидрата пиридина. Реагент устойчив к нагреванию и к холодной воде, но реагирует с теплой водой<sup>1</sup>.

Применяется как сульфлирующее средство<sup>2</sup> для получения сульфатов углеводов<sup>3</sup>, сульфатов стероидов<sup>4</sup> и сульфатов фенолов<sup>5</sup>. Об устойчивости сульфатов первичных, вторичных и третичных спиртов см.<sup>6</sup>

<sup>1</sup> P. Baumgarten, Ber., 59, 1166 (1926).

<sup>2</sup> Ber., 59, 1976 (1926).

<sup>3</sup> R. B. Duff, J. Chem. Soc., 1949, 1597.

<sup>4</sup> A. E. Sobel, I. J. Dreker, S. Natelson, J. Biol. Chem., 115, 381 (1936); A. E. Sobel, P. E. Spoerri, J. Am. Chem. Soc., 63, 1259 (1941); 64, 361 (1942).

<sup>5</sup> G. N. Burkhardt, A. Lapworth, J. Chem. Soc., 1926, 684.

<sup>6</sup> L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 70, 3232 (1948).

**Пиридин хлоргидрат.** Мол. в. 115,56; т. пл. 144°, т. кип. 218°.

Для получения реагента во взвешенную колбу, содержащую пиридин, через трубку, заканчивающуюся выше поверхности жидкости, пропускают хлористый водород до поглощения 1 эквивалента HCl. Препарат кристаллизуют из смеси хлороформа и этилацетата и промывают эфиром<sup>1</sup>. Применяется: для расщепления эфиров фенолов<sup>1</sup>, например, 1 ч. анизол нагревают 5—6 час. с 3 ч. реагента



а также для определения метоксильных групп по количеству израсходованного при титровании реагента<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> V. Prey, Ber., 75, 4451 (1942).

<sup>2</sup> Ber., 74, 1219 (1941); 75, 350 (1942).

**Пиридиновый бромид пербромид.** Мол. в. 319,87. Получение см. стр. 90. Примеры применения см. стр. 158, 211.

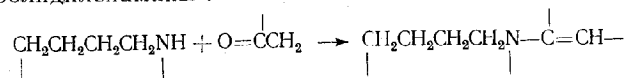
**Пировиноградная кислота CH<sub>3</sub>COCOON.** Мол. в. 88,06; т. кип. 165°; уд. в. 1,27.

Техническую пировиноградную кислоту перегоняют при 5—10 мм рт. ст. и хранят в виде 50%-ного водного раствора. Применяется для регенерации кетонов из их семикарбазонов, фенилгидразонов или оксимов<sup>1</sup>. Производное кетона нагревают с водным раствором пировиноградной

кислоты и уксуснокислым раствором ацетата натрия и медленно разбавляют водой теплый раствор до начала кристаллизации кетона.

<sup>1</sup> E. B. Hershberg, J. Org. Chem., 13, 542 (1948).

**Пирролидин.** Мол. в. 71,12; т. кип. 88°; уд. в. 0,87. Конденсируется с нингидрином<sup>1</sup> так же, как и пролин в пролиновый желтый (стр. 172). В кипящем бензоле реагирует с стероидными кетонами (иногда в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты), образуя *N*-пирролидиленамины<sup>2</sup>:



Поликетоны преимущественно реагируют в положении 3. Защитная группа не удаляется алюмогидридом лития и может быть устранена кратковременным кипячением с этиловым спиртом или ацетатным буферным раствором в метиловом спирте. Описано применение пирролидиленаминов в синтезах 2-алкил и 2-ацилкетонов<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> W. Grassmann, K. von Arnim, Ann., 509, 288 (1934).

<sup>2</sup> F. W. Heyl, M. E. Herr, J. Am. Chem. Soc., 75, 1918 (1953); M. E. Herr, F. W. Heyl, там же, 75, 5927 (1953).

<sup>3</sup> G. Stork, R. Terrell, J. Szmuszkowicz, J. Am. Chem. Soc., 76, 2029 (1954).

**Платиновый катализатор<sup>1</sup>** (см. также катализатор Хейна). Описание прибора для каталитического гидрирования<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 1, Издательство, 1949, стр. 357.

<sup>2</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 1, Издательство, 1949, стр. 46.

**Полифосфорная кислота.** Получается из фосфорной кислоты и фосфорного ангидрида; применяется главным образом для дегидроциклизации и часто в тех случаях, когда жидкий фтористый водород оказывается не эффективным<sup>1</sup>. Применяется также как катализатор в синтезах кетонов по Фриделю—Крафтсу<sup>2</sup>, в синтезах фениловых эфиров<sup>3</sup>, для ацилирования аминов, при гидролизе нитрилов в амиды и в бекмановской перегруппировке<sup>4</sup>. Некоторые ароматические кислоты при реакции с гидроксиламинном и полифосфорной кислотой при 160° превращаются в соответствующие амины<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> A. J. Birch, R. Jaeger, R. Robinson, J. Chem. Soc., 1945, 582; R. C. Gilmore, W. J. Horton, J. Am. Chem. Soc., 73, 1411 (1951); R. C. Gilmore, там же, 73, 5879 (1951); H. R. Snyder, F. X. Werber, там же, 72, 2965 (1950); J. Koo, там же, 75, 1889 (1953); C. D. Hurd, S. Nayaо, там же, 76, 5065 (1954); A. J. Birch, H. Smith, J. Chem. Soc., 1951, 1882.

- <sup>2</sup> P. D. Gardner, J. Am. Chem. Soc., 76, 4550 (1954).  
<sup>3</sup> A. R. Bader, A. D. Kontowicz, J. Am. Chem. Soc., 75, 5416 (1953).  
<sup>4</sup> H. R. Snyder и др., J. Am. Chem. Soc., 75, 2014 (1953); 76, 3039 (1954); E. C. Horning, V. L. Stromberg, H. A. Lloyd, там же, 74, 5153 (1952).

**Пропандитиол-1,3**  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ . Мол. в. 108, 23; т. кип. 152°. Получение см.<sup>1</sup>. В синтезе тиокеталей дает лучшие результаты, чем часто применяемый с этой целью этандитиол<sup>2</sup>.

- <sup>1</sup> W. Autenrieth, K. Wolff, Ber., 32, 1368 (1899).  
<sup>2</sup> H. Hauptmann, M. M. Campos, J. Am. Chem. Soc., 72, 1405 (1950); S. Archer и др., там же, 76, 4915 (1954).

**Пропилен-γ окись**  $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ . Мол. в. 58,08; т. кип. 48° (750 мм).

Получается из 3-хлорпропилацетата<sup>1</sup>.  
 О взаимодействии с реактивами Гриньяра см.<sup>2</sup>.

- <sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Издательство, 1953, стр. 538.  
<sup>2</sup> S. Searles, J. Am. Chem. Soc., 73, 124 (1951).

**β-Пропиолактон**  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ . Мол. в. 72,06; т. кип. 51° (10 мм);

уд. в. 1,15. Получается взаимодействием кетена с формальдегидом. Применяется во многих реакциях, в частности в реакции конденсации по Михаэлю<sup>1</sup>.

- <sup>1</sup> T. L. Gresham и др. (статьи I и XIII), J. Am. Chem. Soc., 70, 999 (1948); там же, 74, 1323 (1952); L. B. Barkley и др., там же, 76, 5014 (1954).

**Расщепляющие агенты.** Общий обзор методов получения и перечень препаратов<sup>1</sup>.

- <sup>1</sup> L. Velluz, Substances Naturelles de Synthèse, 9, 119—174 (1954).

**Рейнке соль**<sup>1</sup>  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Мол. в. 372,48. С некоторыми аминокислотами образует плохо растворимые комплексы.

- <sup>1</sup> Синтезы органических препаратов Сб. 2, Издательство, 1949, стр. 432.

**Ренея никель.** Имеются описания получения наиболее активной формы W-6 RN (см.<sup>1</sup>) и менее активных форм<sup>2</sup> никеля Ренея. Активность возрастает при добавлении небольшого количества триэтиламинохлороплатината<sup>3</sup>. Применяется при гидрогенолизе серосодержащих соединений<sup>4</sup> и обессеривании производных тиофена<sup>5</sup>. При обессеривании никелем Ренея этилтиокеталей выделяющийся кетон иногда восстанавливается. Чтобы предупредить восстановление кетона, катализатор дезактивируют кипячением с ацетоном<sup>6</sup>.

Взвеси никеля Ренея в водной щелочи<sup>7</sup> применяются при восстановлении  $\text{—CO—}$  в  $\text{—CHON—}$  и  $\text{AgCO—}$  в  $\text{AgCH}_2\text{—}$ , а катализатор, дезактивированный пиперидином и ацетоном цинка, применяется при частичном гидрировании ацетиленовых связей<sup>8</sup>. Никель Ренея W-4 катализирует восстановление 1-(нитрометил)-циклогексанола в амин<sup>9</sup>. В присутствии акцептора водорода (циклогексанон) никель Ренея катализирует дегидрирование вторичных спиртов, например холестерина в холестенон (выход 80%). В присутствии донора водорода (циклогексанол, диэтилкарбинол) катализирует восстановление карбонильных групп и активированных двойных или тройных связей<sup>10</sup>; холестенон превращается в холестанол (выход 50%), стирбен в дибензил (выход 60%).

- <sup>1</sup> H. Adkins, H. R. Billica, J. Am. Chem. Soc., 70, 695 (1948); Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Издательство, 1953, стр. 349.  
<sup>2</sup> H. Adkins, A. A. Pavlic, J. Am. Chem. Soc., 6, 3039 (1947).  
<sup>3</sup> D. R. Levering, E. Lieber, J. Am. Chem. Soc., 71, 1515 (1949).  
<sup>4</sup> R. Mozingo, D. E. Wolf, S. A. Harris, K. Folkers, J. Am. Chem. Soc., 65, 1013 (1943).  
<sup>5</sup> G. M. Badger, H. J. Rodda, W. H. F. Sasse, Chem. Ind., 1954, 308.  
<sup>6</sup> G. B. Spero, A. V. McIntosh, R. H. Levin, J. Am. Chem. Soc., 70, 1907 (1948); G. Rosenkrantz, St. Kaufmann, J. Romo и др., J. Am. Chem. Soc., 71, 3689 (1949); L. B. Barkley и др., там же, 76, 5017 (1954).  
<sup>7</sup> D. Papa, E. Schwenk, B. Whitman, J. Org. Chem., 7, 587 (1942).  
<sup>8</sup> W. Orshnik, G. Karmas, A. D. Mebane, J. Am. Chem. Soc., 74, 295 (1952).  
<sup>9</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 6, Издательство, 1956, стр. 92.  
<sup>10</sup> E. C. Kleiderer, E. C. Kornfeld, J. Org. Chem., 13, 455 (1948).

**Ренея сплав (никель-алюминий).** Применяется для восстановления коричневых кислот в щелочном растворе<sup>1</sup>.

- <sup>1</sup> E. Schwenk, D. Papa, B. Whitman, H. F. Ginsberg, J. Org. Chem., 9, 175 (1944); Синтезы органических препаратов, Сб. 6, Издательство, 1956, стр. 38.

**Родан ( $\text{SCN}$ )<sub>2</sub>.** Получается в растворе добавлением 10%-ного раствора брома в четыреххлористом углеороде к взвеси 10%-ного избытка тиоцианата свинца в том же растворителе до обесцвечивания раствора.

- <sup>1</sup> Дж. Л. Вуд, Органические реакции, Сб. 3, Издательство, 1951, стр. 242.

**Ртуть ацетат  $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ .** Мол. в. 318,70. Применяется для дегидрирования эргостерина в дегидроэргостерин<sup>1</sup> в смеси хлороформа и уксусной кислоты при 25° в атмосфере азота (продолжительность реакции 24 часа), а также для полу-

чения<sup>2</sup> эргостерина-D, при гидратации ацетиленов<sup>3</sup> и ацетоксилировании некоторых соединений, содержащих аллильную группу<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> A. Windaus, O. Linsert, Ann., 465, 148 (1928);

W. V. Ruyle и др., J. Am. Chem. Soc., 75, 2604 (1953).

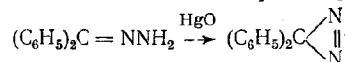
<sup>2</sup> G. Saucy, P. Geistlich, R. Hebling, H. Heusser, Helv. Chim. Acta, 37, 250 (1954).

<sup>3</sup> M. M. Fraser, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., 1952, 226.

<sup>4</sup> W. Treibs, H. Bast, Ann., 561, 165 (1949); W. Treibs, G. Lucius, H. Kögler, H. Breslau, там же, 581, 59 (1953).

**Ртуть окись (желтая).** Мол. в. 216,61. Применяется:

1) для окисления в безводных растворителях<sup>1</sup>, например



причем для связывания выделяющейся воды может быть добавлен безводный сульфат натрия; окисление ускоряется в присутствии небольшого количества насыщенного раствора гидроксида калия<sup>2</sup>.

2) В смеси с иодом для иодирования тиофена<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> H. Staudinger, E. Anthes, F. Pfenniger, Ber., 49, 932 (1916).

<sup>2</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Издательство, 1949, стр. 506.

<sup>3</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Издательство, 1949, стр. 287.

**Ртуть сульфат.** Катализирует гидратацию ацетиленов<sup>1</sup>; для этой цели можно применять также окись ртути.

<sup>1</sup> J. D. Billimoria, J. Chem. Soc., 1953, 2626.

**Ртуть п-толуолсульфамид (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>Hg.** Мол. в. 541,02. Описано получение и применение для гидратации ацетиленовых связей<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> M. W. Goldberg, R. Aeschbacher, E. Hardegger, Helv. Chim. Acta, 26, 680 (1943).

**Рутений (катализатор гидрирования).** Очень активен как при высоких, так и при низких температурах. Не вызывает гидролиза.

**Рутений четырехокись RuO<sub>4</sub>.** Мол. в. 165,70. Окислитель, аналогичный четырехокиси осмия, но более активный<sup>1</sup>; применяется в среде CCl<sub>4</sub> или CHCl<sub>3</sub>. Не ядовит, но пары обладают раздражающим действием.

<sup>1</sup> C. Djerassi, R. R. Engle, J. Am. Chem. Soc., 75, 3838 (1953).

**Свинец двуокись PbO<sub>2</sub>.** Мол. в. 239,21. Может быть получен в активной форме<sup>1</sup> растиранием в центрифужных пробирках 50 г тетраацетата свинца в 460 мл воды до появления коричнево-двуокиси свинца. После центрифугирования продукт промывают водой до нейтральной реакции промыв-

ных вод, отделяют фильтрованием и несколько раз промывают ацетоном и эфиром; выход 23 г. Взвесь PbO<sub>2</sub> в кипящем бензоле окисляет 1,5-диоксинафталин в хинон; при окислении эфирного раствора катехина в присутствии безводного сульфата натрия получается о-бензохинон; окисляет нафталин-2,6-добензолсульфамид в хинондиимин<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> R. Kuhn, I. Hammer, Ber., 83, 413 (1950).

<sup>2</sup> R. Adams, R. A. Wankel, J. Am. Chem. Soc., 73, 2219 (1951).

**Свинец тетраацетат<sup>1</sup>.** Мол. в. 443,39. Встречающийся в продаже препарат представляет собой мелкокристаллический ацетат свинца, увлажненный небольшим количеством уксусной кислоты. Перед применением его отсасывают на воронке Бюхнера, хорошо отжимают и сушат при комнатной температуре под тягой, в темноте. Получение<sup>2</sup>: смесь 600 мл уксусной кислоты и 400 мл уксусного ангидрида нагревают до 55° в широкогорлой или трехгорлой колбе с механической мешалкой. Затем постепенно добавляют 700 г (1,02 моля) сухого порошкообразного свинцового сурика порциями по 15—20 г, следя за тем, чтобы каждая последующая порция добавлялась только после обесцвечивания предыдущей. Температуру реакционной смеси поддерживают в интервале 55—80°. К концу реакции густой, слегка темный раствор охлаждают и осаждающийся кристаллический тетраацетат свинца отделяют и промывают уксусной кислотой. Для очистки сырой продукт растворяют в теплой уксусной кислоте, обесцвечивают углем, фильтруют и охлаждают. Бесцветный кристаллический продукт сушат в вакуум-экситаторе над едким кали и хранят в эксикаторе; выход 320—350 г.

<sup>1</sup> Р. Криги, Новые методы препаративной органической химии, Издательство, 1950, стр. 139.

<sup>2</sup> O. Dimroth, R. Schweizer, Ber., 56, 1375 (1923).

**Свинец тетрабензоат<sup>1</sup> Pb(OCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>.** Мол. в. 691,65. Окислитель, аналогичный тетраацетату свинца.

<sup>1</sup> R. Criegee, Ann., 481, 263 (1930); N. Elming, N. S. K. Clauson-Kaas, Acta chim. Scand., 6, 535 (1952).

**Селен.** Применяется для дегидрирования<sup>1</sup>. В некоторых случаях дегидрирование селеном, так же как и каталитическое дегидрирование, приводит к потере неангулярных алкильных групп, что не наблюдается при дегидрировании серой<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> П. Платнер, Новые методы препаративной органической химии, Издательство, 1950, стр. 158.

<sup>2</sup> Cocker и др., J. Chem. Soc., 1953, 2355.

**Селен двуокись (SeO<sub>2</sub>) и селенистая кислота<sup>1</sup> (H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>).** Для удаления из реакционной смеси следов коллоидного

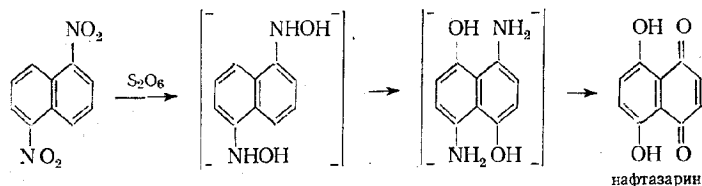
селена раствор пропускают через колонку, заполненную окисью алюминия, с осажденным на ней серебром<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> N. Rabjohn, Selenium Dioxide Oxidation, Org. Reactions, 5, 331 (1949); G. R. Waitkins, C. W. Clark, Chem. Rev., 36, 235 (1945); H. Gilman, Organic chemistry, vol. IV, 1953, p. 1225.

<sup>2</sup> L. F. Fieser, G. Ourisson, J. Am. Chem. Soc., 75, 4404 (1953).

**Семикарбазид хлоргидрат.** Мол. в. 111,54. Применяется в виде раствора 1,11 г хлоргидрата семикарбазида в 5 мл воды (стр. 111). К 0,5 мл этого раствора добавляют 1 ммоль испытуемого карбонильного соединения, необходимое количество метилового спирта до получения прозрачного раствора и 10 микрокапель пиридина.

**Серы полуторная окись S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Получается растворением 25 г серы в 375 мл олеума (18% SO<sub>3</sub>). В синтезе нафтазарина<sup>1</sup> добавляют этот раствор к перемешиваемой при 60° взвеси 50 г 1,5-динитронафталина в 230 мл концентрированной серной кислоты:



<sup>1</sup> Герм. пат. 71386; G. Charrier, G. Тоссо, Gazz. chim. ital., 53, 431 (1923); L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 50, 439 (1928).

**Серебро дифенилфосфат<sup>1</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>POAg.** Мол. в. 357,05. Применяется как фосфорилирующее средство<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> T. Posternak, J. Biol. Chem., 180, 1269 (1949).

<sup>2</sup> T. Posternak, J. Am. Chem. Soc., 72, 4824 (1950).

**Серебро нитрит AgNO<sub>2</sub>.** Мол. в. 153,89. Образует первичные нитропарафины с первичными галоидными алкилами<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> V. Meyer, O. Stuber, Ber., 5, 203 (1872); N. Kornblum, B. Taub, H. E. Ungnade, J. Am. Chem. Soc., 76, 3209 (1954); C. W. Plummer, N. L. Drake, там же, 76, 2720 (1954).

**Серебро окись Ag<sub>2</sub>O.** Мол. в. 231,76. Применяется для окисления катехина в *o*-бензохинон<sup>1</sup>, альдегидов в карбоновые кислоты<sup>2</sup>, гидразонов диарилкетон в диарилдиазометаны<sup>3</sup>, для окисления сахаров<sup>4</sup>, гидрохинона витамина К<sub>1</sub> и т. п.; а также для дегидробромирования<sup>5</sup> и в смеси с пиридином для превращения галоидгидринов в окиси<sup>6</sup>.

<sup>1</sup> R. Willstätter, A. Pfannenstiel, Ber., 37, 4744 (1904).

<sup>2</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 5, Издательство, 1954, стр. 69.

<sup>3</sup> W. Shroeder, L. Katz, J. Org. Chem., 19, 718 (1954).

<sup>4</sup> R. G. A. Busch, J. Org. Chem., 1, 1 (1936).

<sup>5</sup> U. Steiner, H. Schinz, Helv. chim. Acta, 34, 1176 (1951).

<sup>6</sup> J. Schmidlin, A. Wettstein, Helv. Chim. Acta, 36, 1241 (1953).

**Серебро хлорат AgClO<sub>3</sub>.** Мол. в. 191,34; т. пл. 230°; растворимость в воде 10 г/100 г при 15°. Применяется при комнатной температуре в водном растворе в присутствии четырехоксида осмия в качестве катализатора для окисления олефинов в *цис*-гликоли; при этом осаждается хлорид серебра<sup>1</sup>. В присутствии других хлоратов образуются смеси гликоля и хлоргидрина<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> G. Braun, J. Am. Chem. Soc., 51, 228 (1929).

<sup>2</sup> Th. Posternak, H. Friedli, Helv. chim. Acta, 36, 251 (1953).

**Сульфаминовая кислота H<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>OH.** Мол. в. 97,10. Применяется для разложения избытка азотистой кислоты при диазотировании.

**Сульфосалициловая кислота 2,5-(HO)(SO<sub>3</sub>H)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COOH · 2H<sub>2</sub>O.** Мол. в. 254,22. Используется как катализатор ацетилирования и енолацетилирования<sup>1</sup>; более активна, чем *n*-толуолсульфокислота.

<sup>1</sup> H. V. Anderson и др., J. Am. Chem. Soc., 76, 743 (1954); R. B. Moffett, H. V. Anderson, там же, 76, 747 (1954).

**Сульфокусусная кислота (концентрированная серная кислота в охлажденном уксусном ангидриде)<sup>1</sup>.** Катализирует *O*-ацетилирование кетонов кетеном с образованием енолацетатов<sup>2</sup>. Получение кристаллического продукта см.<sup>3</sup>

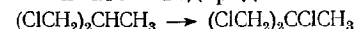
<sup>1</sup> M. Franchimont, Compt. rend., 92, 1054 (1881).

<sup>2</sup> F. G. Young, F. C. Frostick, J. J. Sanderson, C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 72, 3635 (1950).

<sup>3</sup> O. Stillich, J. prakt. Chem., 73, 541 (1906).

**Сульфурил хлористый SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.** Мол. в. 134,98. Общий обзор см.<sup>1</sup> Применение:

1) Хлорирует алифатические углеводороды<sup>2</sup> в присутствии катализаторов, способствующих образованию свободных радикалов как, например, перекиси бензоила или α,α'-азоизобутирата (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)N=NC(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. При этом преимущественно замещается третичный атом водорода:



2) Хлорирует этилацетоацетат в этил-α-хлорацетоацетат<sup>3</sup>; применяется при хлорировании этил-*n*-оксибензоата<sup>4</sup> и α-хлорировании альдегидов<sup>5</sup> и кетонов<sup>6</sup>.

<sup>1</sup> H. C. Brown, Ind. Eng. Chem., 36, 785 (1944).

<sup>2</sup> M. S. Kharasch, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 61, 2142 (1939).

- <sup>3</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 5, Издательство, 1954, стр. 35.  
<sup>4</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Издательство, 1953, стр. 236.  
<sup>5</sup> C. L. Stevens, E. Farkas, B. Gillis, J. Am. Chem. Soc., 76, 2695 (1954).  
<sup>6</sup> B. Tchoubar, O. Sackur, Compt. rend., 208, 1020 (1939); P. Delbaere, Bull. Soc. chim. Belg., 51, 1 (1942); E. W. Wagnhoff, W. S. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 75, 494 (1953).

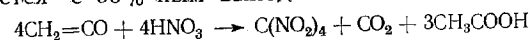
**Тетразоловый красный (трифенилтетразолийхлорид).** При восстановлении дает красный формазан. Применение см. стр. 144.

**Тетразоловый синий.** Мол. в. 658,74, т. пл. 244°.

Очищается кристаллизацией из пиридина<sup>1</sup>. Обладает некоторыми преимуществами перед тетразоловым красным.

<sup>1</sup> W. Ried, H. Gick, Ann., 581, 16 (1953).

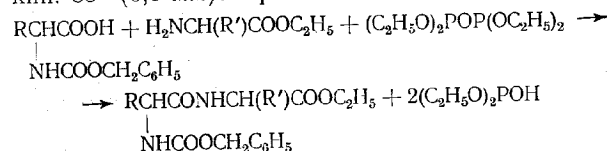
**Тетранитрометан.** Проба на ненасыщенность см. гл. 11.4. Получается<sup>1</sup> с 90%-ным выходом по схеме:



Спектрофотометрическое определение оптической плотности позволяет найти число алкильных заместителей у изолированной двойной связи<sup>2</sup>. Применяется для определения неопределенности соединений (стр. 96).

- <sup>1</sup> G. Darzens, G. Lévy, Compt. rend., 229, 1081 (1949).  
<sup>2</sup> E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta, 36, 1121 (1953).

**Тетраэтилпирофосфит  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .** Мол. в. 258,19; т. кип. 80° (0,1 мм). Применяется в синтезе пептидов<sup>1</sup>:



- <sup>1</sup> G. W. Anderson, J. Blodinger, A. D. Welcher, J. Am. Chem. Soc., 74, 5309 (1952); V. du Vigneaud и др., там же, 76, 3115 (1954).

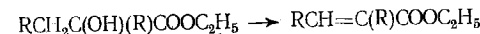
**Тионил бромистый  $\text{SOBr}_2$ .** Мол. в. 207,89, т. кип. 68° (40 мм); уд. в. 2,68. Получается с хорошим выходом из хлористого тионила и бромида калия<sup>1</sup> и применяется для превращения спиртов в бромиды<sup>2</sup>: обрабатывают раствор спирта в эфире при -10° хлористым тионилем (0,5 моля) и пиридином (1 моль); раствор фильтруют, выпаривают и полученный сульфит  $(\text{RO})_2\text{SO}$  нагревают с бромистым тионилем (0,5 моля).

- <sup>1</sup> M. J. Frazer, W. Gerrard, Chem. Ind., 280 (1954); Неорганические синтезы, Сб. 1, Издательство, 1951, стр. 111.  
<sup>2</sup> M. J. Frazer, W. Gerrard, G. Machell, B. D. Shepherd, Chem. Ind., 931 (1954).

**Тионил хлористый  $\text{SOCl}_2$ .** Мол. в. 118,98; т. кип. 78,8°; уд. в. 1,67.

По устаревшим, сохранившимся в промышленности, способам получается темноокрашенный хлористый тионил, содержащий хлористый сульфурил  $(\text{SO}_2\text{Cl}_2)$ , моноклористую серу  $(\text{S}_2\text{Cl}_2)$  и двуххлористую серу  $(\text{SCl}_2)$ . При кипячении хлористого сульфурила с серой образуется сернистый ангидрид и хлориды серы и в результате разгонки<sup>1</sup> смеси получают двуххлористая сера (т. кип. 59°), и моноклористая сера (т. кип. 135,6°). Современная промышленность выпускает продукт, свободный от хлористого сульфурила, очищенный от хлоридов серы перегонкой в присутствии серы и железосодержащего катализатора<sup>2</sup>. Небольшие количества реагента можно очистить простым, но связанным с большими потерями вещества способом: 50 мл технического хлористого тионила смешивают с 10 мл хинолина или замещенного хинолина (стр. 331), перегоняют в стеклянном приборе, смешивают с 20 мл льняного, рафинированного некипяченного масла и фракционируют смесь; этим путем получают бесцветный и чистый продукт.

При получении хлористых алкилов по способу Дарзена<sup>3</sup> гидроксильное соединение подвергают реакции с хлористым тионилем в пиридине; в этих условиях третичная гидроксильная группа часто отщепляется:



По другому способу<sup>4</sup> спирт обрабатывают при -10° раствором пиридина (1 моль) и хлористого тионила (0,5 моля) в эфире; полученный раствор сульфата  $(\text{RO})_2\text{SO}$  фильтруют от хлоридрата пиридина, отгоняют растворитель и остаток нагревают с хлористым тионилем (0,5 моля), причем быстро образуется хлорсульфинат  $\text{ROS}(=\text{O})\text{Cl}$ , медленно разлагающийся на  $\text{RCl} + \text{SO}_2$ .

<sup>1</sup> D. L. Cottle, J. Am. Chem. Soc., 68, 1380 (1946).

<sup>2</sup> Пат. США 2539679.

<sup>3</sup> G. Darzens, Compt. rend., 152, 1601 (1911).

<sup>4</sup> M. J. Frazer, W. Gerrard, G. Machell, B. D. Shepherd, Chem. Ind., 931 (1954).

**Тиоуксусная кислота<sup>1</sup>  $\text{CH}_3\text{COSH}$ .** Мол. в. 76,12; т. кип. 93°; уд. в. 1,07. Применяется для S-ацетилирования коэнзима<sup>2</sup> А и пантотеина<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> H. T. Clarke, W. W. Hartman, J. Am. Chem. Soc., 46, 1731 (1924).

<sup>2</sup> I. B. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 74, 3205 (1952).

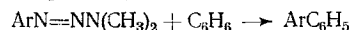
<sup>3</sup> E. Walton и др., J. Am. Chem. Soc., 76, 1146 (1954).

**Титан четыреххлористый.** Мол. в. 189,73; т. кип. 136,4°; растворим в органических растворителях<sup>1</sup>. Применяется в реакции Фриделя—Крафтса, уступая в активности хлориду алюминия.

<sup>1</sup> N. M. Cullinane, D. M. Leyshon, J. Chem. Soc., 1954, 2942.

**Толленс реактив,** см. стр. 144.

**п-Толуолсульфокислота**  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Мол. в. 190,22; т. пл. 105°. Техническая 90%-ная кислота применяется для активирования реакции сочетания триазины<sup>1</sup>



Катализирует енолацелирование изопропенилацетатом, ацелирование третичных спиртов<sup>2</sup>, конденсации кетонов с этандитиолом<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 5, Издательство, 1954, стр. 46.

<sup>2</sup> Huang-Minlon и др., J. Am. Chem. Soc., 74, 5394 (1952); R. B. Turner, там же, 75, 3489 (1953).

<sup>3</sup> J. W. Ralls, J. Am. Chem. Soc., 75, 2123 (1953); J. W. Ralls, B. Riegel, там же, 76, 4479 (1954).

**п-Толуолсульфонилгидразид**  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$ . Мол. в. 186,23; т. пл. 112°. Получение см.<sup>1,2</sup>

Применяется для идентификации сахаров<sup>1,3</sup> (глюкоза образует монопроводное<sup>1</sup>) и для дехлорирования 5-хлоракридина<sup>2</sup> по схеме:



это соединение при нагревании с водной щелочью дает акридин.

<sup>1</sup> K. Freudenberg, F. Blümmel, Ann., 440, 45 (1924).

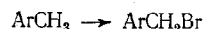
<sup>2</sup> A. Albert, R. Royer, J. Chem. Soc., 1949, 1148.

<sup>3</sup> D. G. Easterby, L. Hough, J. K. N. Jones, J. Chem. Soc., 1951, 3416.

**п-Толуолсульфохлорид (тозилхлорид).** Мол. в. 190,65; т. пл. 69°; т. кип. 146° (15 мм). Кристаллизуется из лигроина. Применяется в перегруппировках гидроксисоединений по Лоссену<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> C. D. Hurd, L. Bauer, J. Am. Chem. Soc., 76, 2791 (1954).

**ω-Трибромацетофенон**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCBr}_3$ . Мол. в. 356,87; т. пл. 66°; т. кип. 176° (16 мм). Применяется для избирательного бромирования метилкетонов и для бромирования боковых цепей углеводов<sup>2</sup>:



<sup>1</sup> F. Kröhnke, Ber., 69, 932 (1936).

<sup>2</sup> F. Kröhnke, K. Ellegast, Ber., 86, 1556 (1953).

**Три-н-бутиламин**  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ . Мол. в. 185,35; т. кип. 216,5°; уд. в. 0,78. Дегидрогалогенирует некоторые α-бромкетоны<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> R. E. Lyle, R. A. Covey, J. Am. Chem. Soc., 75, 4973 (1953).

**2,4,7-Тринитрофлуоренон**<sup>1</sup>. Мол. в. 315,19. Образует комплексные соединения с ароматическими углеводородами и применяется для их характеристики<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Издательство, 1953, стр. 490.

<sup>2</sup> M. Orchin, E. O. Woolfolk, J. Am. Chem. Soc., 68, 1727 (1946); M. Orchin, L. Reggel, E. O. Woolfolk, там же, 69, 1225 (1947).

**Тритон В (бензилтриметиламмония гидрат окиси).** Мол. в. 167,25. Сильное основание; хороший катализатор для конденсаций Михаэля<sup>1,2</sup>, Дикмана<sup>3</sup> и для цианэтилирования<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Издательство, 1953, стр. 319.

<sup>2</sup> F. K. Kirchner и др., J. Org. Chem., 14, 388 (1949).

<sup>3</sup> C. Barkenbus, V. C. Midkiff, R. M. Newman, J. Org. Chem., 16, 232 (1951).

<sup>4</sup> H. A. Bruson, Org. Reactions, 5, 79 (1949); J. C. Sheehan, C. E. Muntaw, J. Am. Chem. Soc., 72, 2127 (1950).

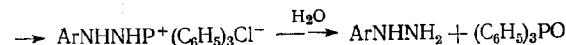
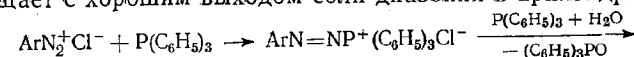
**Трифенилбромметан**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$ . Мол. в. 323,23; т. пл. 160°. Получение см. стр. 106. Тритилирование\* d-глюкозы (введение трифенилметильной группы) см. стр. 146.

**Трифенилметилнатрий**<sup>1</sup>  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNa}$ . Применяется в конденсациях по Клайзену<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Издательство, 1949, стр. 481.

<sup>2</sup> D. F. Thompson, P. L. Bayless, C. R. Hauser, J. Org. Chem., 19, 1490 (1954).

**Трифенилфосфин**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ . Мол. в. 262,28; т. пл. 79°. Превращает с хорошим выходом соли диазония в арилгидразины<sup>1</sup>:

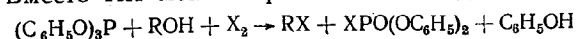


<sup>1</sup> L. Horner, H. Stöhr, Ber., 86, 1073 (1953).

**Трифенилфосфит**<sup>1</sup>  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ . Мол. в. 310,27; т. пл. 17—22°. Реагирует со спиртами (ROH) и галоидоводородными кислотами (HX) или галоидными алкилами (R'X) с образованием соответствующего нового галоидного алкила<sup>2</sup>:

$$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P} + \text{ROH} + \text{HX}(\text{R}'\text{X}) \rightarrow \text{RX} + \text{H}(\text{R}')\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

Вместо HX можно применить галоид<sup>3</sup>:





С ненасыщенными спиртами реакция протекает в две стадии:



<sup>1</sup> H. B. Gottlieb, J. Am. Chem. Soc., 54, 748 (1932).

<sup>2</sup> S. R. Landauer, H. N. Rydon, J. Chem. Soc., 1953, 2224.

<sup>3</sup> D. G. Coe, S. R. Landauer, H. N. Rydon, J. Am. Chem. Soc., 1954, 2281.

**Трифенилфосфитодиметилат**  $(C_6H_5O)_3PCH_3J$ . Мол. в. 452,22; т. пл. 146°. Получение и превращение спиртов в галоидные алкилы<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> S. R. Landauer, H. N. Rydon, J. Chem. Soc., 1953, 2224.

**Трифенилхлорметан**  $(C_6H_5)_3CCl$ . Мол. в. 278,77; т. пл. 113°. Получается из трифенилкарбинола и хлористого ацетила<sup>1</sup>. Тритилирует спирты в сухом пиридине при комнатной температуре в течение 16—20 час., а также фенолы<sup>2</sup> и сахара<sup>3</sup>, причем в первую очередь реагируют первичные спиртовые группы. Трифенилметильная группа устойчива к щелочи, но легко отщепляется кислотами; при обработке соответствующего эфира бромистым водородом в уксусной кислоте выделяется спирт и осаждается трифенилбромметан<sup>4</sup>; при гидрировании отщепляется трифенилметан<sup>5</sup>; при реакции с пятибромистым фосфором трифенилметильная группа заменяется на бром<sup>6</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 426.

<sup>2</sup> B. Helferich, P. E. Speidel, W. Toeldte, Ber., 56, 766 (1923).

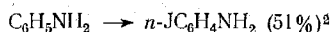
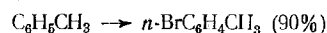
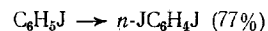
<sup>3</sup> B. Helferich, Adv. Carbohyd. Chem., 3, 79 (1948).

<sup>4</sup> B. Helferich, W. Klein, Ann., 450, 219 (1926); Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 400.

<sup>5</sup> P. E. Verkade и др., Rec. trav. chim., 61, 373 (1942).

<sup>6</sup> B. Helferich и др., Ann., 447, 19 (1926); D. A. Rosenfeld, N. K. Richtmeyer, C. S. Hudson, J. Am. Chem. Soc., 70, 2201 (1948).

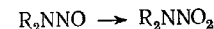
**Трифторацетилгипогалиты**  $CF_3COOX$ . Получаются при взаимодействии брома или иода с трифторацетатом серебра<sup>1</sup>. Применяются для галоидирования ароматических соединений<sup>2</sup>, например:



<sup>1</sup> A. L. Henne, W. F. Zimmer, J. Am. Chem. Soc., 73, 1362 (1951).

<sup>2</sup> R. N. Haszeldine, A. G. Sharpe, J. Chem. Soc., 1952, 993.

**Трифторнадуксусная кислота**  $CF_3CO_2H$ . Мол. в. 130,03; Получается in situ из 90%-ной перекиси водорода и трифторуксусной кислоты. Является превосходным реагентом для гидроксирования двойных связей, для окисления ариламинов в нитросоединения и нитрозаминов в нитроамины<sup>1</sup>:



<sup>1</sup> W. D. Emmons и др., J. Am. Chem. Soc., 75, 4623 (1953); 76, 3468, 3470, 3472 (1954).

**Трифторуксусный ангидрид**. Мол. в. 210,04. Ацилирует спирты в присутствии трифторацетата натрия<sup>1</sup> или без катализатора в диоксане<sup>2</sup>. Трифторацетильные производные устойчивы в кислотах, но защитная группа может быть легко удалена сухим метиловым спиртом или водным раствором бикарбоната; соседние трифторацетильные группы легко отщепляются водой без катализатора. Используется при конденсации кислот с алкенами и алкинами<sup>3</sup>:



<sup>1</sup> E. J. Bourne, C. E. M. Tatlow, J. C. Tatlow, J. Chem. Soc., 1950, 1367; E. J. Bourne, M. Stacey, C. E. M. Tatlow, J. C. Tatlow, там же, 1951, 826.

<sup>2</sup> A. Lardon, T. Reichstein, Helv. Chim. Acta, 37, 388, 443 (1954).

<sup>3</sup> A. L. Henne, J. M. Tedder, J. Chem. Soc., 1953, 3628.

**Трихлоруксусная кислота**  $CCl_3COOH$ . Мол. в. 163,40; т. кип. 196°; т. пл. 58°; уд. в. 1,62;  $pK_a$  0,08. Получается<sup>1</sup> при взаимодействии хлораля с азотной кислотой, содержащей окислы азота.

<sup>1</sup> G. D. Parkes, R. G. W. Hollingshead, Chem. Ind., 222 (1954).

**Триэтаноламин**  $(HOCH_2CH_2)_3N$ . Мол. в. 149,19; т. кип. 279° (150 мм); т. пл. 21°; уд. в. 1,12. Катализирует конденсации альдегидов с малоновой кислотой (реакция Кневенегеля)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> R. P. Linstead, E. G. Noble, E. J. Voorman, J. Chem. Soc., 1933, 557.

**Триэтиламин**. Мол. в. 101,19; т. кип. 89,5°; уд. в. 0,73;  $pK_b$  3,36. Основной катализатор, часто предпочитаемый пиридину.

**Триэтиламин бензоат**  $C_6H_5COONH(C_2H_5)_3$ . Применяется для дегидроциклизации соединений, чувствительных к щелочам<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> T. Wieland, H. Ueberwasser, G. Anner, K. Miescher, Helv. Chim. Acta, 36, 376 (1953).

**Уксусный ангидрид**. Мол. в. 102,09; т. кип. 139,6°; уд. в. 1,08. Изменяется при неправильном хранении; для определения

примеси уксусной кислоты пробу ангидрида смешивают с ледяной водой и быстро оттитровывают свободную уксусную кислоту. Очищается фракционной перегонкой, причем сначала, для удаления примеси галогидных соединений и металлов, его следует перегнать над сплавленным ацетатом натрия. Применение см. стр. 134, 149, 206, 237.

**Фелинга жидкость**, см. стр. 142.

**Фенетол**  $C_6H_5OC_2H_5$ . Мол. в. 122,16; т. кип. 172°; уд. в. 0,97. Применяется в смеси с этиленгликолем<sup>1</sup> при омылении трудно расщепляющихся гидроокисью калия эфиров; добавление небольшого количества фенетола повышает растворимость эфиров и создает поверхностный слой паров, исключающий доступ кислорода<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> C. E. Redemann, H. J. Lucas, Anal. Ind. Eng. Chem., 9, 521 (1937).

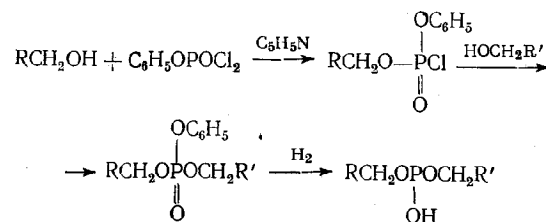
<sup>2</sup> W. E. Shaefer, W. J. Balling, Anal. Chem., 23, 1126 (1951).

**Фенилгидразин**. Мол. в. 108,14; уд. в. 1,10. Применяется для обнаружения карбонильных соединений (стр. 109). Для испытаний применяют раствор, приготовленный смешением 1 мл реагента с 3 мл уксусной кислоты и разбавлением смеси до 10 мл водой; 1 мл такого раствора содержит 1 ммоль ацетата фенилгидразина. Применяется в синтезах Габриеля для удаления фталоильной защитной группы<sup>1</sup>, а также как восстановитель<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> I. Schumann, R. A. Boissonnas, Helv. Chim. Acta, 35, 2235 (1952).

<sup>2</sup> H. Brederick, H. von Schuh, Ber., 81, 215 (1948).

**Фенилдихлорфосфат**<sup>1</sup>  $C_6H_5OPOCl_2$ . Мол. в. 210,99; т. кип. 103—106° (9 мм). Применяется в синтезах α-лецитинов<sup>2</sup> и α-кефалинов<sup>3</sup>:



<sup>1</sup> P. Brigl, H. Müller, Ber., 72, 2121 (1939); E. Baer, H. C. Stancer, J. Am. Chem. Soc., 75, 4510 (1953).

<sup>2</sup> E. Baer, M. Kates, J. Am. Chem. Soc., 72, 942 (1950).

<sup>3</sup> E. Baer, J. Maurukas, M. Russel, J. Am. Chem. Soc., 74, 152 (1952).

**o-Фенилендиамин**<sup>1</sup>  $o-H_2NC_6H_4NH_2$ . Мол. в. 108,14; т. пл. 103°  
Применяется для характеристики α-дикетонов и α-кетокислот<sup>2</sup>. Способы очистки см. стр. 204.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Издательство, 1949, стр. 509.

<sup>2</sup> D. C. Morrison, J. Am. Chem. Soc., 76, 4483 (1954).

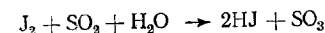
**Фенилизоцианат**  $C_6H_5NCO$ . Мол. в. 119,11; т. кип. 166°; уд. в. 1,10. Применяется как дегидратирующее средство в присутствии магнийбромэтила или ацетонилацетата железа и для характеристики некоторых соединений в виде производных дифенилмочевины<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> W. Oroshnik, G. Karmas, A. D. Mebane, J. Am. Chem. Soc., 74, 295 (1952).

**Фениллитий**. См. стр. 311.

**Фентона реактив**, см. стр. 354.

**Фишера реактив** (раствор иода, сернистого ангидрида и пиридина в метиловом спирте). Применяется для определения воды в инертных органических растворителях<sup>1</sup>:



Описан аналогичный реактив, в котором иод заменен бромом<sup>2</sup>.

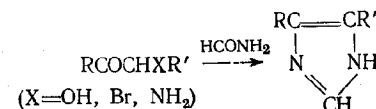
<sup>1</sup> K. Fischer, Angew. Chem., 48, 394 (1935).

<sup>2</sup> R. Belcher, T. S. West, Chem. Soc., 1953, 1772.

**Формальдегид**. Мол. в. 30,03; т. кип. —21°; уд. в. 0,81. Продажный формалин представляет собой 30—40%-ный водный раствор формальдегида, содержащий некоторое количество метилового спирта. При нежелательности большого избытка воды применяется метилаль (мол. в. 76,09; т. кип. 42°; уд. в. 0,87), легко гидролизующийся в кислой среде в формальдегид. Сухой газообразный формальдегид (реакция Гриньяра) получают нагреванием твердого полимера (параформальдегида).

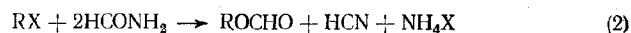
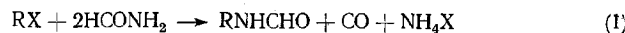
**Формальдоксим**, см. Ацетальдоксим.

**Формаид**  $HCONH_2$ . Мол. в. 45,04; т. кип. 105° (11 мм); уд. в. 1,14. Реагирует с α-окси-, α-галогид- и α-аминокетонами с образованием имидазолов:



Превращает оксазолы в имидазолы. При нагревании в течение нескольких часов при 150° формаид с галогидными

ми соединениями получаются соответствующие формил-амины (1) или формиаты (2)<sup>2</sup>.



<sup>1</sup> H. Brederick, G. Theilig, Ber., 86, 88 (1953); G. Theilig, там же, 86, 96 (1953).

<sup>2</sup> H. Brederick, R. Gompfer, G. Theilig, Ber., 87, 537 (1954).

**Фосфор гептасульфид  $P_4S_7$ .** Мол. в. 348,36. Используется в синтезах 3-метилтиофена<sup>1</sup>.

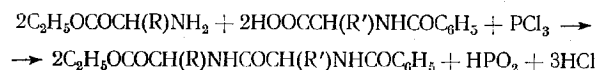
<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 6, Издательство, 1956, стр. 54.

**Фосфор двуокисный<sup>1</sup>  $P_2O_5$ .** Мол. в. 569,59; т. пл. 124,5°. Дегидратирует полиеновые гликоли<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> F. E. E. Germann, R. N. Traxler, J. Am. Chem. Soc., 49, 307 (1927).

<sup>2</sup> R. Kuhn, K. Wallenfels, Ber., 71, 1889 (1938); F. Bohlmann, там же, 85, 386 (1952).

**Фосфор треххлористый.** Мол. в. 137,35; т. кип. 76°; уд. в. 1,57. Используется в синтезах пептидов<sup>1</sup>:



Компоненты смешивают в бензоле или в смеси бензола с диоксаном и оставляют на 24 часа при комнатной температуре.

<sup>1</sup> O. Süss, Ann., 572, 96 (1951).

**Фосфор хлорокись  $POCl_3$ .** Мол. в. 153,35; т. кип. 107°; уд. в. 1,67. При действии на рибофлавин в водном пиридине образует циклический кислый рибофлавин-4',4'-фосфат, гидролизующийся в рибофлавин-5'-фосфат<sup>1</sup>. Пантотенин в этих же условиях образует циклический кислый 2',4'-фосфат<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> H. S. Forrest, A. R. Todd, J. Chem. Soc., 1950, 3295.

<sup>2</sup> J. Baddiley, E. M. Thain, J. Chem. Soc., 1953, 903.

**Фосфорная кислота безводная.** Мол. в. 98,00. Получается растворением 25 г фосфорного ангидрида в 33 г 85%-ной орто-фосфорной кислоты<sup>1</sup>. При фосфорилировании спиртов<sup>1,2</sup> предпочитается хлорокись фосфора.

<sup>1</sup> R. E. Ferrel, H. S. Olcott, H. Fraenkel-Conrat, J. Am. Chem. Soc., 70, 2101 (1948).

<sup>2</sup> A. N. Wilson, S. A. Harris, J. Am. Chem. Soc., 73, 4693 (1951).

**Фосфорная кислота (90%-ная) — муравьиная кислота (98%-ная).** Смесь кислот<sup>1</sup> в соотношении 1:3 служит для

циклизации аллил-, винил- и дивинилкетонов в замещенные циклопентаноны с выходом 60—75%. Применяется в синтезах азуленов<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> E. A. Braude, J. A. Coles, J. Chem. Soc., 1952, 1430.

<sup>2</sup> E. A. Braude, W. F. Forbes, J. Chem. Soc., 1952, 2208; A. M. Islam, R. A. Raphael, там же, 1953, 2247.

**Фталевый ангидрид.** Мол. в. 148,11; т. пл. 131°. Применяется в смеси с бензолсульфокислотой в качестве катализатора для дегидратации спиртов<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> H. Waldmann, F. Petru, Ber., 83, 287 (1950).

**Фталилхлорид<sup>1</sup>  $C_6H_4(COCl)_2$ .** Мол. в. 203,03; т. кип. 281°; уд. в. 1,41. Используется для получения хлорангидридов кислот<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Издательство, 1949, стр. 547.

<sup>2</sup> L. P. Kyrides, J. Am. Chem. Soc., 59, 206 (1937); W. A. Van Dorp, G. C. A. Van Dorp, Rec. trav. chim., 25, 96 (1906).

**Фторсульфоновая кислота  $FSO_3OH$ .** Циклодегидратирующее средство<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> W. Baker, G. E. Coates, F. Glockling, J. Chem. Soc., 1951, 1376.

**Хлорная кислота.** Каталитически ускоряет реакцию Тиле<sup>1</sup> (присоединение  $(CH_3CO)_2O$  к жинону), реакции гидрирования<sup>2</sup>, гидрогенолиза (см. Палладиевый катализатор), ацилирования<sup>3</sup>, окисление  $\alpha$ -дикетонов перекисью водорода<sup>4</sup>; ацетилирование енолов<sup>5</sup> (преимущественно в  $CCl_4$ ) и реакции этиленовых соединений с N-бромацетамидом в водном ацетоне при получении бромгидринов<sup>6</sup>.

<sup>1</sup> H. Burton, P. F. G. Prall, J. Chem. Soc., 1952, 755.

<sup>2</sup> E. B. Hershberg и др., J. Am. Chem. Soc., 73, 1144 (1951).

<sup>3</sup> T. B. Ziegler, A. C. Shabica, J. Am. Chem. Soc., 74, 4891 (1952); A. Stoll, E. Seebeck, Helv. Chim. Acta, 35, 1942 (1952); S. Pataki, K. Meyer, T. Reichstein, там же, 36, 1295 (1953).

<sup>4</sup> J. E. Leffler, J. Org. Chem., 16, 1785 (1951).

<sup>5</sup> D. H. R. Barton и др., J. Chem. Soc., 1954, 747, 903.

<sup>6</sup> J. Fried, E. F. Sabo, J. Am. Chem. Soc., 75, 2273 (1953); L. B. Barkley и др., там же, 76, 5017 (1954).

**Хлорноватистая кислота, эфирный раствор.** Получается извлечением эфиром насыщенного хлором водного раствора бикарбоната натрия; высушенный при низкой температуре раствор применяется для окисления вторичных аминов в хлорамины<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Fiat Report No. 996.

**N-Хлорсукцинимид.** Мол. в. 133,54; т. пл. 148°. Применяется в качестве окислителя<sup>1</sup>.

- <sup>1</sup> M. F. Hebbelynck, R. H. Martin, *Experientia*, **5**, 69 (1949); *Bull. Soc. chim. Belg.*, **60**, 54 (1951); C. A. Grob, H. J. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, **36**, 1763 (1953).

**Хлорсульфоновая кислота ClSO<sub>2</sub>OH.** Мол. в. 116,54; т. кип. 151°; уд. в. 1,79. Очищается перегонкой. Применяется обычно в пиридиновом растворе<sup>1</sup> для получения сернокислых эфиров; из других растворителей пригодны сернистый ангидрид<sup>2</sup> и дихлорэтан<sup>3</sup>.

- <sup>1</sup> C. Neuberg, L. Liebermann, *Biochem. Z.*, **121**, 326 (1921); R. S. Tipson, *Sulfonic Esters of Carbohydrates*, *Adv. Carbohydr. Chem.*, **8**, 107 (1953).

- <sup>2</sup> K. H. Meyer, R. P. Piroué, M. E. Odier, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 574 (1952).

- <sup>3</sup> I. B. Cushing и др., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4590 (1954).

**Хлоруксусной кислоты хлорангидрид (хлорацетилхлорид).** Мол. в. 112,95; т. кип. 105°; уд. в. 1,50. Получается<sup>1</sup> из хлоруксусной кислоты и хлористого бензоила (выход 76%). Кипячением с суспензией аминокислоты в этилацетате получают N-хлорацетаты аминокислот<sup>2</sup>.

- <sup>1</sup> H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1325 (1938).

- <sup>2</sup> E. Ronwin, *J. Org. Chem.*, **18**, 127 (1953).

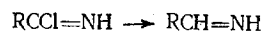
**Хлоруксусный ангидрид.** Мол. в. 170,99; т. пл. 46°. Применяется для N-ацетилирования аминокислот в щелочном растворе<sup>1</sup>.

- <sup>1</sup> S. M. Birnbaum, L. Levintow, R. B. Kingsley, J. P. Greenstein, *J. Biol. Chem.*, **194**, 455 (1952).

**Холин (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(OH<sup>-</sup>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.** Мол. в. 121,18. Продажный 5%-ный водный раствор применяется подобно тритону В, как катализатор для циацетилирования<sup>1</sup>.

- <sup>1</sup> S. Pietra, *Boll. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **11**, 78 (1953);

**Хром ацетат (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cr, хром хлорид CrCl<sub>2</sub>.** Получение ацетата см.<sup>1</sup>, хлорида см.<sup>2</sup> Применяется как восстановитель α-галоидкетонов в исходные кетоны<sup>3</sup>, а также при дебромировании дибромидов<sup>3</sup>, восстановлении окисей<sup>4</sup> и превращении хлоримидов в имины<sup>5</sup>:



- <sup>1</sup> J. B. Conant, H. B. Cutter, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 1016 (1926).

- <sup>2</sup> Неорганические синтезы, Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 142.

- <sup>3</sup> P. L. Julian, W. Cole, A. Magnani, E. W. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1728 (1945).

- <sup>4</sup> W. Cole, P. L. Julian, *J. Org. Chem.*, **19**, 131 (1954).

- <sup>5</sup> J. Braun, W. Rudolph, *Ber.*, **67**, 269, 1735 (1934).

**Хром хлорокись<sup>1</sup> CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.** Мол. в. 154,92; т. кип. 116°; уд. в. 1,92. В присутствии следов олефина окисляет AgCH<sub>3</sub> в AgCHO (реакция Этарда)<sup>2,3</sup>. С олефинами образует хлоргидрины<sup>4</sup> с выходом 35—50%.

- <sup>1</sup> H. D. Law, F. M. Perkin, *J. Chem. Soc.*, **91**, 191 (1907); Неорганические синтезы, Сб. 3, Издательство, 1951, стр. 199.

- <sup>2</sup> L. N. Ferguson, *Chem. Rev.*, **38**, 237 (1946).

- <sup>3</sup> A. Tillotson, B. Houston, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 221 (1951).

- <sup>4</sup> S. J. Cristol, K. R. Eilar, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4353 (1950).

**Хромовый ангидрид CrO<sub>3</sub>.** Мол. в. 100,01. 1 моль ангидрида эквивалентен 1,5 молям кислорода. Окислительная способность CrO<sub>3</sub> возрастает с уменьшением влажности растворителя. Способы применения:

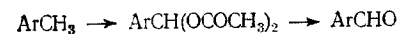
1) Водный раствор хромовой кислоты добавляют к уксуснокислому раствору окисляемого вещества, например окисление β-метилнафталина в 2-метил-1,4-нафтохинон (стр. 241).

2) Раствор окисляемого спирта в ацетоне обрабатывают при —35° водным раствором рассчитанного количества хромовой кислоты, подкисленным серной кислотой, причем смесь разделяется на нижний зеленый слой, содержащий раствор солей хрома, и верхний слой, представляющий собой ацетоновый раствор окисленного продукта<sup>1</sup>. Метод имеет то преимущество, что вторичные спирты, содержащие двойные и тройные связи, окисляются до соответствующих кетонов без изменения ненасыщенных связей.

3) Для окисления веществ, содержащих чувствительные к кислотам группы, пользуются комплексным соединением пиридина с хромовым ангидридом, причем следует точно придерживаться разработанных условий<sup>2</sup>.

4) Окисление спиртов осуществляют перемешиванием при низкой температуре<sup>3</sup> раствора спирта в безводной уксусной кислоте, содержащей хромовый ангидрид. Примеры: 1-фенилциклогексанол-1 окисляется в ε-фенил-η-капроновую кислоту<sup>4</sup>, холестеранол в холестеранон<sup>5</sup>.

5) Ароматические углеводороды окисляют постепенным добавлением хромового ангидрида к охлаждаемому раствору AgCH<sub>3</sub> в смеси 5 мл уксусной кислоты, 5—10 мл уксусного ангидрида и 1 мл концентрированной серной кислоты<sup>6</sup>; при этом образуется диацетат альдегида, из которого альдегид выделяется кислотным гидролизом (выход 30—50%):



6) Для окисления нитросоединений<sup>7</sup> постепенно добавляют хромовый ангидрид к перемешиваемому при 45—50° раствору нитросоединения в концентрированной серной кислоте; этим путем 3,4-динитротолуол окисляется в 3,4-динитробензойную кислоту.

<sup>1</sup> K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1946, 39; P. Bladon и др., там же, 1951, 2402.

<sup>2</sup> G. I. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler, L. H. Sarett, J. Am. Chem. Soc., 75, 422 (1953).

<sup>3</sup> L. E. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 70, 3237 (1948).

<sup>4</sup> L. F. Fieser, J. Szmuszukovicz, J. Am. Chem. Soc., 70, 3352 (1948); K. Nakanishi, L. F. Fieser, там же, 74, 3910 (1952).

<sup>5</sup> L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 75, 4391 (1953).

<sup>6</sup> J. Thiele, E. Winter, Ann., 311, 353 (1900).

<sup>7</sup> E. Borel, H. Deuel, Helv. Chim. Acta, 36, 806 (1953).

**Циан бромистый.** Мол. в. 105,93; т. пл. 52°; т. кип. 61°. Применяется для расщепления азотсодержащих циклических соединений по методу Брауна<sup>1</sup>; токсичен, требует внимания и осторожности в обращении.

С расплавленным веществом следует работать под тягой, в случае больших количеств необходимо надевать противогаз. Улучшенные методы получения описаны Гартманом, Дрегером<sup>2</sup> и Слотта<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> J. v. Braun, Ber., 40, 3914 (1907); 42, 2219 (1909); 44, 1252 (1911); X. A. Хейгеман, Органические реакции, Сб. 7, Издательство, 1956, стр. 260.

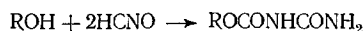
<sup>2</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Издательство, 1949, стр. 123.

<sup>3</sup> K. H. Slotta, Ber., 67, 1028 (1934).

**Цианамид**<sup>1</sup> NH<sub>2</sub>CN. Мол. в. 42,04; т. пл. 46°. Получение<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Неорганические синтезы, Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 39.

**Циановая кислота** NH=C=O. Мол. в. 43,03. Применяется для превращения первичных, вторичных и третичных спиртов в аллофанаты:



Опубликован обзор ранних работ<sup>1</sup> и более современной литературы<sup>2-4</sup>. Циановую кислоту обычно получают термической деполимеризацией продажной циануровой кислоты, представляющей собой твердый тример, получаемый гидролизом хлорангидрида циануровой кислоты<sup>4</sup> разбавленной серной кислотой (1:1). Деполимеризацию проводят при 360—400° в слабом токе двуокиси углерода, причем циановую кислоту пропускают непосредственно в спирт или эфир<sup>4</sup> и используют затем эти растворы.

Простые спирты реагируют с циановой кислотой быстро и обычно для окончания реакции бывает достаточно одной ночи; для α-фенилэтанола требуется несколько дней<sup>2</sup>. При недостатке циановой кислоты основным продуктом реакции является уретан. Избыток реагента полимеризуется в циануровую кислоту и циамелид, легко отделяемые благодаря плохой растворимости в бензоле. Для кристаллизации продуктов применяется метиловый спирт.

За исключением производных низших спиртов, аллофанаты обычно представляют собой высокоплавкие, хорошо кристаллизующиеся вещества, удобные для характеристики и выделения, которые могут быть получены даже из спиртов, чрезвычайно неустойчивых к кислотам. Спирт можно регенерировать нагреванием аллофаната с раствором щелочи в метиловом спирте<sup>3</sup>.

Аллофанаты моноэфиров гликолей получают пропусканьем хлористого водорода в смесь спирта, диоксана и цианата натрия<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> A. Béhal, Bull. Soc. chim., 25, 345 (1919); J. Bougault, J. Lebourg, там же, 47, 594 (1930).

<sup>2</sup> M. A. Spielman, J. D. Barnes, W. J. Close, J. Am. Chem. Soc., 72, 2520 (1950); H. W. Blohm, E. I. Becker, там же, 72, 3542 (1950).

<sup>3</sup> F. Zobrist, H. Schinz, Helv. Chim. Acta, 35, 2380 (1952).

<sup>4</sup> E. S. Lane, J. Chem. Soc., 1951, 2764.

**Циклопентадиен.** Мол. в. 66,10; т. кип. 41°; уд. в. 0,80. Получается из дициклопентадиена<sup>1</sup> (т. кип. 170°; уд. в. 0,98) нагреванием при температуре кипения.

<sup>1</sup> E. C. Wagner, W. C. Hunt, J. Chem. Ed., 28, 309 (1951); Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Издательство, 1953, стр. 565.

**Циклопентанол.** Мол. в. 86,13; т. кип. 134—135° (630 мм).

**Циклопентанон.** Мол. в. 84,11; т. кип. 130,7°; уд. в. 0,95.

**Цинк.** Ат. в. 65,38. Находит широкое применение в органическом синтезе. В реакции Реформатского используют специально активированную цинковую пыль<sup>1</sup>.

**Цинк — HCl.** Применяется при восстановлении α-кетон в кетолы<sup>2</sup> в уксусной кислоте или в спирте, с концентрированной соляной кислотой или газообразным HCl. Качество цинка имеет большое значение.

**Цинковая пыль — пиридин**<sup>3</sup>. В присутствии уксусной кислоты эта смесь является мягким (мягче Zn и CH<sub>3</sub>COOH) восстановителем полиенов, цианинов и цианидинов.

**Цинковая пыль — уксусная кислота.** Применяется для превращения галогенгидридов в этилены<sup>4</sup>.

**Цинковая пыль — эфир — уксусная кислота.** Дебромидует вицинальные дибромиды<sup>5</sup> (предпочитается смеси Zn—уксусная кислота).

- <sup>1</sup> L. F. Fieser, W. S. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 62, 576 (1940); Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 518;
- <sup>2</sup> W. Orshnik, G. Karmas, A. D. Mebane, J. Am. Chem. Soc., 74, 3807, п. 16 (1952).
- <sup>3</sup> V. Prelog и др., Helv. Chim. Acta, 30, 1741 (1947); 35, 1598 (1952); M. Stoll, там же, 30, 1837 (1947); H. C. Brown, M. Borkowski, J. Am. Chem. Soc., 74, 1900 (1952).
- <sup>4</sup> R. Kuhn, A. Winterstein, Ber., 65, 646, 1737, 1742 (1932).
- <sup>5</sup> S. Mori, J. Chem. Soc. Japan, 70, 257 (1949); C. A., 45, 4733 (1951); L. F. Fieser, R. Ettore, J. Am. Chem. Soc., 75, 1700 (1953).
- <sup>6</sup> L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 75, 5421 (1953).

**Цинка амальгама<sup>1</sup>.** Применяется для восстановления  $\text{AgSO}_2\text{Cl}$  в  $\text{AgSH}$ . Метод восстановления Клемменсена усовершенствован путем добавления толуола<sup>2</sup>, использования свежеплавленного цинка<sup>3</sup> и механического перемешивания реакционной смеси<sup>3</sup>.

- <sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 5, Издательство, 1954, стр. 33.
- <sup>2</sup> Э. Мартин, Органические реакции, Сб. 1, Издательство, 1948, стр. 194.
- <sup>3</sup> L. F. Fieser и др., J. Am. Chem. Soc., 70, 3203 (1948).

**Цинк гидросульфит  $\text{ZnS}_2\text{O}_4$ .** Мол. в. 193,50. Сравнительно устойчив в водных растворах при комнатной температуре и pH ниже 4; гидросульфит натрия в этих условиях быстро разлагается.

**Щавелевая кислота.** Мол. в. 90,04; т. пл. 187°;  $pK_a$  1,46, 4,40. Применяется как конденсирующее средство<sup>1</sup> в синтезе гидрохинона витамина  $K_1$ , для расщепления семикарбазонов<sup>2</sup>, дегидратации спиртов<sup>3</sup>, при образовании олефинов из аминов<sup>4</sup> и превращении  $\beta, \gamma$ -ненасыщенных кетонов в  $\alpha, \beta$ -изомеры<sup>5</sup>.

- <sup>1</sup> L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 61, 3467 (1938).
- <sup>2</sup> Y. R. Naves, Helv. Chim. Acta, 26, 1034 (1947).
- <sup>3</sup> R. B. Carlin, D. A. Constantine, J. Am. Chem. Soc., 69, 50 (1947); R. E. Miller, F. F. Nord, J. Org. Chem., 15, 89 (1950).
- <sup>4</sup> H. M. E. Cardwell, J. Chem. Soc., 1950, 1056.
- <sup>5</sup> L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 75, 5421 (1953).

**Этандитиол  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ .** Мол. в. 94,20; т. кип. 95°; уд. в. 1,14. Получается из бромистого этилена и тиомочевин<sup>1</sup> (выход 55—62%) или тиацетата калия<sup>2</sup> (выход 56%).

Применяется для конденсации с кетонами в присутствии кислотных агентов<sup>2</sup> или эфира трехфтористого бора без растворителя или в уксуснокислом растворе<sup>3</sup>.

- <sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Издательство, 1953, стр. 509.
- <sup>2</sup> L. N. Owen, P. N. Smith, J. Chem. Soc., 1951, 2973.
- <sup>3</sup> L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 76, 1945 (1954).

**Этилдиазоацетат<sup>1</sup>  $\text{N}_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ .** Мол. в. 114,10; т. кип. 42° (10 мм); уд. в. 1,09.

- <sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 512; C. Grundmann, G. Ottmann, App., 582, 173 (1953).

**Этилена окись.** Мол. в. 44,05; т. кип. 10,7°; уд. в. 0,89. Хранят в маленьких баллонах. Перед применением пропускают через колонку с натронной известью, после чего либо направляют непосредственно в реакционную смесь, либо конденсируют в спиральной ловушке, охлаждаемой льдом с солью.

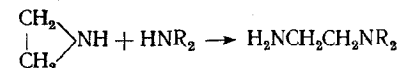
**Этиленгликоль  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .** Мол. в. 62,07; т. кип. 197,5°; уд. в. 1,11.

**Этилендиамин  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ .** Мол. в. 60,10; т. кип. 117°; т. пл. 8,5°; уд. в. 0,9. Наряду с этиламино<sup>1</sup> рекомендуется<sup>2</sup> для связывания HJ при иодировании фенолов и ариламинов раствором  $\text{KJ}_3$ .

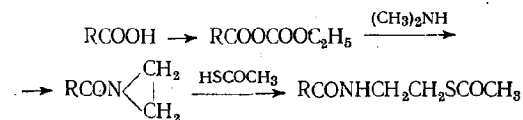
- <sup>1</sup> J. C. Clayton, B. A. Hems, J. Chem. Soc., 1950, 840.
- <sup>2</sup> K. T. Potts, J. Chem. Soc., 1953, 3711.

**Этиленимин**  $\text{NH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ . Мол. в. 43,07; т. кип. 55—56,5°; уд.

в. 0,83. Общий обзор см.<sup>1</sup> Получается при взаимодействии этаноламина с серной кислотой и обработке получаемой 2-аминоэтилсерной кислоты щелочью<sup>2</sup>. Довольно ядовит<sup>3</sup>. Алкилирует<sup>4</sup> первичные и вторичные амины ( $\text{AlCl}_3$ ) с 77—89%-ным выходом:



Применяется в синтезе S-ацетилпантетеина<sup>5</sup>; триэтиламмониевую соль промежуточной кислоты  $\text{RCOOH}$  обрабатывают этилхлорформатом в диметилформамиде. Образующийся смешанный ангидрид реагирует с этиленимином, после чего цикл раскрывают действием тиоуксусной кислоты



где  $\text{R} = \text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CHONCONHCH}_2\text{CH}_2-$

Реагирует с альдегидами и кетонами, образуя 2-оксазолидины<sup>6</sup>. Другие реакции см.<sup>7</sup>

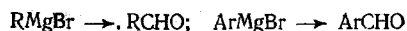
- <sup>1</sup> Дж. Фретон, Гетероциклические соединения, Сб. 1, Издательство, 1953, стр. 51.

- <sup>2</sup> W. A. Reeves, G. L. Drake, C. L. Hoffpauir, J. Am. Chem. Soc., 73, 3522 (1951).  
<sup>3</sup> J. P. Danehy, D. J. Pflaum, Ind. Eng. Chem., 30, 778 (1950).  
<sup>4</sup> G. H. Coleman, J. E. Callen, J. Am. Chem. Soc., 68, 2006 (1946).  
<sup>5</sup> R. Schwyzer, Helv. Chim. Acta, 35, 1903 (1952).  
<sup>6</sup> J. B. Doughty, C. L. Lazzell, A. R. Collett, J. Am. Chem. Soc., 72, 2866 (1950).  
<sup>7</sup> H. Bestian, Ann., 566, 210 (1950).

Этилортокарбонат<sup>1</sup>  $C(OC_2H_5)_4$ . Мол. в. 192,25; т. кип. 159°; уд. в. 0,92.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Издательство, 1953, стр. 584.

Этилортоформиат<sup>1</sup>  $HC(OC_2H_5)_3$ . Мол. в. 148,20; т. кип. 146°; уд. в. 0,94. Применяется для синтезов альдегидов<sup>2,3</sup>:



С альдегидами и кетонами образует диэтилацетали<sup>4</sup>:



Реакция обычно проводится в абсолютном спирте в присутствии каталитического количества хлорида железа (III), хлорида или нитрата аммония, при комнатной температуре (6—8 час.) или при кипячении (30 мин.). Таким способом получены диэтилацеталь акролеина<sup>5</sup> и диэтилацеталь фенилпропаргилальдегида<sup>6</sup>.

Диацетали устойчивы к основаниям, но не устойчивы к кислотам; при нагревании  $R_2C(OR')_2$  с  $R''OH$  в присутствии минеральной кислоты устанавливается равновесие между исходным ацеталем и  $R_2C(OR'')_2$ , смещаемое при отгонке низшего спирта<sup>7</sup>. Так, диэтилацеталь  $\alpha$ -кетозфира, полученный при комнатной температуре из смеси  $RCOCOOC_2H_5$ ,  $HC(OC_2H_5)_3$ ,  $C_2H_5OH$  и сухого  $HCl$ , превращается при нагревании с этиленгликолем и следами серной кислоты в этиленкеталь кетозфира<sup>8</sup>. При перегонке диэтилацетала или при нагревании в высококипящем растворителе отщепляется молекула спирта и образуется енолоэфир:



Эта реакция используется для получения енолоэфиров 3-кетостероидов<sup>9</sup> и циклогександионов-1,3<sup>10</sup>.

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 1, Издательство, 1949, стр. 554.

<sup>2</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Издательство, 1949, стр. 295.

<sup>3</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Издательство, 1953, стр. 22.

<sup>4</sup> L. Claisen, Ber., 29, 1005 (1896); 31, 1020 (1898); 40, 3903 (1907).

<sup>5</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 4, Издательство, 1953, стр. 70.

<sup>6</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Издательство, 1952, стр. 444.

<sup>7</sup> M. Delepine, Ann. chim., [7], 23, 482 (1901).

<sup>8</sup> E. Vogel, H. Schinz, Helv. Chim. Acta, 33, 116 (1950).

<sup>9</sup> A. Serini, H. Köster, Ber., 71, 1766 (1938); H. H. Inhoffen и др., там же, 84, 361 (1951).

<sup>10</sup> E. G. Meek, J. H. Turnbull, W. Wilson, J. Chem. Soc. 1953, 811.

Этилформиат  $HCOOC_2H_5$ . Мол. в. 74,08; т. кип. 54,2°; уд. в. 0,92. Высушенный над карбонатом калия, затем над фосфорным ангидридом и перегнанный этилформиат применяется для синтеза диалкилкарбинола<sup>1</sup> по Гриньяру.

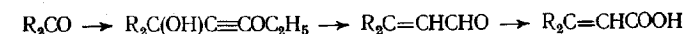
<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Издательство, 1949, стр. 193.

Этилхлорформиат (кетилхлорид)  $ClCOOC_2H_5$ . Мол. в. 108,53; т. кип. 95°; уд. в. 1,14.

Применяется при получении уретанов, в избирательном этилформилировании<sup>1</sup> экваториальных вторичных гидроксильных групп стероидов, в синтезах пептидов.

<sup>1</sup> L. F. Fieser, J. E. Herz, M. W. Klohs, M. A. Romero, T. Utne, J. Am. Chem. Soc., 74, 3309 (1952).

Этоксинацетилен<sup>1</sup>  $HC \equiv COC_2H_5$ . Мол. в. 86,09; т. кип. 50° (749 мм). Применяется<sup>2</sup> в реакции:



<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Сб. 6, Издательство, 1956, стр. 105.

<sup>2</sup> I. Heilbron, E. R. H. Jones, M. Julia, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1949, 1823; D. A. Van Dorp, J. F. Arens, Nature, 160, 189 (1947); L. H. Saret и др., J. Am. Chem. Soc., 74, 4974 (1952).

Р. П. ЛИНСТЕД, ДЖ. А. ЭЛВИДЖ, М. ВОЛЛИ

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ  
И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА  
В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



R. P. LINSTEAD, J. A. ELVIDGE, MARGARETT WHALLEY

## A COURSE IN MODERN TECHNIQUES OF ORGANIC CHEMISTRY

LONDON, 1966

Предисловие . . . . .	429
-----------------------	-----

### ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

Техника очистки и разделения органических веществ	
Глава 1. Адсорбционная хроматография . . . . .	432
Введение . . . . .	432
Очистка антрацена (сухой способ заполнения колонки) . . . . .	432
Разделение 2,4-динитрофенилгидразонов (влажный способ заполнения колонки) . . . . .	433
Разделение пигментов зеленых листьев на колонке с несколькими адсорбентами . . . . .	434
Литература . . . . .	436
Глава 2. Распределительная хроматография . . . . .	438
Введение . . . . .	438
Разделение $\Delta^1$ -тетрагидро- и <i>цис</i> -гексагидрофталимидов на силикагеле . . . . .	438
Литература . . . . .	440
Глава 3. Хроматография на бумаге . . . . .	441
Введение . . . . .	441
Двухмерная нисходящая хроматография на бумаге . . . . .	441
Разделение и идентификация аминокислот . . . . .	441
Одномерная восходящая хроматография на бумаге . . . . .	447
Разделение двухосновных карбоновых кислот . . . . .	447
Радиальная (круговая) хроматография на бумаге . . . . .	448
Быстрый метод разделения $\alpha$ -аминокислот . . . . .	448
Литература . . . . .	450
Глава 4. Ионообменная хроматография . . . . .	451
Введение . . . . .	451
Разделение $\alpha$ -аминокислот на катионообменной смоле . . . . .	451
Литература . . . . .	454
Глава 5. Многократная фракционная экстракция (Система жидкость—жидкость) . . . . .	455
Введение . . . . .	455
Фракционная экстракция . . . . .	460
Литература . . . . .	461
Глава 6. Электрофорез на фильтровальной бумаге . . . . .	462
Введение . . . . .	462
Разделение аминокислот . . . . .	462
Литература . . . . .	464

Глава 7. Выделение и очистка белка (Центрифугирование, кристаллизация, диализ и лиофилизация)	465
Введение	465
Выделение и очистка альбумина из крови лошади	466
Обращение с микроскопом	469
Литература	469
Глава 8. Фракционная перегонка (при пониженном давлении)	470
Введение	470
Разделение эфиров лауриновой и миристиновой кислот	472
Литература	478
Глава 9. Возгонка в вакууме и молекулярная перегонка небольших количеств твердых веществ	479
Введение	479
Микросублимация	479
Препаративная сублимация	480
Фракционная сублимация	481
Молекулярная перегонка небольших количеств твердых веществ	481
Литература	482
Глава 10. Окончательная очистка твердых веществ, предшествующая их анализу	483
Введение	483
Определение температуры плавления	484
Очистка методом кристаллизации до получения твердых веществ с постоянной температурой плавления	486
Окончательная кристаллизация вещества	487
Сушка и хранение очищенного вещества	489
Глава 11. Окончательная очистка жидкостей, предшествующая их анализу, и молекулярная перегонка небольших количеств жидких веществ	491
Введение	491
Определение показателя преломления	491
Микроопределение температуры кипения	493
Очистка жидкости (т. кип. <300°) методом фракционной перегонки	494
Запаивание ампул с образцами жидкостей	498
Некоторые сведения о микромолекулярной перегонке небольших количеств веществ	500

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

### Техника проведения специальных реакций

Глава 12. Вакуумные установки	502
Введение	502
Установка для создания высокого вакуума в системе	503
Получение уксусной кислоты с меченым атомом углерода в карбоксильной группе	505
Литература	508
Глава 13. Каталитическое гидрирование при атмосферном давлении	509
Введение	509
Приготовление катализаторов	509
Гидрирование малеиновой кислоты	510
Литература	514

Глава 14. Каталитическое гидрирование при высоком давлении	515
Введение	515
Приготовление катализатора (никель Ренея W-4)	515
Гидрирование фенола или анилина (соответственно в циклогексанол и циклогексиламин)	517
Литература	518
Глава 15. Реакции в трубках Кариуса	519
Получение 1,3-динитрозондолина	519
Глава 16. Каталитические реакции в газовой фазе	522
Введение	522
Дегидрирование спиртов над хромитом меди при 320°	523
Получение пропионитрила из пропионовой кислоты и аммиака в присутствии катализатора—основного фосфата алюминия при 400°	525
Литература	528
Глава 17. Реакции в жидком аммиаке	529
Введение	529
Получение этилкарбинолов из ацетилена	530
Литература	533
Глава 18. Препаративное использование алюмогидрида лития	534
Введение	534
Восстановление коричневого альдегида в гидрокоричный спирт (Нормальный порядок добавления реагентов)	535
Восстановление коричневого альдегида в коричный спирт (Обратный порядок добавления реагентов)	536
Литература	537
Глава 19. Препаративный электролиз	538
Введение	538
Получение гексакозана	539
Литература	540
Глава 20. Озонолиз	541
Введение	541
Озонолиз 2,4,4-триметилпентена-1	542
Озонолиз 2,4,4-триметилпентена-2	545
Калибровка озонатора	546
Литература	546

## ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

### Количественный анализ органических соединений и техника некоторых физико-химических измерений

Глава 21. Определение углерода и водорода	547
Некоторые замечания относительно взвешивания малых количеств твердых веществ и жидкостей	547
Полумикроопределение углерода и водорода	550
Наполнение поглотительных аппаратов и трубки для сжигания	554
Литература	556

Глава 22. Микроопределение азота по Кьельдалю . . . . .	557
Введение . . . . .	557
Определение азота в аммониевых солях . . . . .	557
Определение азота в органических соединениях . . . . .	559
Литература . . . . .	560
Глава 23. Определение активного водорода . . . . .	561
Введение . . . . .	561
Метод Церевитинова . . . . .	562
Определение активного водорода по реакции с алюмогидридом лития . . . . .	565
Литература . . . . .	566
Глава 24. Определение молекулярного веса . . . . .	567
Введение . . . . .	567
Метод Раств. (полумикрометод) . . . . .	568
Эбулиоскопический метод . . . . .	569
Метод изотермической дистилляции (метод Барджера) . . . . .	572
Литература . . . . .	575
Глава 25. Потенциометрическое титрование . . . . .	576
Введение . . . . .	576
Титрование органических кислот и оснований . . . . .	577
Литература . . . . .	584
Глава 26. Полярографический анализ . . . . .	585
Введение . . . . .	585
Определение ацетофенона и бензофенона . . . . .	586
Литература . . . . .	588
Глава 27. Колориметрический анализ . . . . .	589
Введение . . . . .	589
Определение ароматических аминов . . . . .	590
Литература . . . . .	595
Глава 28. Абсорбционная спектрометрия (визуальный прибор) . . . . .	596
Введение . . . . .	596
Визуальный спектрофотометр Хильгера—Наттинга . . . . .	597
Снятие кривых поглощения малахитового зеленого и кристаллического фиолетового . . . . .	598
Некоторые дополнительные сведения относительно настройки визуального спектрофотометра Хильгера—Наттинга . . . . .	599
Литература . . . . .	601
Глава 29. Измерение скорости реакций с использованием абсорбционной спектрометрии (фотоэлектрический прибор) . . . . .	602
Введение . . . . .	602
Определение констант скорости анионотропной перегруппировки фенилаллилового спирта в коричный спирт . . . . .	602
Инструкция для работы со спектрофотометром (модель «Sp 500 Уни-кем») . . . . .	606
Литература . . . . .	608

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В основу этой книги положен новый практикум по органической химии, введенный в 1951 г. в колледже Imperial College of Science and Technology. Введение такого практикума было вызвано желанием удовлетворить все увеличивающуюся потребность в более глубокой экспериментальной подготовке студентов. Мы думаем, что эта потребность является общей для многих высших школ, хотя некоторые частности могут меняться в соответствии с методами преподавания, принятыми в различных учебных заведениях, и их программами. Наше мнение еще более укрепилось после многочисленных бесед с преподавателями и студентами из других университетов нашей страны и других стран; интерес к новому практикуму был настолько велик, что издание настоящего пособия казалось весьма целесообразным.

Развитие классической органической химии за период с 1860 по 1930 г. было осуществлено при помощи чрезвычайно простых приемов работы. Студентам было легко освоить их, выполняя ряд синтезов, включающих типичные реакции и операции, а также ряд качественных и количественных анализов. Таким образом, по окончании курса химик мог свободно заниматься оригинальными лабораторными исследованиями в области чистой и прикладной химии, лишь немного усовершенствовав и углубив навыки экспериментальной работы.

На протяжении последних двух десятилетий практические методы исследования в органической химии значительно изменились благодаря введению новых эффективных методов, без которых были бы невозможны многие замечательные успехи последних лет. В качестве примеров можно привести методы микроанализа и хроматографии. Развитие этих методов значительно расширяет возможности химика-исследователя, однако наряду с этим возникают проблемы овладения этими методами. Образовался разрыв между практической подготовкой выпускаемых студентов и требованиями, предъявляемыми к научно-исследовательским работникам. На практике этот разрыв обычно восполняют таким образом, что научные работники изучают новые специальные методы работы или овладевают методами, необходимыми для решения поставленных перед ними

частных проблем. Однако при этом знание других методов остается недостаточным.

В соответствии с этим изучение экспериментальной органической химии в Имперском колледже науки и технологии было расширено введением практикума по изучению современных методов исследования, описанных в этой книге. Этот практикум прорабатывают на третьем году обучения студенты, специализирующиеся в колледже по органической химии. Для студентов-выпускников других институтов он является факультативным практикумом.

Имеется, конечно, много прекрасных книг и монографий, которые дают полное представление об отдельных современных методах исследования, например книги по фракционной перегонке и хроматографии. Дублирование таких книг не является нашей целью. Мы выбрали 29 тем и посвятили каждой отдельную главу, куда входит изложение общих основ метода и точное описание деталей работы для какого-либо частного примера. Все выбранные нами примеры, во-первых, дают указания совершенно надежные, так что студент приобретает уверенность в данном методе, и, во-вторых, иллюстрируют основные принципы, положенные в основу метода. Мы пытались избежать чрезмерного усложнения аппаратуры. Приведенные методики достаточно надежны, но не всегда являются самыми новыми, так как всякие усовершенствования могут быть легко усвоены позднее, если хорошо усвоены основные принципы. В каждой главе имеются ссылки на оригинальные работы и, кроме того, приложен список литературы, рекомендуемой для чтения.

Предлагаемая книга имеет три раздела:

Техника очистки и разделения органических соединений.

Техника проведения специальных реакций.

Количественный анализ органических соединений и техника некоторых физико-химических измерений.

Не всегда легко было решить, что должно быть включено в книгу, а что отброшено. Мы руководствовались главным образом принципом отбора тех методов и приемов работы, которыми должен свободно владеть опытный химик-органик и которые он должен уметь самостоятельно выполнять. Мы включили ряд сравнительно простых тем, например, окончательную очистку и сушку веществ, подлежащих анализу, реакции в трубках Карриуса, каталитическое гидрирование при атмосферном давлении, так как наш опыт показал, что оканчивающие студенты часто не знают этих операций. Включены признанные нами очень важными полумикроопределения углерода и водорода и микроопределение азота по Кьельдалю. Мы пренебрегли теми операциями, которые, по нашему мнению, целесообразней выполнять с помощью специально обученного персонала, по край-

ней мере в больших научно-исследовательских институтах. По этим причинам исключены инфракрасная спектроскопия, определение радиоактивности, многие количественные микрометоды анализа. Все эти работы выполняются в таких учреждениях специалистами. В процессе учебы студенты знакомятся с ними только на лекциях, но не практически.

Некоторые новые методы, например хроматографию в газовой фазе, мы исключили, так как сами не имеем достаточного критического опыта.

Будет полезным сделать несколько замечаний относительно организации проработки этого практикума в лаборатории. Большая часть различного оборудования собрана в стационарные установки, которые служат для выполнения определенных заданий. Каждый студент переходит от одного комплекта приборов к другому. Весь практикум рассчитан на 200 часов. В течение этого времени студент с хорошей подготовкой успевает выполнить 15—20 заданий.

Начало практических работ сопровождается небольшим теоретическим курсом (7 лекций), посвященным основным принципам работ. Хотя, как уже было сказано, мы старались избежать применения сложной аппаратуры, некоторые используемые приборы довольно дороги.

В подготовке этой книги и проработке описанных экспериментов принимали участие многие сотрудники колледжа, которым мы выражаем благодарность.

Авторы

Февраль 1955 г.

## ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

### ТЕХНИКА ОЧИСТКИ И РАЗДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

#### Глава 1

#### АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

##### Введение

Хроматография широко применяется для разделения смесей на компоненты и очистки веществ.

В адсорбционной хроматографии в колонку с адсорбентом вводят исследуемый раствор и затем медленно пропускают растворитель. Происходит хроматографирование, т. е. распределение растворенных веществ вдоль колонки в виде полос или зон в зависимости от их сродства к адсорбенту. Последующим элюированием эти вещества вымывают из колонки и собирают в виде отдельных фракций или же полностью отсасывают в вакууме растворитель из колонки, вынимают сухой адсорбент и отделяют друг от друга образовавшиеся зоны. Затем из каждой порции адсорбента экстрагируют вещество.

##### Очистка антрацена (сухой способ наполнения колонки)

Прибор для хроматографирования изображен на рис. 1. На дно колонки помещают пробку из ваты. Затем запружают слой окиси алюминия высотой 3—4 см, который уплотняют энергичным постукиванием шпателя по колонке выше слоя окиси алюминия, а затем пестиком, изготовленным из толстой проволоки. Аналогичным образом вводят последующие порции (по 3—4 см) окиси алюминия, до общей высоты столба адсорбента в 20 см. Адсорбент увлажняют *n*-гексаном, вновь уплотняют пестиком и тщательно выравнивают поверхность, которая на этой стадии должна быть залита слоем растворителя высотой в 5 см. Помещают рыхлую ватную пробку на расстоянии 1 см от поверхности адсорбента. Из капельной воронки приливают со скоростью 1—2 капли в секунду раствор 50 мг технического антрацена в 50 мл *n*-гексана. При необходимости применяют слабое

просасывание, но так, чтобы не происходило испарения растворителя со дна колонки. Хроматограмму проявляют с помощью 100 мл *n*-гексана и исследуют в ультрафиолетовом свете. При хроматографировании антрацена появляются три полосы:

- 1) верх — узкая полоса с синей флуоресценцией (карбазол);
- 2) середина — желтая не флуоресцирующая полоса (нафтацен);
- 3) низ — широкая полоса с сине-фиолетовой флуоресценцией (антрацен).

Продолжают проявление 75 мл *n*-гексана. Когда в элюат начинает проходить флуоресцирующее вещество, приемник меняют. Антрацен элюируют смесью *n*-гексана и бензола (1:1). Растворитель из элюата удаляют в вакууме. Остается чистый антрацен (30 мг), который отчетливо флуоресцирует при дневном свете (т. пл. 213,5°).

Затем колонку освобождают от окиси алюминия, моют и сушат.

##### Разделение 2,4-динитрофенилгидразонов (влажный способ наполнения колонки)

Колонку (см. рис. 1) промывают горячей хромовой смесью, ополаскивают водой и высушивают. В низ колонки помещают пробку из стеклянной ваты. Смешивают 28 г бентонита и 7 г кизельгура в конической колбе емкостью 250 мл, приливают 55 мл хлороформа и встряхивают до образования взвеси. При постоянном взбалтывании выливают взвесь в колонку. Во время оседания адсорбента постукивают по колонке широкой стороной линейки, чтобы облегчить выделение пузырьков воздуха. Затем смывают стенки колонки хлороформом, доводя высоту слоя растворителя над адсорбентом до 5—7 см. Помещают на расстоянии 1 см от верха адсорбента пробку из стеклянной ваты (хлопковая вата не годится, так как на ней частично адсорбируются динитрофенилгидразоны) и в тот момент, когда уровень растворителя приблизится к пробке, вставляют капельную воронку.

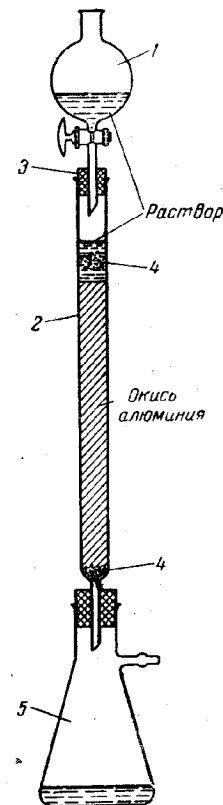


Рис. 1. Прибор для адсорбционной хроматографии:

1 — капельная воронка; 2 — колонка размером 28 × 1,7 см; 3 — резиновая пробка; 4 — рыхлая пробка из ваты; 5 — приемник (250 мл).

При таком методе заполнения нетрудно добиться ровной поверхности адсорбента. Поверхность адсорбента должна оставаться покрытой растворителем. Пробка из стеклянной ваты исключает вероятность нарушения поверхности. При неровной поверхности адсорбента образуются неровные полосы, причем эта неровность будет при промывании увеличиваться.

Из капельной воронки за один прием приливают раствор смеси 2,4-динитрофенилгидразонов бензальдегида (100 мг) и циклогексанона (100 мг) в 50 мл хлороформа. Когда уровень раствора дойдет до пробки из стеклянной ваты, добавляют из воронки хлороформ. В колонке при проявлении хроматограммы вверху оказывается прочно адсорбированная неразделенная смесь, затем следует оранжевая полоса и внизу — желтая. Элюирование хлороформом продолжают до тех пор, пока в приемник не перейдет вещество, отвечающее желтой полосе. Затем приемник меняют и оранжевую полосу элюируют смесью спирта и хлороформа (1:50). Элюаты упаривают отдельно (см. рис. 52, стр. 521) и определяют выходы и температуру плавления основных компонентов, а также температуру плавления смешанной фракции, если таковая имеется (2,4-динитрофенилгидразон бензальдегида — т. пл. 162°; 2,4-динитрофенилгидразон бензальдегида — т. пл. 231°; выход каждого 80—100 мг). Если нужно, каждую фракцию перекристаллизовывают.

По окончании разделения удаляют адсорбент из колонки, моют ее и сушат.

Для разделения 2,4-динитрофенилгидразонов ряда альдегидов и кетонов применяют окись алюминия<sup>1</sup> (нейтральной или кислой промывки).

2,4-Динитрофенилгидразин и его соли можно легко удалить из неочищенного 2,4-динитрофенилгидразона пропусканием его раствора в бензоле или в смеси бензола и хлороформа через безводный сульфат магния. Безводный сульфат магния готовят нагреванием до 240° обычного сухого препарата при перемешивании на чистом противне, далее его охлаждают в вакуум-эксикаторе и пропускают через сито на 60—80 меш.

#### Разделение пигментов зеленых листьев на колонке с несколькими адсорбентами

Классическое разделение по Цвету<sup>2</sup> проводится на колонке с карбонатом кальция. Лучшие результаты получаются при наличии в колонке трех различных адсорбентов (рис. 2). Проявляют хроматограмму и выталкивают адсорбент для дальнейшего исследования.

<sup>1</sup> Brockman, Schodder, Ber., 74, 73 (1941).

<sup>2</sup> Ber., 24, 384 (1906).

Весь эксперимент должен быть закончен в течение 24 часов.

Три или четыре чистых свежих листа (например, листья шпината, или горсть травы сушат 1 час при 30—40° или в течение ночи при комнатной температуре. Мелко измельченную зеленую массу настаивают 1 час в смеси 90 мл петroleйного эфира (т. кип. 60—80°), 10 мл бензола и 30 мл метилового спирта. Экстракт фильтруют и для удаления спирта тщательно промывают 4 порциями воды по 50 мл каждая (при слишком энергичном встряхивании образуется эмульсия и тогда необходимо центрифугирование). Высушивают экстракт над сульфатом натрия (сульфат магния непригоден). Раствор помещают в круглодонную колбу, соединенную с водоструйным насосом (см. рис. 52, стр. 521), и быстро упаривают при нагревании на водяной бане до объема 5—10 мл при периодическом помешивании.

Пользоваться подсосом воздуха через капилляр или кипятыльниками не рекомендуется.

На нижний конец чистой колонки прикрепляют кусочек чистой медной сетки (рис. 2), помещают на нее маленькую ватную пробку, а затем заполняют колонку адсорбентами, сухим или лучшим влажным способом.

**Сухой способ наполнения адсорбентов** (стр. 432). В колонку помещают: 1) слой окиси алюминия (4 см); 2) слой карбоната кальция, предварительно просушенного при 80—100° в течение 30 мин. и просеянного через сито 80—100 меш (6 см); 3) слой специально очищенной и просеянной через сито 80—100 меш порошкообразной сахарозы (6 см). Сито тщательно промывают. Адсорбенты увлажняют петroleйным эфиром (т. кип. 60—80°).

**Влажный способ наполнения адсорбентов.** Встряхивают в отдельных конических колбах емкостью 50 мл 8 г окиси алюминия, 5,3 г карбоната кальция и 7 г сахарозы соответственно с 15, 30 и 20 мл петroleйного эфира (т. кип. 60—80°).

Затем при энергичном постукивании в колонку выливают суспензию окиси алюминия, которую смывают небольшим ко-

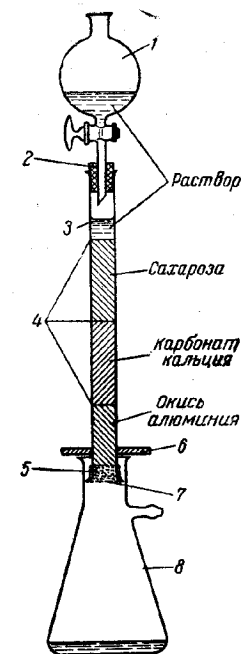


Рис. 2. Прибор для адсорбционной хроматографии с открытым концом для извлечения адсорбента:

1 — капельная воронка; 2 — резиновая пробка; 3 — колонка; 4 — фильтровальная бумага; 5 — пробка из ваты; 6 — кольцо; 7 — медная сетка; 8 — приемник (250 мл).

личеством петролейного эфира. Когда окись алюминия оседает, на ее поверхность помещают кружок фильтровальной бумаги (диаметр 15 мм). Благодаря наличию слоя жидкости (около 5 см) над адсорбентом фильтровальная бумага точно попадает на место, не захватывая воздуха. Когда уровень растворителя будет находиться в 2 см от слоя окиси алюминия, в колонку добавляют суспензию карбоната кальция. Последний оседает более медленно (если требуется, постукивают 5 мин. по колонке). Омывают стенки колонки петролейным эфиром и помещают в колонку второй кружок фильтровальной бумаги. Когда уровень растворителя достаточно снизится, вносят суспензию сахарозы. Когда последняя оседает, в колонку помещают третий кружок фильтровальной бумаги и вставляют капельную воронку (см. рис. 2).

Затем из капельной воронки в колонку вводят концентрированный экстракт пигментов и образовавшуюся хроматограмму проявляют смесью петролейного эфира с бензолом (4 : 1). Надо следить, чтобы верх колонки не оставался сухим. Если скорость прохождения раствора через колонку очень мала, применяют продавливание воздухом (лучше, чем отсасывание). Для этого верх капельной воронки с помощью отрезка трубки из вакуумной резины соединяют через Т-образную трубку с источником сжатого воздуха. Свободный конец тройника вставляют в цилиндр с ртутью, чем обеспечивается необходимый гидростатический напор.

В колонке появляются следующие полосы (сверху вниз):

- а) оливково-зеленая на сахарозе (хлорофилл *b*);
- б) сине-зеленая на сахарозе или на карбонате кальция (хлорофилл *a*);
- в) желтая на карбонате кальция (ксантофиллы);
- г) ярко-оранжевая на окиси алюминия (каротины).

Когда хроматограмма полностью проявлена, приемник соединяют с водоструйным насосом и отсасывают полностью жидкость. Удаляют медную сетку и с помощью стеклянной палочки с приплюснутым концом выталкивают адсорбенты из колонки на кусок фильтровальной бумаги. Можно каждую окрашенную зону извлекать отдельно шпателем. Из каждой порции адсорбента отдельно элюируют пигменты с помощью 10 мл эфира, содержащих 0,2 мл метилового спирта. Элюаты фильтруют и исследуют с помощью визуального спектрофотометра (см. стр. 597, гл. 28).

Для всех фракций отмечают основные максимумы поглощения.

Колонку промывают и сушат.

## ЛИТЕРАТУРА

- Cassidy, *Technique of Organic Chemistry*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1951, vol. V.  
 Lederer, Lederer, *Chromatography*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1953.  
 Strain, *Chromatographic Adsorption Analysis*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1942.  
 Williams, *Introduction to Chromatography*, Blackie and Son, London, 1948; *Elements of Chromatography*, Blackie and Son, London, 1954, ch. 2.  
 Zechmeister, Cholinok, *Principles and Practice of Chromatography*, Chapman and Hall, London, 1941.

## Глава 2

## РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

## Введение

Смесь, компоненты которой имеют различные коэффициенты распределения между двумя несмешивающимися растворителями, может быть разделена с помощью распределительной хроматографии. Одним из растворителей пропитывают какой-либо твердый носитель, которым наполняют колонку (неподвижный растворитель), например, пропитывают водой силикагель. Во втором растворяют исследуемую смесь и пропускают раствор через колонку. Затем колонку промывают чистым растворителем. Во время прохождения через колонку происходит ряд распределений компонентов смеси, в результате которых они разделяются, и затем их последовательно элюируют. Твердое вещество, которое является носителем неподвижного растворителя, имеет некоторое адсорбционное сродство к растворенным веществам, но вообще его следует выбирать так, чтобы это сродство было минимальным.

Разделение  $\Delta^1$ -тетрагидро- и *цис*-гексагидрофталимидов на силикагеле

Перемешивают 60 г силикагеля (для хроматографии) с 27 мл воды, что составляет 45% от веса силикагеля. Если силикагель становится немного липким, его следует высыпать на бумагу и высушить при комнатной температуре.

Кран хроматографической колонки (рис. 3) не следует покрывать смазкой.

Встряхивают в течение 5 мин. 500 мл бензола со 100 мл воды. Хроматографическую колонку (кран закрыт) наполняют до половины влажным бензолом, на дно трубки помещают пробку из ваты, которую плотно утрамбовывают длинной стеклянной палочкой (диаметр 6 мм). Добавляют 4—5 г силикагеля и в продолжение 2—3 мин. плотно утрамбовывают его длинной стеклянной палочкой. Добавляют следующие порции (4—5 г) силикагеля и уплотняют каждую таким же образом. Для создания в колонке слоя силикагеля высотой в 40 см требуется около 45 мин. (Правильное заполнение колонки имеет очень большое

значение!) Верх силикагеля выравнивают, кладут защитную пробку из ваты и вставляют капельную воронку. Промывают колонку 50 мл специально не осушенного бензола. Очень существенно, чтобы поверхность силикагеля находилась под слоем растворителя.

Затем в воронку наливают раствор смеси имидов<sup>1</sup> (100 мг каждого) в бензоле (15 мл) и спускают его в колонку со скоростью 1 мл/мин, а затем с той же скоростью продолжают приливать влажный бензол. Первые 20 мл элюата отбрасывают.

Одновременно подготавливаются к обнаружению имина в экстракте<sup>2</sup>. В штатив помещают 12 пробирок (12,5 × 1,5 см), в каждую из которых наливают 1 мл ~ 0,05 н. раствора перманганата калия. Эти пробирки используют далее для получения хлора. В отдельные чашки Петри (диаметр 9 см) помещают 10 мл смеси этилового спирта и ацетона (1:1), в другие — 5 мл насыщенного раствора о-толидина (4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенил) в 2 н. уксусной кислоты и 5 мл ~ 0,05 н. раствора иодида калия (этой смесью можно пользоваться в течение 10 часов). Чашки накрывают крышками. Приемниками элюата служат пробирки (7,5 × 1,2 см), укрепленные в деревянных блоках, либо используют автоматический коллектор фракций. В них собирают по 7 мл элюата. Испытывают каждую вторую фракцию на содержание имиды. Для этого полоску фильтровальной бумаги (ватман № 1; 15 × 1 см) сгибают на расстоянии 5 см от одного конца, не прикасаясь пальцами к более длинному отрезку бумаги. Наносят на середину длинного отрезка бумаги каплю испытуемого элюата и сушат бумагу в струе сухого воздуха, поступающего из воздушной трубки. Быстро погружают бумагу в чашку со смесью

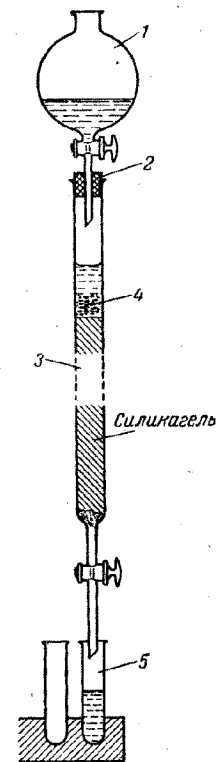


Рис. 3. Прибор для распределительной хроматографии: 1 — капельная воронка; 2 — резиновая пробка; 3 — колонка; 4 — пробка из ваты; 5 — пробирки для сбора элюата (7,5 × 1,2 см).

<sup>1</sup> Ficken, France, Linstead, J. Chem. Soc., 1954, 3730; там же, Ficken, Linstead, 1952, 4846.

<sup>2</sup> Rydon, Smith, Nature (London), 169, 922 (1952); Reindel, Horpe, Ber., 87, 1103 (1954).



спирта и ацетона и отжимают ее, но не досуха, другой полосой фильтровальной бумаги (15 см). К одной из пробирок с раствором перманганата калия добавляют 1 мл 10%-ной соляной кислоты и на 4—5 мин. опускают в пробирку длинный отрезок полосы бумаги (рис. 4) для обработки ее током хлора. Затем бумажную полосу погружают в раствор *o*-толидина и иодида калия. Быстрое появление темно-синего пятна (в месте нанесения раствора) указывает на наличие имида.

Отмечают первую пробирку, содержащую имид, и собирают дальше еще 30 фракций. Каждую вторую фракцию продолжают испытывать на имид. Когда проба на имид даст отрицательный результат, собирание фракций прекращают.

Оставшиеся неиспользованными содержащие имид фракции упаривают досуха; для этого каждую фракцию выливают в отдельные маленькие плоскодонные (диаметр 4 см) чашки, ополаскивают пробирки ацетоном и помещают чашки для сушки в защищенный вакуум-эксикатор, который эвакуируют с помощью водоструйного насоса. Определяют температуру плавления твердых остатков ( $\Delta'$ -тетрагидрофталиимид—т. пл. 172°, *цис*-гексагидрофталиимид—т. пл. 137°. Твердые и жидкие фракции соответственно объединяют и с помощью ацетона переносят в большие плоскодон-

ные чашки (диаметр 8 см). Чашки помещают над серной кислотой в защищенный вакуум-эксикатор, удаляют растворитель и записывают вес каждого имида и смешанной фракции (если такая имеется). Выход тетрагидрофталимида 70—90 мг, гексагидрофталимида 50—80 мг. Низ колонки присоединяют к водоструйному насосу и просасывают через колонку воздух до тех пор, пока силикагель не станет совершенно сухим, затем его высыпают, колонку ополаскивают и сушат.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Cassidy, *Technique of Organic Chemistry*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1951, vol. V.  
 Lederer, Lederer, *Chromatography*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1953.  
 Martin, Syngé, *Biochem. J.*, **35**, 1358 (1941).  
 Williams, *Introduction to Chromatography*, Blackie and Son, London, 1948; *Elements of Chromatography*, Blackie and Son, London, 1954, ch. 3.

## Глава 3

### ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ

#### Введение

Хроматография на бумаге является разновидностью рас-пределительной хроматографии, в которой неподвижной фазой является сорбированная вода, всегда присутствующая в фильтровальной бумаге, носителем — сама фильтровальная бумага, и подвижной фазой — растворитель, предварительно насыщенный водой. Метод не является точным воспроизведением рас-пределительного процесса. Здесь происходят и явления адсорбции, поэтому в отдельных случаях процесс может включать как чистую адсорбцию, так и чистую распределительную хроматографию.

Каплю раствора испытуемой смеси помещают на бумагу (лист, полоса или кружок) и высушивают. Затем ее помещают в закрытый сосуд, в котором она непрерывно смачивается органическим растворителем без потерь за счет испарения (сверху вниз — благодаря силе тяжести, снизу вверх или по горизонтали — под действием капиллярных сил).

Метод используется для качественного анализа смесей органических веществ всех классов. Он может также служить и для количественного анализа, если применять микроаналитические методы, главным образом колориметрирование отдельных пятен. Классическим примером применения хроматографии на бумаге является качественный анализ смесей аминокислот.

#### ДВУХМЕРНАЯ НИСХОДЯЩАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ

##### Разделение и идентификация аминокислот

Каплю раствора смеси аминокислот помещают на лист бумаги недалеко от одного из углов и высушивают. Непрерывным смачиванием первым растворителем (проявление) разделяют первоначальное пятно на целый ряд пятен (соответственно составу смеси). Первый растворитель удаляют высушиванием, бумагу поворачивают на 90° и в новом направлении повторяют ту же обработку вторым растворителем. В результате двухмерного проявления обычно достигается полное разделение смеси

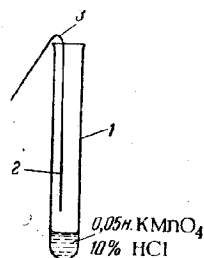


Рис. 4. Идентификация имидов; обработка полосы бумаги хлором:

1—пробирка (12,5×1,5 см); 2—полоса бумаги с нанесенной на нее каплей раствора извлеченного имида; 3—перегиб в 5 см от конца полосы бумаги.

(см. рис. 7, стр. 445). Бумагу вновь сушат, опрыскивают нингидрином и нагревают; при этом делаются видимыми «пятна» разделенных аминокислот.

Одновременно обрабатывают три полосы бумаги, на которых хроматографируют следующие соединения.

#### 1) Эталонные аминокислоты

Пользуются 0,01 М растворами аминокислот в 10%-ном диизопропиловом спирте. Рекомендуется работать с аминокислотами квалификации «для хроматографии».

#### 2) Моча

Используют только что собранную после ночного сна (такая моча содержит наибольшее количество аминокислот).

#### 3) Гидролизат белка

Для гидролиза сыворотки альбумина (см. стр. 466) или желатина нагревают с обратным холодильником в течение ночи 100 мг протеина, 3 мл концентрированной соляной кислоты и 2 мл воды. Разбавляют раствор 10 мл воды, с помощью 2 н. раствора едкого натра устанавливают рН 7 и доводят водой объем до 50 мл. Для определения рН пользуются потенциометром (напр. ВДН) или внешним индикатором, состоящим из смеси фенолового красного и бромкрезолового зеленого (1:1). Этот индикатор имеет следующие окраски при различных рН:

Окраска	рН
Желтая . . . . .	6,6
Зеленоватая . . . . .	6,8
Серая . . . . .	7,0
Малиновая . . . . .	7,2
Темно-малиновая . . . . .	7,4

Во избежание образования посторонних пятен следует как можно меньше прикасаться к бумаге, которую используют для хроматографирования, и не класть ее на стол.

На полосах фильтровальной бумаги (ватман № 1, 60×60 см, меньшие куски неудобны), недалеко от одного из углов, на расстоянии 12 см от каждой стороны, делают карандашом отметку.

Перегибают одну из сторон бумаги (~9 см) через стеклянный стержень (из камеры для хроматографирования), закрепленный между двумя штативами (см. рис. 12, стр. 454). Бумагу закрепляют с двух сторон зажимами, под которые подкладывают кусочки фильтровальной бумаги. В отмеченное место наносят тонкой пипеткой раствор аминокислот и дают раствору впитываться в бумагу до тех пор, пока не образуется пятно 2 см в диаметре. Пятно высушивают в токе теплого воздуха и переносят стержень с бумагой в камеру для хроматографирования. Так как деревянные секции камеры загрязняются растворите-

лем, то для проявления фенолом и смесью бутиловый спирт — уксусная кислота следует пользоваться различными секциями камеры. На рис. 5 показана такая большая двухсекционная камера фирмы «Шендон».

Более короткий край каждой полосы бумаги помещают в стеклянную кювету с растворителем (рис. 6), сверху наклады-

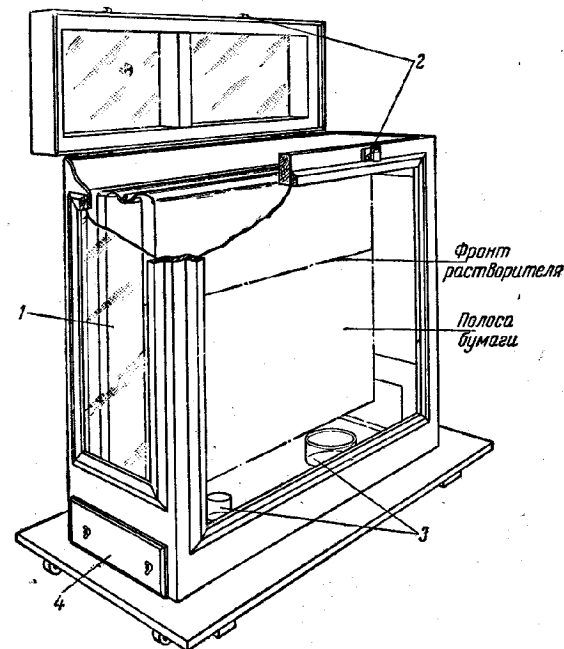


Рис. 5. Двухсекционная камера фирмы «Шендон» для хроматографии на бумаге: 1—двухсекционная деревянная камера; 2—затворы крышки; 3—сосуды для проявителей; 4—съемная панель.

вают тяжелый стеклянный стержень, который на одной из сторон камеры попадает между двумя штативами, затем снимают зажимы.

Опорные стержни должны находиться немного выше краев кюветы и иметь в диаметре не менее 6 мм, чтобы не прогибаться в середине и не опускаться ниже краев кюветы, иначе растворитель будет сифонировать по поверхности полосы бумаги, вместо того чтобы просачиваться через нее. Благодаря наличию опорных стержней полосы бумаги отделены друг от друга (см. рис. 6) и можно одновременно обрабатывать до 6 полос бумаги, по 3 с каждой стороны кюветы.

Сначала проявляют бумагу водным раствором фенола. Для приготовления раствора фенола в количестве, достаточном для смачивания трех полос бумаги, в стакан емкостью 1 л помещают 150 г чистого фенола, 40 мл воды и нагревают при помешивании до тех пор, пока фенол не растворится. Раствору ( $\approx 175$  мл) дают охладиться до комнатной температуры и 5 мин. осторожно встряхивают его в делительной воронке с 120 мл воды. Если через 5–10 мин. эмульсия не разделится, ее пропу-

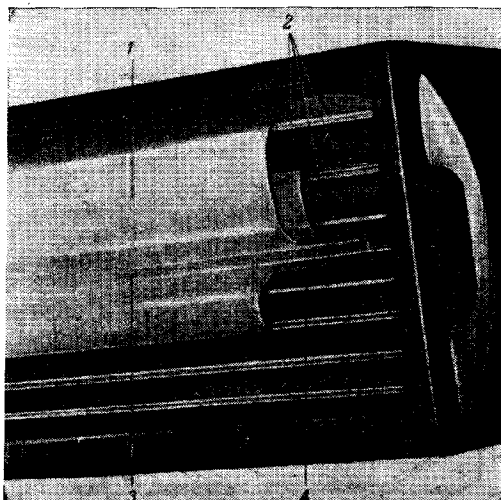


Рис. 6. Вид сверху камеры для бумажной хроматографии, с которой удалена крышка. Видны три бумажные полосы: 1—фронт растворителя; 2—стеклянные опорные стержни; 3—более толстый стеклянный стержень; 4—кювета для растворителя.

скают через большой бумажный фильтр в другую делительную воронку, при этом быстро образуются два слоя. Нижний (фенольный) слой спускают в кювету, а верхний слой\* с добавлением нескольких кристаллов цианида натрия выливают в стеклянный кристаллизатор, устанавливаемый на дне камеры рядом с другим кристаллизатором, содержащим концентрированный раствор аммиака (1 мл). Чтобы закрыть камеру, ставят на место ее съемные панели и закрепляют их винтами.

Обработку бумаг начинают в середине дня и продолжают в

\* Двум слоям, находящимся в фазовом равновесии, отвечает пар того же состава. В целях экономии для насыщения воздуха в камере парами растворителя используют верхний слой.

течение ночи. В холодную погоду для предотвращения кристаллизации фенола прибор помещают в теплую комнату или в термостат на 25°. Каждую полосу бумаги вынимают из камеры вместе со стержнем. Для этого вновь закрепляют ее зажимами, под которые подкладывают куски фильтровальной бумаги. Лезвием безопасной бритвы отрезают короткий конец полосы бумаги.

Для удаления фенола бумагу помещают в сушильную камеру (примерно на 24 часа) или сушат в токе теплого воздуха с помощью воздуходувки (для сушки трех полос требуется 45 мин.). Положение «фронта фенола» отмечают карандашом. Не следует прикасаться руками к бумаге.

Затем полосы бумаги проявляют смесью бутиловый спирт—уксусная кислота, которую готовят встряхиванием 210 мл бутилового спирта, 90 мл уксусной кислоты и 33 мл воды; затем ее оставляют на 48 час. при комнатной температуре, чтобы образовалось равновесное количество бутилацетата.

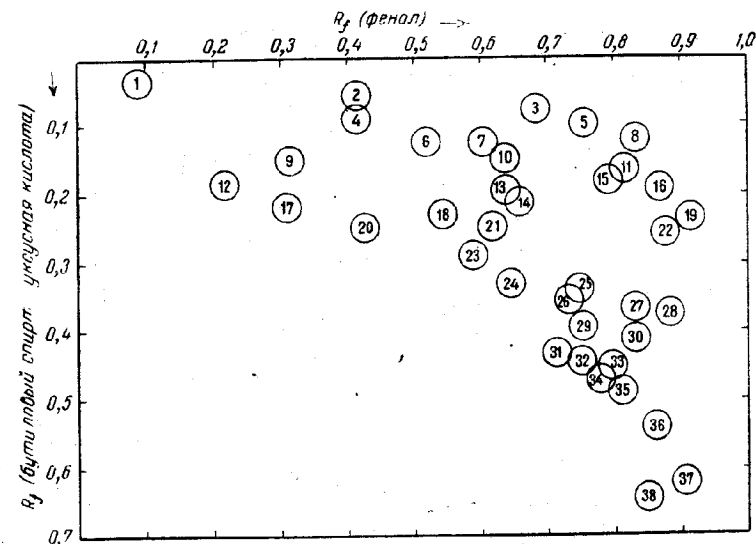


Рис. 7. Двухмерная хроматограмма аминокислот на бумаге: «справочная карта». Проявители—фенол, бутиловый спирт—уксусная кислота (исходное пятно в верхнем левом углу):

1—цистеиновая кислота; 2—таурин; 3—гистидин; 4—аспарагин; 5—триптофан; 6—треонин; 7—цитруллин; 8—лизин; 9—серин; 10—саркозин; 11—аргинин; 12—аспарагиновая кислота; 13—3,5-диоксипролин; 14—оксипролин; 15—метионин сульфоксид; 16—1-метилгистидин; 17—глутамин; 18—глутамин; 19—гистамин; 20—глицин; 21—α-аланин; 22—пролин; 23—тирозин; 24—β-аланин; 25—орнитин; 26—β-аминоизомасляная кислота; 27—β-фенилаланин; 28—этанол; 29—α-амино-н-масляная кислота; 30—метионин; 31—сульфон метионина; 32—α-аминоизомасляная кислота; 33—норвалин; 34—валин; 35—γ-амино-н-масляная кислота; 36—изолейцин; 37—α-аминооктановая кислота; 38—лейцин.

Высушенные полосы бумаги помещают во вторую секцию камеры, предназначенную для хроматографирования смесью бутиловый спирт—уксусная кислота. Бумагу закрепляют так, чтобы «ряд пятен» был параллелен кювете и как можно ближе к ней; при этом положение «фронта фенола» располагается перпендикулярно кювете, а исходное пятно оказывается выше. На дно камеры помещают стеклянный кристаллизатор с 30 мл смеси бутиловый спирт—уксусная кислота, остаток выливают в кювету. Если растворитель движется быстро, проявление начинают с вечера и заканчивают рано утром. Бумагу снимают, отмечают фронт растворителя карандашом и затем сушат, как и раньше, в сушильной камере или в токе теплого воздуха из воздуходувки. Каждую полосу бумаги слегка опрыскивают с одной стороны с помощью хорошо распылителя (см. рис. 9, б, стр. 447) раствором нингидрина в *n*-бутиловом спирте (40 мг/40 мл, этого количества хватает для опрыскивания приблизительно 10 полос бумаги). Бумагу помещают на ночь в сушильную камеру или сушат в токе горячего воздуха из воздуходувки. Следят за тем, чтобы бумага не обугливалась. Карандашом точно отмечают положение окрашенных пятен, чтобы зафиксировать результаты анализа, так как пятна могут обесцвечиваться.

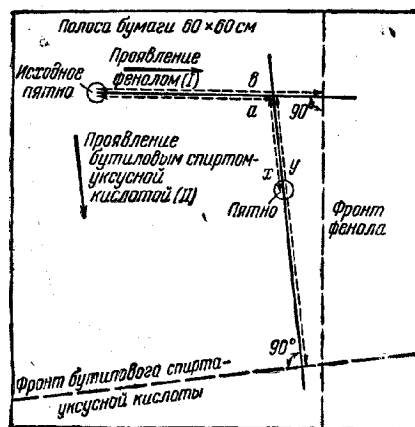


Рис. 8. Метод расчета величин  $R_f$  по данным двухмерной бумажной хроматограммы:

$$R_f \text{ фенола} = \frac{\text{Расстояние, пройденное веществом (пятном)}}{\text{Расстояние, пройденное фенолом}} = \frac{a}{b};$$

$$R_f \text{ бутилового спирта} = \frac{x}{y}.$$

С помощью «справочной карты» (рис. 7) и полосы, на которой разделялись эталонные аминокислоты, идентифицируют возможно большее количество аминокислот. Рассчитывают величины  $R_f$  (рис. 8). В статье Дента<sup>1</sup> приведена карта для системы фенол-коллиндин, а также некоторые другие данные.

### ОДНОМЕРНАЯ ВОСХОДЯЩАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ

#### Разделение двухосновных карбоновых кислот<sup>2</sup>

Прибор представляет собой высокий стеклянный цилиндр (60×6 см), снабженный резиновой пробкой, в которую вставлен изогнутый стеклянный стержень для подвешивания полос фильтровальной бумаги (рис. 9, а).

В цилиндр наливают раствор этилового спирта, к которому добавлен разбавленный аммиак (к смеси 80 мл спирта и 15 мл

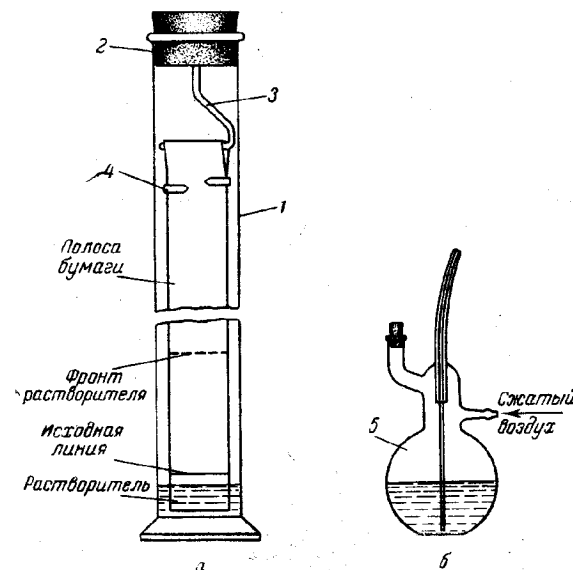


Рис. 9. Прибор для восходящей одномерной бумажной хроматографии:

а—прибор для получения хроматограммы; б—распылитель; 1—высокий стеклянный цилиндр; 2—пробка; 3—стеклянный стержень для подвешивания полос фильтровальной бумаги; 4—зажимы для бумаги; 5—колба распылителя.

<sup>1</sup> Dent, Biochem. J., 43, 169 (1948).

<sup>2</sup> Chefftel, Munier, Macheboeuf, Bull. Soc. Chim. biol. Paris, 24, 380 (1952).

воды добавляют 3 мл концентрированного аммиака, разбавленного до 5 мл водой). С помощью зажимов закрепляют бумажную полосу (ватман № 1, 60×5 см) на стеклянном стержне, так, чтобы при вставленной пробке нижний конец бумаги был погружен в жидкость. Затем пробку вынимают, закрепляют на штативе и проводят карандашом на бумаге линию на 3—4 см выше будущего уровня жидкости. Тонкой пипеткой наносят на бумагу раствор двухосновных кислот (раствор содержит по 0,2 г щавелевой, малоновой и адипиновой кислот в 100 мл воды) так, чтобы образовалось пятно диаметром в 1 см. Полосу сушат в токе горячего воздуха, затем помещают на ночь в цилиндр для проявления хроматограммы.

Колебания температуры обуславливают неравномерное проявление хроматограммы. Для защиты от воздушных потоков цилиндр помещают в какой-либо большой сосуд.

На следующий день полосу бумаги вынимают и сушат в сушильной камере или в токе холодного воздуха. Сухую бумагу слегка опрыскивают из хорошо распыляющего распылителя (рис. 9, б) спиртовым раствором бромкрезолового зеленого (профильтрованный раствор, 100 мг/100 мл) и тотчас же после этого 3%-ным раствором ацетата свинца (ч. д. а.). Затем бумаге дают высохнуть или сушат ее током теплого воздуха из воздуходувки. Положение кислот определяют по положению желтоватых пятен, появившихся на синем фоне. Записывают величины  $R_f$  для адипиновой (эта кислота более быстро продвигается и поэтому пятно оказывается выше других) и малоновой кислот; для щавелевой кислоты  $R_f$  равняется нулю.

#### РАДИАЛЬНАЯ (КРУГОВАЯ) ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ

##### Быстрый метод разделения $\alpha$ -аминокислот<sup>1</sup>

Чашку Петри покрывают кругом фильтровальной бумаги, в центре которого имеется фитиль, опущенный в налитый в чашку проявитель. Все это помещают между двух чашек Петри большего размера (рис. 10).

Проявитель готовят встряхиванием в делительной воронке 20 мл *n*-бутилового спирта, 5 мл уксусной кислоты и 25 мл воды. Верхний слой сливают в меньшую чашку Петри, помещенную внутри чашки диаметром 13,5 см. Большую чашку Петри используют как подставку и пинцетом кладут на нее круг фильтровальной бумаги (ватман № 4, 12,5 см). Сверху помещают прозрачный шаблон с 10 отверстиями, подымающийся с по-

мощью резинового поршня, и отмечают карандашом положение всех 10 отверстий (1 центральное отверстие, 8 радиальных и 1 отверстие у края), затем шаблон убирают. Размеченный круг с помощью резинового поршня поднимают за край и укладывают между сторонами сложенного вдвое фильтра (15 см) так, чтобы центральная метка оставалась свободной, и, зажав обе бумаги близ этой метки большим и указательным пальцем, острым предметом прокалывают в центре отверстие.

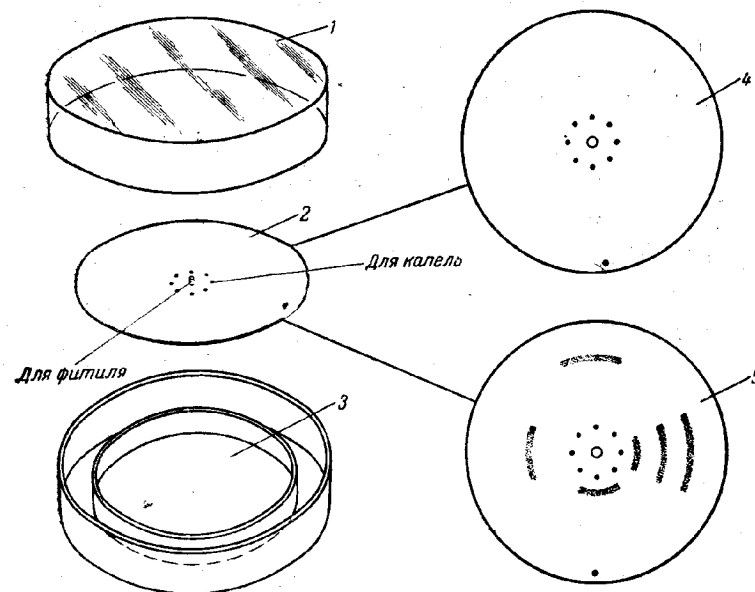


Рис. 10. Прибор для радиальной (круговой) хроматографии на бумаге: 1—защитная чашка Петри; 2—трафарет из пластмассы; 3—внутренняя чашка Петри с проявителем; 4—непроявленная хроматограмма; 5—хроматограмма, проявленная изатинном.

Из бумаги (ватман № 1, ширина 1,2 см) скручивают фитиль длиной 1,5—2 см вокруг тонкого стержня и вставляют его на три четверти в центральное отверстие бумажного круга с отметками. На одну из отмеченных точек с помощью пипетки наносят каплю раствора, содержащего цистин (в виде аммониевой соли), оксипролин и  $\alpha$ -фенилаланин (0,01 М растворы в 10%-ном изопропиловом спирте), и затем последовательно на отдельные точки капли каждого компонента (0,01 М растворы кислот в 10%-ном изопропиловом спирте). После нанесения растворов бумажный круг сушат в токе теплого воздуха и кладут на маленькую чашку Петри, содержащую проявитель, так, что-

<sup>1</sup> Giri, Rao, Nature (London), 169, 923 (1952); J. Indian Inst. Sci., 34, 95 (1952); Proom, Woilwood, J. gen. Microbiol., 5, 681 (1951).

бы длинный конец фитиля был погружен в раствор, и закрывают чашку большей чашкой Петри. Проявитель поднимается по фитилю и распределяется радиально по кругу фильтровальной бумаги. По окончании проявления (20—25 мин.) бумажный круг снимают пинцетом и сушат в токе теплого воздуха. Переворачивают большую чашку Петри, служившую крышкой, и наливают в нее 30 мл 0,2%-ного раствора изатина<sup>1</sup> в смеси ацетона и уксусной кислоты (25:1). Держа круг пинцетом, сразу же погружают его в раствор изатина. Затем опять сушат его в токе горячего воздуха до тех пор, пока не проявятся окрашенные зоны (см. рис. 10): для цистина — малиновая, оксипролина — зеленоватая и фенилаланина — синева-серая. Точно отмечают карандашом положение аминокислот.

Чашки Петри моют и сушат.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Balston, Talbot, Guide to Filter Paper and Cellulose Powder Chromatography, Reeve Angel and Co., London, 1952.  
Cassidy, Technique of Organic Chemistry, Interscience Publishers, New York, 1951, vol. V.  
Lederer, Lederer, Chromatography, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1953.

<sup>1</sup> Saifer, Oreskes, Science, 119, 124 (1954).

## Глава 4

### ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

#### Введение

Ионообменные смолы представляют собой высокомолекулярные органические соединения, в состав которых входят кислотные или основные функциональные группы. Примерами таких веществ может служить сульфированный уголь, полиметакриловая кислота и аминометилованный полистирол. Ионообменные смолы представляют собой по существу нерастворимые кислоты или основания, которые при взаимодействии с находящимися в растворе ионами образуют нерастворимые соли. С их помощью может быть осуществлен двойной обмен, расщепление солей и нейтрализация, деионизация, а также извлечение соединений из разбавленных растворов.

Различные ионы обладают различным сродством по отношению к данному ионообменнику; поэтому с помощью хроматографических методов может быть легко достигнуто их разделение.

#### Разделение $\alpha$ -аминокислот на катионообменной смоле<sup>1</sup>

Сульфированная полистирольная смола  $R(SO_3H)_x$  (Zeo-Karb 225) в виде сферических частиц (60—100 меш) была получена методом эмульсионной полимеризации, поэтому не требовала специального измельчения. Так как исходным сырьем являлся стирол, содержащий около 4% дивинилбензола, то количество поперечных связей в смоле было незначительным. Это облегчает обмен с органическими ионами среднего размера. Обменную способность смолы определяют титрованием стандартным раствором щелочи навески смолы, суспензированной в воде в присутствии метилового красного в качестве индикатора. Требуемое количество смолы при помощи влажного способа наполнения помещают в хроматографическую колонку, схема которой приведена на рис. 11. Более успешное разделение осуществляется на двух или трех колонках уменьшающегося размера. Элюирование достигается вытеснительным проявлением разбавленной щелочью.

<sup>1</sup> Partridge, Brimley, Biochem. J., 51, 628 (1952).

Полезно ввести в смолу индикатор. Для этого перемешивают смолу с раствором фенолфталеина в водном спирте, тщательно промывают ее на фильтре водой и сушат при  $100^{\circ}$ .

Пользуются колонками с внутренним диаметром 1,7, 1,2 и 0,8 см. Отвешивают 9, 3,2 и 1 г сухой смолы и помещают каждую навеску в коническую колбу емкостью 50 мл, содержащую 2 н. соляную кислоту. На нижний конец самой маленькой колонки надевают резиновую трубку с винтовым зажимом, наполняют ее до половины дистиллированной водой и вносят в колонку через маленькую воронку взвесь 1 г смолы в кислоте. Жидкости дают стекать со дна колонки, все время следя за тем, чтобы смола оставалась покрытой жидкостью. Затем плотно закрывают зажим и помещают на поверхность жидкости защитный диск из полиэтилена. Большие колонки наполняют таким же образом соответствующими порциями смолы и затем все три колонки последовательно соединяют так, чтобы самая большая была сверху (резиновые трубки с зажимами с верхних двух колонн, конечно, снимают). В верхнюю колонку вставляют делительную воронку (см. рис. 11), наливают в нее 100 мл дистиллированной воды; с нижней колонки снимают резиновую трубку с зажимом и дают воде просачиваться через систему, чтобы отмыть смолу от кислоты (испытывают элюаты универсальной индикаторной бумагой). Скорость протекания устанавливают равной 3—4 мл/мин.

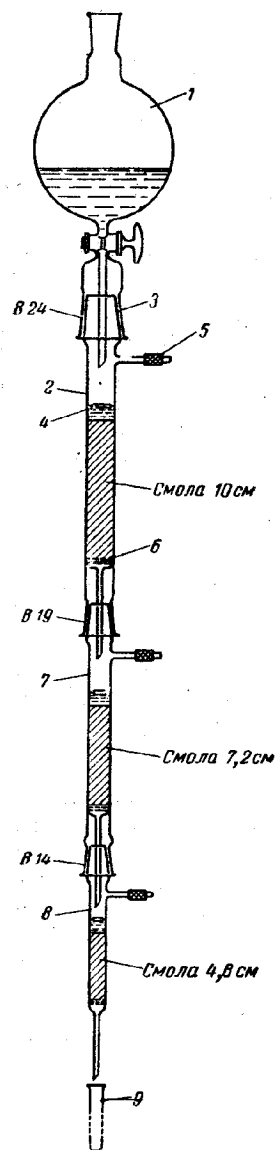


Рис. 11. Прибор для ионообменной хроматографии:

1—капельная воронка (500 мл); 2—первая колонка (внутренний диаметр 1,7 см); 3—шлиф; 4—защитный диск из полиэтилена; 5—отвод, закрытый колпачком; 6—пористый стеклянный диск; 7—вторая колонка (внутренний диаметр 1,2 см); 8—третья колонка (внутренний диаметр 0,8 см); 9—приемник (7,5×1,2 см).

Растворяют в 50 мл воды по 0,1 г аспарагиновой кислоты, аланина и хлоргидрата гистидина. Пропускают через колонку почти весь раствор (сохраняют только 0,5 мл), а затем 10 мл воды. Верх колонки не должен оставаться без слоя жидкости (при помощи боковых отводов можно, в случае необходимости, регулировать уровень жидкости в колонках). Меняют приемник и элюирование проводят 0,075 н. раствором едкого натра. Когда смола в нижней колонке начинает менять цвет, устанавливают скорость прохождения жидкости приблизительно 1 мл/мин. Весь собранный элюат (~610 мл) отбрасывают. Продолжают собирать элюат отдельными фракциями по 4 мл до тех пор, пока среда будет оставаться кислой по универсальной индикаторной бумаге, а после этого собирают фракции по 2 мл.

Удобно в качестве приемников пользоваться пробирками (7,5×1 см), помещенными в деревянный штатив на 12 отверстий. Пробирки нумеруют. Когда пробирка наполовину заполнится (2 мл), передвигают штатив так, чтобы элюат собрался в следующую пробирку и т. д. (можно пользоваться автоматическим коллектором фракций). Отбор фракций (~8 по 4 мл и 28 по 2 мл) прекращают, как только элюат перестанет давать положительную реакцию с нингидрином. Проба выполняется следующим образом: отдельные капли элюатов помещают на круг фильтровальной бумаги (диаметр 12,5 см), бумагу сушат горячим воздухом, опрыскивают раствором нингидрина (см. гл. 3) и снова высушивают. Малиновое пятно указывает на наличие аминокислоты.

Затем анализируют фракции хроматографическим методом на бумаге.

На стеклянную пластинку кладут кусок бумаги (ватман № 1, 60×60 см) и параллельно одной из его сторон на расстоянии 12 см от края карандашом проводят линию (рис. 12).

На расстоянии 6 см от левой стороны бумаги через интервалы в 3 см ставят карандашом номера 1, 3, 5 и т. д. вдоль всей линии. Бумагу подвешивают, как показано на рисунке. В отмеченные точки тонкой пипеткой наносят по очереди 2 капли каждой из фракций 1, 3, 5 и т. д. Перед нанесением каждой следующей капли пятно сушат теплым воздухом. Пипетку после нанесения каждой фракции промывают дистиллированной водой. Наконец, наносят пятно исходной смеси аминокислот и высушивают бумагу в токе теплого воздуха.

Хроматограмму проявляют фенолом, для чего бумагу на ночь помещают в камеру (как описано в гл. 3). На следующий день бумагу вынимают, сушат в сушильной камере теплым воздухом, опрыскивают раствором нингидрина и вновь сушат горячим воздухом.

На основании результатов хроматограммы строят диаграмму, показывающую распределение аминокислот по фракциям<sup>1</sup>.

После окончания работы промывают колонку  $\sim 0,075$  н раствором серной кислоты до тех пор, пока не станет вытекать кислый элюат. Затем колонку промывают дистиллированной

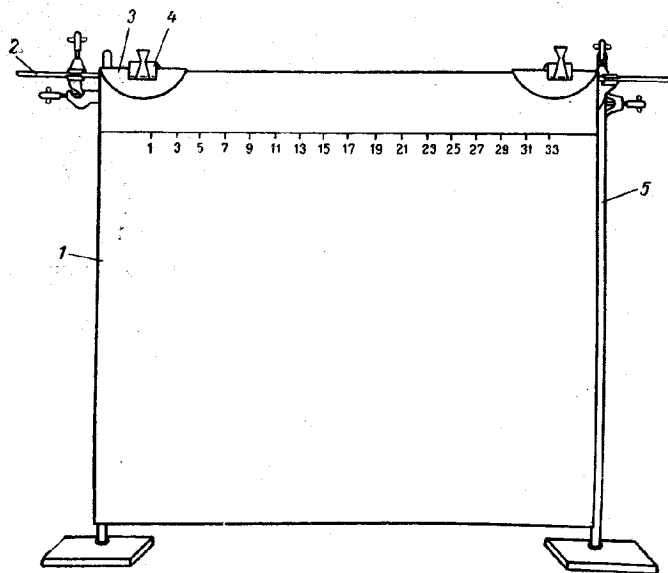


Рис. 12. Полоса бумаги, подвешенная на опорном стеклянном стержне: 1—полоса фильтровальной бумаги; 2—стеклянный стержень; 3—фильтры, служащие прокладками; 4—зажимы; 5—штатив.

ной водой до нейтральной среды элюата. Смолу переносят в банку для последующей регенерации, а колонки прополаскивают и сушат.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Duncan, Lister, Quart. Rev. Chem. Soc. London, 2, 307 (1948).  
 Кунин, Мейерс, Ионнообменные смолы, Издательство, 1952.  
 Nachod, Ion Exchange, Academic Press Inc., New York, 1949.  
 Reichenberg, Research (London), 6, 302 (1953).  
 Streathfield, Chem. Ind., 1953, 1214.  
 Williams, Elements of Chromatography, Blackie and Son, London, 1954, ch. 4.

<sup>1</sup> Partridge, Brimley, Biochem. J., 51, 628 (1952).

## Глава 5

### МНОГОКРАТНАЯ ФРАКЦИОННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

(Система жидкость—жидкость)

#### Введение

Для разделения смесей и для установления однородности и идентичности органических веществ Крейг с сотрудниками разработали метод так называемой многократной фракционной экстракции или противоточного распределения. Принцип метода заключается в том, что различные вещества обладают разными коэффициентами распределения при растворении в двух несмешивающихся растворителях (система жидкость—жидкость).

Для проведения фракционной экстракции пользуются прибором\*, указанным на рис. 13, состоящим из двенадцати экстракционных трубок (рис. 14). Трубки соединены между собой таким образом, что при достижении в любой из них равновесия верхняя фаза из резервуара трубки перетекает в следующую трубку, а нижняя фаза все время остается на месте. После каждого перетекания (переноса) первая экстракционная трубка наполняется свежей верхней фазой. Растворенные вещества, помещенные в начале опыта в первую трубку, проходят серию экстракционных трубок с различной скоростью, зависящей от коэффициентов распределения веществ между двумя растворителями.

Допустим, что условия эксперимента (коэффициент распределения и объемы растворителей) таковы, что после достижения каждого равновесия в верхней фазе находится  $p$  растворенного вещества, а в нижней  $q=1-p$ .

Затем, принимая вес растворенного вещества за единицу, получают распределение, показанное в табл. 1.

Таким образом, при втором переносе растворенное вещество распределено в трубках 1, 2, 3 на следующие фракции:  $q^2$ ,  $2pq$  и  $p^2$  соответственно; при третьем переносе в трубках 1, 2, 3

\* Прибор разработан в Национальном институте медицинских исследований (Лондон).



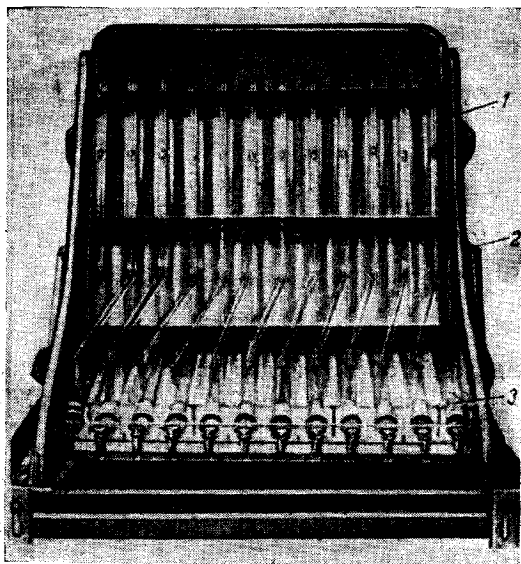


Рис. 13. Прибор для многократной фракционной экстракции на 12 трубок (исходное положение):

1—резервуар; 2—шарнир; 3—экстракционная трубка № 1.

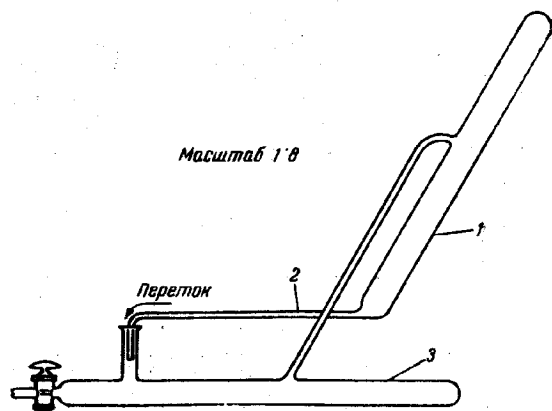


Рис. 14. Одна секция аппарата для многократной фракционной экстракции (см. рис. 13):

1—резервуар; 2—переток в следующую экстракционную трубку; 3—экстракционная трубка № 2.

и 4 на фракции:  $q^3$ ,  $3pq^2$ ,  $3p^2q$  и  $p^3$  соответственно и т. д. Следовательно, при  $n$ -м переносе состав фракций в трубках для аппарата, имеющего по крайней мере  $(n+1)$  трубок, будет представлен значениями членов бинома  $(q+p)^n$ . После  $n$ -го переноса образуется смешанная фаза (равновесие фаз) и части растворенного вещества в каждой трубке будут распределены между слоями в отношении  $\frac{p}{q}$ .

Отсюда следует, что распределение индивидуальных компонентов смеси после  $n$ -го числа переноса может быть вычислено при условии, если известны коэффициенты распределения  $K$  растворенных веществ и объемы верхней и нижней фаз ( $V_B$  и  $V_H$ ) в каждой трубке.

В данном примере фракционной экстракцией разделяли смесь галловой ( $K=0,25$ ) и  $n$ -оксибензойной ( $K=8,0$ ) кислот; объем нижней водной фазы в каждой трубке  $V_H=90$  мл (определяется конструкцией аппарата), а объем верхней эфирной фазы  $V_B=60$  мл.

Коэффициент распределения каждого компонента равен

$$K = \frac{\text{мг/мл в верхней фазе}}{\text{мг/мл в нижней фазе}}$$

или, если записать иначе

$$K = \frac{p}{V_B} : \frac{1-p}{V_H} = \frac{p \cdot V_H}{(1-p)V_B}$$

откуда

$$p = \frac{K \cdot V_B}{K \cdot V_B + V_H}$$

Следовательно, для галловой кислоты

$$p = \frac{0,25 \cdot 60}{0,25 \cdot 60 + 90} = \frac{15}{105} = 0,143$$

$$q = 0,857$$

Для  $n$ -оксибензойной кислоты

$$p = \frac{8,0 \cdot 60}{8,0 \cdot 60 + 90} = \frac{480}{570} = 0,842$$

$$q = 0,158$$

Подставляя выражения, соответствующие составам смеси последней стадии работы на 12-трубчатом аппарате (см. табл. I).

Количество растворенного вещества в каждой  
(Теоретическое распределение растворенного вещества на различных  
В—верхняя фаза;

№ трубки	1		2		3		4		5	
Фаза	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н
Начальное состояние . . . . .		1	—	—	—	—	—	—	—	—
Смесь . . . . .	$p$	$q$	—	—	—	—	—	—	—	—
1-й перенос . . . . .	—	$q$	$p$	—	—	—	—	—	—	—
Смесь . . . . .	$pq$	$q^2$	$p^2$	$pq$	—	—	—	—	—	—
2-й перенос . . . . .	—	$q^2$	$pq$	$pq$	$p^2$	—	—	—	—	—
Смесь . . . . .	$pq^2$	$q^3$	$2pq^2$	$2pq^2$	$p^3$	$p^2q$	—	—	—	—
3-й перенос . . . . .	—	$q^3$	$pq^3$	$2pq^3$	$2pq^3$	$p^3q$	$p^3$	—	—	—
11-й перенос . . . . .	—	$1$ $q^{11}$	$1$ $pq^{10}$	$10$ $pq^{10}$	$10$ $p^2q^9$	$45$ $p^2q^9$	$45$ $p^3q^8$	$120$ $p^3q^8$	$120$ $p^4q^7$	$210$ $p^4q^7$
Смесь . . . . .	$1$ $pq^{11}$	$1$ $q^{12}$	$11$ $p^2q^{10}$	$11$ $pq^{11}$	$55$ $p^3q^9$	$55$ $p^2q^{10}$	$165$ $p^4q^8$	$165$ $p^3q^9$	$330$ $p^5q^7$	$330$ $p^4q^8$

Весовое количество вещества в каждой  
(Теоретическое распределение галловой и п-оксибензойной кислот

№ трубки	1		2		3		4		5	
Фаза	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н
Галловая кислота . . . . .	5,2	31,4	8,6	57,6	8,0	48,2	4,0	24,0	1,3	8,0
п-Оксибензойная кислота . . . . .	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

ТАБЛИЦА 1

фаза при многократной экстракции  
стадиях фракционирования при работе на 12-трубчатом аппарате)  
Н—нижняя фаза

6		7		8		9		10		11		12	
В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
210 $p^5q^6$	252 $p^5q^6$	252 $p^9q^5$	210 $p^6q^5$	210 $p^7q^4$	120 $p^7q^4$	120 $p^8q^3$	45 $p^8q^3$	45 $p^9q^2$	10 $p^9q^2$	10 $p^{10}q$	1 $p^{10}q$	1 $p^{11}$	—
462 $p^5q^6$	462 $p^5q^7$	462 $p^7q^5$	462 $p^8q^6$	330 $p^8q^4$	330 $p^7q^5$	165 $p^9q^3$	165 $p^8q^4$	55 $p^{10}q^2$	55 $p^9q^3$	11 $p^{11}q$	11 $p^{10}p^2$	1 $p^{12}$	1 $p^{11}q$

ТАБЛИЦА 2

фаза (с точностью до 0,1 мг)  
на конечной стадии при работе на 12-трубчатом аппарате)

6		7		8		9		10		11		12	
В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н
0,3	1,9	0	0,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	0,1	2,7	0,5	10,4	1,9	27,7	5,2	49,2	9,2	52,4	9,8	25,4	4,8

при экстракции смеси, содержащей 200 мг каждого из растворенных веществ, мы получаем распределение, приведенное в табл. 2. На рис 15 графически представлены данные табл. 2.

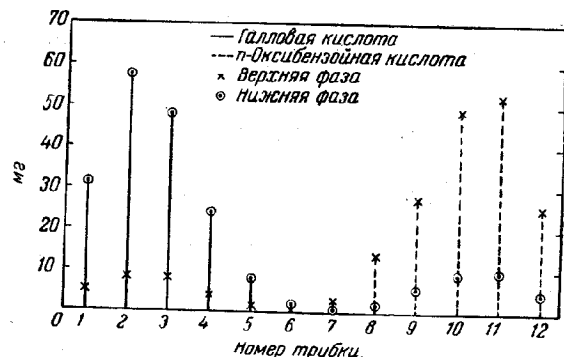


Рис. 15. Теоретическое распределение галловой кислоты (200 мг) и п-оксибензойной кислоты (200 мг) между эфиром (60 мл) и водой (90 мл) в 12-трубчатом приборе.

Из графика видно, что к концу экстракции в трубках 1—5 находится чистая галловая кислота, а в трубках 8—12 чистая п-оксибензойная кислота.

#### ФРАКЦИОННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Для достижения равновесия в системе растворителей встряхивают в делительной воронке в течение 5 мин. 1 л эфира и 1,3 л дистиллированной воды. В горизонтально расположенные трубки аппарата (см. рис. 14) от 2-й до 12-й включительно вводят по 90 мл водного слоя. В трубку 2 добавляют еще 100 мл водного слоя и, медленно перемещая аппарат из одного крайнего положения в другое, дают избытку воды пройти через все трубки и, в конце концов, вытечь из аппарата. При этом полностью заполняются нижние части всех трубок и смачиваются все стеклянные поверхности. Отвешивают галловую и п-оксибензойную кислоты (по 200 мг каждой), растворяют их в 90 мл водного слоя и заливают раствор в трубку 1. Туда же добавляют 60 мл эфирного слоя и для достижения равновесного распределения растворенных веществ между двумя растворителями в первой трубке медленно покачивают аппарат 25 раз. Фазам дают расслоиться и поворачивают аппарат так, чтобы экстракционные трубки заняли крайнее вертикальное положение и эфир перелился в верхний резервуар первой трубки. Затем аппарат возвращают в первоначальное положение

(экстракционные трубки в горизонтальном положении), при этом эфирный слой переливается в нижнюю часть трубки 2. В это же время в первую трубку наливают свежую порцию эфира (60 мл). Повторяют все операции до тех пор, пока верхняя фаза не достигнет трубки 12. Перемешивают и затем дают фазам расслоиться. Сразу же выделяют вещества из каждой нижней фазы трубок 1—6 и из каждой верхней фазы трубок 7—12.

Помещают каждую фракцию в колбу емкостью 250 мл и упаривают на водяной бане при пониженном давлении (см. рис. 52, стр. 521). При упаривании эфирных фракций пользуются водоструйным насосом, а водных — механическим насосом со специальной ловушкой (см. рис. 20, стр. 469). Каждый эфирный экстракт выпаривают досуха, а водный — до объема в 1—2 мл. Затем с помощью пипетки ополаскивают 4 мл ацетона стенки колбы и раствор пипеткой переносят во взвешенные плоскодонные чашки (диаметр 4 см); еще раз ополаскивают колбы 4 мл ацетона и сливают в чашки.

Все 12 чашек помещают в большой защищенный вакуум-экстрактор и сушат над серной кислотой при откачивании водоструйным насосом. Твердые остатки взвешивают, идентифицируют их по температурам плавления и температурам плавления смешанных проб и вычерчивают диаграмму распределения галловой и оксибензойной кислот в трубках экстракционного аппарата.

Выливают из аппарата все содержимое, ополаскивают его дистиллированной водой и закрывают крышкой.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Bush, Densen, Anal. Chem., 20, 121 (1948).  
 Craig, Post, Anal. Chem., 21, 500 (1949).  
 Weissberger, Technique of Organic Chemistry, Interscience Publishers, Inc., New York, 1950, vol. III, ch. 4.

## Глава 6

## ЭЛЕКТРОФОРЕЗ НА ФИЛЬТРОВАЛЬНОЙ БУМАГЕ

## Введение

Различие в скоростях движения многих органических ионов по направлению к аноду или катоду под влиянием электрического поля дает возможность с успехом разделить многие сложные смеси органических веществ, например белковые гидролизаты, кровяную сыворотку, нуклеиновые кислоты и сахара. Скорость миграции обычно не используют в качестве критерия чистоты.

Существенным является рН электролита. Это иллюстрируется поведением аминокислот. В кислом буферном растворе присутствует катион аминокислоты  $\text{NH}_3^+ \dots \text{COOH}$ , который будет мигрировать к катоду (отрицательный электрод), в то время как в щелочном буферном растворе присутствует анцион аминокислоты  $\text{NH}_2 \dots \text{CO}_2^-$ , который будет двигаться по направлению к аноду. В изоэлектрической точке образуется биполярный ион  $\text{NH}_3^+ \dots \text{CO}_2^-$ , который не будет передвигаться. Различные аминокислоты имеют различные изоэлектрические точки, так что при данном рН они будут передвигаться в электрическом поле с различными скоростями.

## Разделение аминокислот

Прибор (рис. 16) состоит из двух ванн из плексиглаза, в каждую из которых помещен платиновый электрод. Ванны соединяются между собой при помощи трубки с краном, чтобы можно было выравнивать уровни жидкости. Полосы фильтровальной бумаги, концы которых погружены в электродные ванны, закреплены между двумя горизонтально расположенными чистыми стеклянными пластинками. Аппарат имеет приспособление для охлаждения. Ток напряжением до 1500 в подается от блока питания.

В обе ванны наливают столько 5 н. уксусной кислоты, чтобы электроды были покрыты жидкостью (требуется около 4 л). Затем открывают кран на трубке, соединяющей обе ванны, и как только уровни жидкости в обеих ваннах выравниваются, кран закрывают.

Полоску фильтровальной бумаги размером  $68 \times 50$  см (ватман № 31, очень плотный) помещают на стеклянную пластинку

и карандашом проводят параллельную линию на расстоянии 10 см от более короткого края (исходная линия). Под прямым углом к исходной линии во всю длину бумаги отрезают 3 полосы шириной в 2,5 см. Следует как можно меньше касаться бумаги руками.

Если полосы бумаги отрезают от рулона шириной в 2,5 см, то следят за тем, чтобы исходные линии находились на соответствующем месте. Это очень важно для одинакового распо-

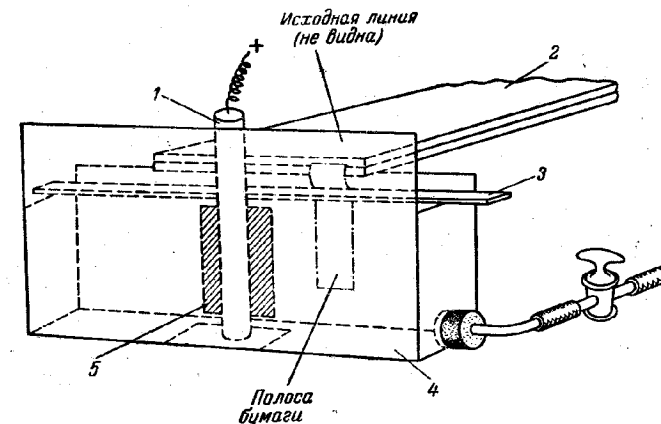


Рис. 16. Схема прибора для электрофореза на фильтровальной бумаге (анодная секция):

1—держатель платинового электрода из плексиглаза; 2—стеклянные пластинки  $45 \times 15$  см; 3—полоса из плексиглаза; 4—ванна из плексиглаза (2 л); 5—платиновый электрод.

ложения бумаг в аппарате для электрофореза; кроме того, благодаря этому устраняются влияния пространственных различий в текстуре бумаги.

Испытывают растворы следующих аминокислот: а) лейцин (120 мг в 100 мл 10%-ного изопропилового спирта); б) глицин (120 мг в 100 мл 10%-ного изопропилового спирта) и в) смесь лейцина, глицина и хлоргидрита гистидина (120 мг каждого в 100 мл 10%-ного изопропилового спирта).

На исходную линию каждой полосы бумаги с помощью капиллярной пипетки наносят по одной капле (0,2 мл) испытуемых растворов и высушивают бумагу в токе теплого воздуха, прежде чем наносить следующую каплю. Образуются маленькие пятна, соответствующие концентрированным растворам аминокислот. Подобная операция сводит к минимуму растекание пятен во время электрофореза.

Конец каждой полосы бумаги погружают в жидкость анодной ванны до уровня в 1 см от исходной линии (красная:

клемма). В этом опыте катодная ванна может загрязниться аминокислотами, которые слишком далеко продвинулись. Каждую полосу бумаги кладут вдоль одной из стеклянных пластинок аппарата так, чтобы исходная линия находилась на расстоянии 2—4 см от края стекла со стороны анода (красная клемма). Концы каждой бумажки погружают в ванны (см. рис. 16), следя за тем, чтобы все три исходные линии находились на одном уровне. Сверху полосы покрывают другой стеклянной пластинкой и устанавливают на место тонкие полосы из плексиглаза, чтобы концы бумаг были подальше от электродов. Затем ванны и электроды закрывают крышками.

Электроды присоединяют к клеммам блока питания (красные клеммы к красным, черные к черным) и включают ток. Устанавливают напряжение около 1100 в. Если сила тока приближается к 30 ма, то стеклянные пластинки охлаждают холодильником, представляющим собой медную пластинку, с одной стороны которой припаян охлаждаемый водой змеевик. Ток пропускают в течение 3—3,5 час. *В течение этого времени никоим образом нельзя дотрагиваться до аппарата, не выключив предварительно ток.*

Выключают ток и отсоединяют блок питания. Снимают с ванн крышки и верхнюю стеклянную пластинку. Со стороны анода под полосы бумаги подводят пластинки из плексиглаза, вынимают бумагу из аппарата (влажная фильтровальная бумага легко рвется!). Затем с помощью металлических зажимов закрепляют концы бумажных полос на пластинках из плексиглаза, чтобы бумаги можно было повесить и высушить в токе теплого воздуха. Каждую полосу с обеих сторон слегка опрыскивают раствором нингидрина (40 мг в 40 мл *n*-бутилового спирта) и сушат в токе горячего воздуха. Идентифицируют пятна и фиксируют их положение карандашом для сохранения результатов анализа.

### ЛИТЕРАТУРА

#### Методические материалы и аппаратура

- Consden, Stanier, Nature (London), 170, 1069 (1952).  
 Douglas, Rep. Prog. Chem. (Ann. Reports), 47, 80 (1950).  
 Durrum, J. Am. Chem. Soc., 72, 2943 (1950); J. Coll. Sci., 6, 274 (1951).  
 Foster, Chem. Ind., 1952, 1050.  
 Wilson, Rep. Prog. Chem. (Ann. Reports), 48, 357 (1951).

#### Применение

- Bull, Ann. Rev. Biochem., 21, 185 (1952).  
 Connan, Levy, Ann. Rev. Biochem., 19, 134 (1950).  
 Consden, Stanier, Nature (London), 169, 783 (1952).  
 Foster, см. выше.  
 Gordon, Gross, O'Connor, Pitt Rivers, Nature (London) 169, 19 (1952).  
 Lundgren, Ward, Ann. Rev. Biochem., 18, 118 (1949).  
 Whistler, McGilvray, Ann. Rev. Biochem., 23, 79 (1954).

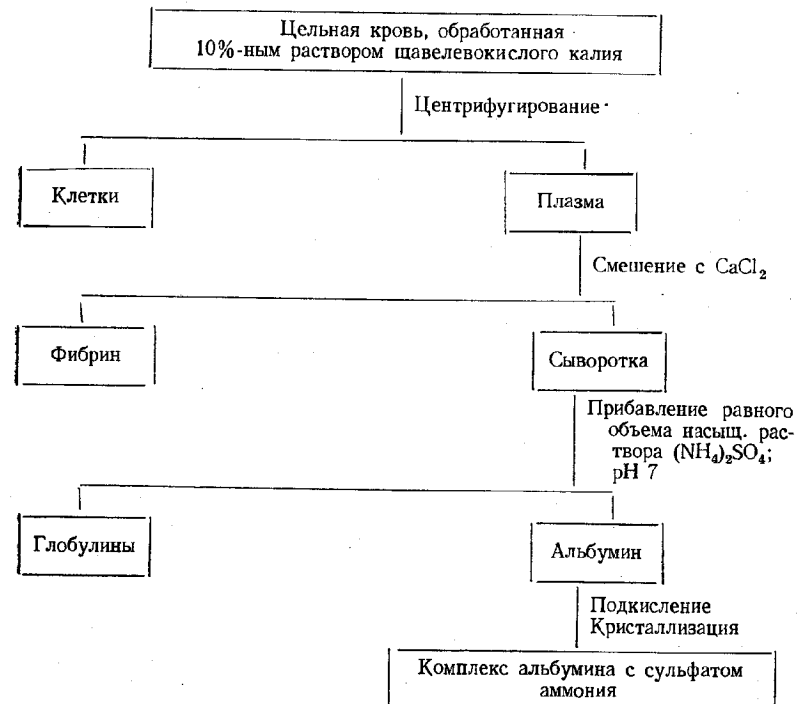
## Глава 7

### ВЫДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА БЕЛКА

(Центрифугирование, кристаллизация, диализ и лиофилизация)

#### Введение

Предлагаемая нами здесь работа, очень полезная для приобретения навыков обращения с тонкими биологическими материалами, заключается в выделении и кристаллизации альбумина из крови лошади по следующей схеме:



Полученное кристаллическое комплексное соединение альбумина с сульфатом аммония растворяют в воде и раствор подвергают диализу. Для получения твердого белка свободный от солей раствор альбумина сушат вымораживанием.

### Выделение и очистка альбумина из крови лошади

Процесс выделения альбумина очень длителен, но не требует неотступного внимания.

За центрифугой требуется тщательный уход, так как в противном случае работа с ней может оказаться опасной. Нагрузка на головку ротора должна быть такой, чтобы радиальные на-

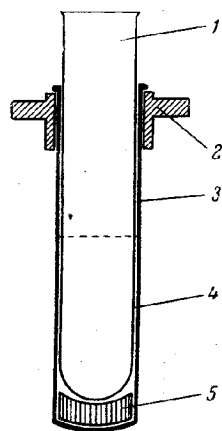


Рис. 17. Центрифужная пробирка в футляре:

1 — толстостенная пробирка (100 мл); 2 — металлический кронштейн, опирающийся на головку центрифуги; 3 — металлический футляр; 4 — пространство, заполняемое водой, служащее амортизатором для стеклянной пробирки; 5 — резиновая подставка.

пряжения были уравновешены. Поэтому одновременно в центрифуге на 6 гнезд можно центрифугировать 2, 3, 4 или 6 пробирок. Вес пробирок и их содержимого может отличаться друг от друга не более чем на 0,1 г. Для этого центрифужную пробирку, вмонтированную в металлический футляр (рис. 17), подвешивают на чашку весов, вливают в нее смесь для центрифугирования и уравнивают по этой пробирке остальные пробирки, наполняя их смесью, подлежащей центрифугированию, или водой. Пробирки размещают симметрично по отношению к головке ротора и закрывают центрифугу крышкой. Включают мотор и в течение 5 мин. доводят вращение до 2500 об/мин. Когда время центрифугирования истекает, постепенно, по крайней мере в течение 10 мин., снижают скорость до нуля. Если быстро остановить центрифугу, то в пробирках образуется водоворот и осадок вновь смешивается с раствором.

Помещают на ночь в холодильник ( $\sim +2^\circ$ ) 50 мл крови лошади, непосредственно спущенной на бойне в 10%-ный водный раствор щавелевокислого калия (10 мл на 1 л крови).

Наутро верхний слой (плазму) сифонируют, стараясь не нарушить нижний слой (красные и белые кровяные тельца). Плазму (25 мл) центрифугируют 20 мин. со скоростью 2500 об/мин., отделяют декантацией от эритроцитов и на 1 час помещают в холодильник. Добавляют к плазме 0,6 мл 2%-ного хлорида кальция и перемешивают стеклянной палочкой. Большую часть осаждевшегося фибрина собирают стеклянной палочкой при осторожном перемешивании, а остальное отфильтровывают. Фильтрат, представляющий собой сыворотку ( $\sim 20$  мл), механически перемешивают, медленно обрабатывают равным объемом профильтрованного насыщенного раствора сульфата

аммония и, прибавляя по каплям раствор 2 н. едкого натра, доводят pH до 7 (проверяют по универсальной индикаторной бумаге или при помощи потенциометра). Смесью выдерживают при комнатной температуре 1 час и затем центрифугируют выделившиеся глобулины в продолжение 30 мин. (2500 об/мин). Раствор после центрифугирования сливают и охлаждают в холодильнике. Встряхивают 10 мл раствора и титруют 10%-ной уксусной кислотой до появления опалесценции. Затем остаток



Рис. 18. Микрофотография кристаллов альбумина из крови лошади (пучки игл, называемые иногда «пальмовыми листьями»).

раствора перемешивают и обрабатывают его пропорциональным количеством уксусной кислоты\*. Хорошо смешивают обе порции раствора, добавляют еще 1 мл 10%-ной уксусной кислоты и оставляют на ночь при  $+2^\circ$  для кристаллизации.

Выкристаллизовавшийся альбумин исследуют под микроскопом. Он представляет собой собранные в пучки тонкие иглы (рис. 18). Альбумин отделяют центрифугированием (30 мин. при 2500 об/мин.) и растворяют в возможно меньшем количестве воды ( $\sim 50$  мл). Раствор фильтруют через складчатый фильтр, добавляют при перемешивании профильтрованный, на-

\* В этом опыте можно оттитровать весь раствор, но при больших масштабах работы это затруднительно.

сыщенный раствор сульфата аммония до появления муты и оставляют для кристаллизации на ночь при температуре  $+2^{\circ}$ .

Еще раз исследуют альбумин под микроскопом, после чего растворяют его в минимальном количестве воды (20—30 мл). Этот раствор подвергают диализу в мешочке из тонкой целлофановой трубки ( $50 \times 2$  см) примерно 6 час. в проточной воде и затем в течение ночи при  $+2^{\circ}$  в 1 мл дистиллированной воды (рис. 19). Сначала опускают мешочек в воду, а затем, чтобы облегчить наполнение, в один конец вставляют воронку.

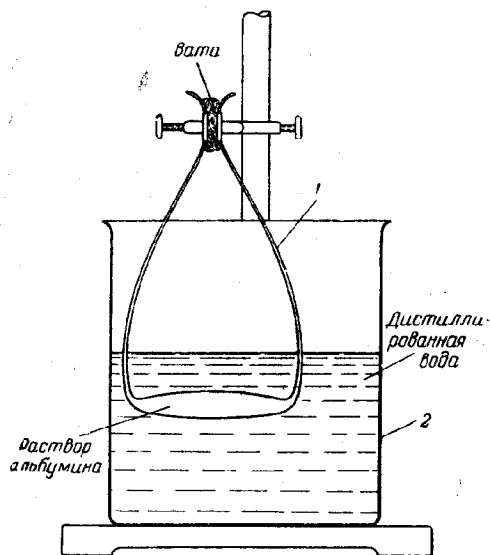


Рис. 19. Аппарат для диализа раствора альбумина:  
1—целлофановый мешочек с плоским дном; 2—стакан.

Полученный после диализа свободный от соли альбумин помещают в круглодонную колбу на шлифе емкостью 250 мл. Колбу погружают в чашку с охлаждающей смесью (спирт и твердая углекислота) и вращают так, чтобы раствор альбумина в виде тонкого слоя замёрз на внутренней поверхности колбы. Затем колбу присоединяют к насосу через специальный сосуд для улавливания паров (рис. 20), наполненный сухой углекислотой и спиртом. Лед из замёрзшего раствора медленно сублимируется на поверхности конденсатора, и в колбе остаётся высушенный вымораживанием (или лиофилизированный) альбумин в виде почти бесцветного порошка. Последний должен легко растворяться в воде, давая прозрачный раствор. Полу-

ченный альбумин (30—40 мг) взвешивают и хранят в баночке с этикеткой. Ловушку размораживают, выливают охлаждающую смесь и сушат.

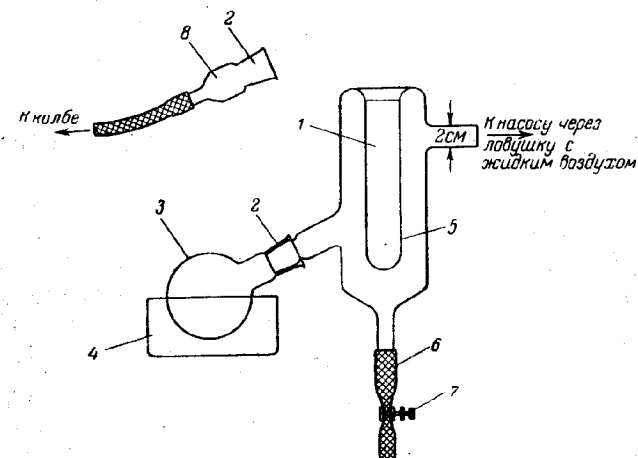


Рис. 20. Аппарат для сушки вымораживанием (испарение льда):  
1—ловушка, наполненная смесью сухой углекислоты и спирта; 2—шлиф В 24; 3—колба (250 мл) содержащая пленку замёрзшего раствора; 4—чашка для сухой углекислоты и спирта (после включения насоса чашку удаляют); 5—поверхность для конденсации льда; 6—резиновый шланг; 7—винтовой зажим; 8—насадка для испарения льда.

### Обращение с микроскопом

Чистое предметное стекло кладут на край столика микроскопа. В центре его помещают: следы твердого вещества с помощью микрошпателя, суспензию — стеклянной палочкой (палочка требует очень осторожного обращения). Поворотом установочного винта поднимают объектив и передвигают предметное стекло так, чтобы оно оказалось непосредственно под объективом. Затем опускают объектив, чтобы расстояние от него до предметного стекла равнялось примерно 2 мм (касаться объективом предметного стекла нельзя!). Смотрят через окуляр, устанавливают зеркало, чтобы было хорошее освещение, и медленно двигают объектив до тех пор, пока вещество не окажется в фокусе. Фокусировку заканчивают тонкой регулировкой микровинтом.

После окончания исследования вынимают и моют предметное стекло и ставят чистый микроскоп в футляр.

### ЛИТЕРАТУРА

- Adair, Robinson, Biochem. J., 24, 993 (1930).  
Hopkins, J. Physiol., 25, 306 (1930).

## Глава 8

## ФРАКЦИОННАЯ ПЕРЕГОНКА (ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ)

## Введение

В общем случае кипящая смесь смешивающихся друг с другом жидкостей и пар, с которым она находится в фазовом равновесии, обладают различным составом; пар обычно более богат наиболее летучим компонентом (или компонентами) смеси. Поэтому при конденсации пара получается жидкость, обогащенная более летучим компонентом (или компонентами) смеси. Дальнейшее обогащение может быть достигнуто повторением процесса, т. е. нагреванием до кипения обогащенной жидкости и конденсацией паров, находящихся с ней в фазовом равновесии.

Фракционная перегонка заключается в пропускании паров кипящей смеси через вертикальную колонку (обычно содержащую насадку с высокоразвитой поверхностью), вследствие чего поднимающийся пар и стекающая жидкость на протяжении всей высоты колонки находятся в тесном соприкосновении. В результате теплообмена между паром и жидкостью, происходящего на протяжении всей высоты колонки, непрерывно происходит ряд испарений и конденсаций. При полном возврате флегмы в колонке устанавливается динамическое равновесие и соответствующий градиент состава по высоте колонки.

Ниже рассматриваются факторы, определяющие эффективность фракционной колонки.

а) *Число теоретических тарелок.* Из закона Рауля теоретически может быть вычислена степень обогащения флегмы, которую получают в результате однократной разгонки.

В идеальном случае парциальное давление компонента в паровой фазе, находящейся в равновесии со смесью смешивающихся между собой жидкостей, пропорционально молярной доле этого компонента в жидкости.

Колонка, которая дает эту степень обогащения, обладает эффективностью в 1 теоретическую тарелку. Чем больше число теоретических тарелок данной колонки, тем эффективнее на ней можно разделять жидкости с небольшой разностью в тем-

пературах кипения. Эффективность колонки выражается также в ВЭТТ (высота, эквивалентная одной теоретической тарелке, равна высоте колонки, поделенной на число теоретических тарелок). Число теоретических тарелок зависит от свойств компонентов разгоняемой смеси, и поэтому следует указывать, какую смесь разгоняли. Число теоретических тарелок в колонке с полным возвратом может быть на 25—50% больше, нежели при разгонке, когда флегмовое число равно 10:1 (т. е. 10 частей жидкости возвращаются в колонку, 1 часть отбирается).

б) *Задержка.* Динамической задержкой называют количество вещества, находящегося в колонке во время перегонки. Задержка должна составлять не более 10% объема любого из компонентов разделяемой смеси.

в) *Перепад давления.* При перегонке устанавливается определенная разность давлений между давлением в перегонном кубе и в головке колонки. Величина перепада зависит от размера колонки, характера насадки и скорости перегонки и определяет наименьшую величину давления, которое может установиться в перегонном кубе.

Так, если перепад давления равен 5 мм рт. ст., то при давлении в головке колонки, равном 20; 1; 0,1 и 0,001 мм рт. ст., давление в перегонном кубе будет составлять 25; 6; 5,1 и 5,001 мм рт. ст.

Ректификационная колонка должна работать так, чтобы нарушение динамического равновесия и, следовательно, градиента состава было минимальным. Поэтому необходимо соблюдать следующие правила.

1) Следует *медленно* отбирать с головки колонки получающийся в результате перегонки чистый компонент или обогащенную смесь. Флегмовое число должно быть высоким; его оптимальное значение должно быть численно равно числу теоретических тарелок колонки. Отбор дистиллята также можно проводить периодически, для этого через каждые несколько минут открывают полностью ненадолго кран (этот процесс может проводиться автоматически). В таких условиях колонка большую часть времени будет работать с полным возвратом флегмы, т. е. наибольшей эффективностью.

2) Подвод тепла к перегонному кубу следует регулировать таким образом, чтобы количество перегоняемого вещества поддерживалось постоянным, независимо от изменений температуры кипения. Для колонки с насадкой из металлической сетки (например, насадки Стедмена) максимальной эффективности отвечает оптимальное количество перегоняемого вещества.

При малых количествах перегоняемого вещества насадка смачивается не полностью, при больших — скорость пара слишком велика для достижения равновесия пар—жидкость.



Перед началом отбора дистиллята колонке дают несколько раз захлебнуться, чтобы увлажнилась насадка.

3) Следует принимать меры для предупреждения потерь тепла колонкой. Выше  $60^\circ$  потеря тепла значительна; это уменьшает количество пара, которое достигает головки колонки и вызывает захлебывание колонки. Рубашка для обогрева должна точно компенсировать потери тепла. Если колонка перегревается, то низкокипящие компоненты попадают непосредственно из перегонного куба в головку колонки. Если колонку перегреть на  $20^\circ$ , то для веществ с температурой кипения  $180^\circ$  эффективность ее с 90 тарелок снизится до 20.

4) Давление должно поддерживаться постоянным. При низких давлениях даже небольшие колебания вызывают либо захлебывание колонки, либо прекращение стекания флегмы. Поэтому для регулирования давления приходится пользоваться сложными приборами.

#### Разделение эфиров лауриновой и миристиновой кислот

Колонка для фракционной разгонки. Для разгонки используют колонку, соответствующую примерно 25 теоретическим тарелкам при разгонке смеси бензол—четырёххлористый углерод. Колонка выполнена из трубки примерно равного диаметра по всей ее длине (60 см) и наполнена насадкой типа Стедмена из конических сетчатых «чашек и блюдец» диаметром 20 мм (рис. 21). Элементы насадки нельзя нарушать. Их изготавливают штамповкой из отожженной сетки из нержавеющей стали с размерами отверстий 50 меш. Касторовое масло, применявшееся в качестве смазки при загрузке элементов насадки в колонку, ватем экстрагируют ацетоном.

Нагреватель рубашки колонки выполнен в виде двух отдельных секций, каждая из которых соединена с источником тока через трансформатор и рассчитана на нагрев до  $280^\circ$ . Аналогично подключен нагреватель воздушной бани, в которую помещают двугорлую перегонную колбу емкостью 250 мл (перегонный куб); этот нагреватель рассчитан на подогрев до  $300^\circ$ .

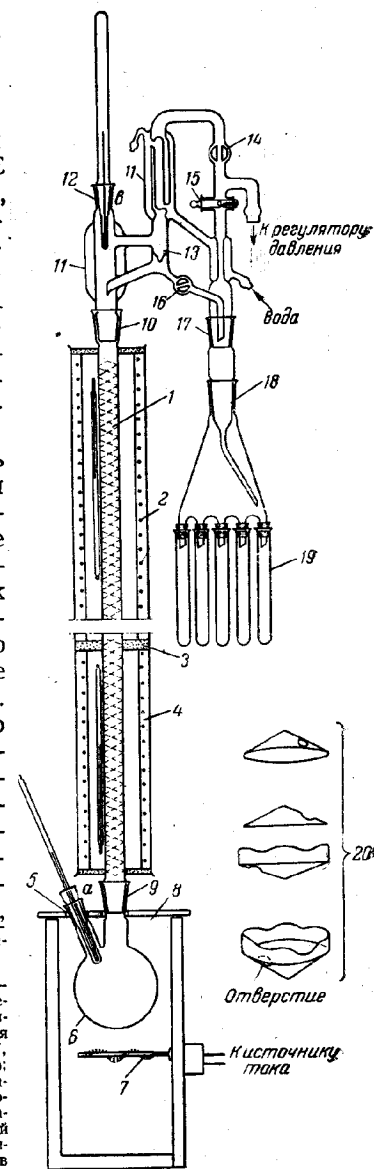
Головка колонки (см. рис. 21) является головкой полной конденсации; она снабжена полым цилиндрическим краном, при помощи которого производится периодический отбор дистиллята. Для облегчения тонкой регулировки флегмового числа в отборочном кране имеется желобок.

С помощью усовершенствованного маностата системы Коулсона—Уарна в головке колонки поддерживается требуемое по-

стоянное давление в диапазоне давлений от 10 мм рт. ст. до атмосферного. Система для регулирования давления (рис. 22) состоит из двух резервуаров 27 и 28 емкостью 5 л, соединяющихся между собой электромагнитным воздушным клапаном 26. С помощью масляного насоса, периодическое включение которого регулируется ртутным маностатом 33, через реле 35 в резервуаре 28 поддерживается приблизительно постоянное давление, наблюдаемое по манометру 23. Давление в этом резервуаре должно быть, конечно, несколько меньше (на 5 мм рт. ст.) того, которое требуется создать в головке колонки. Открыванием и закрыванием клапана 26 регулируется постоянное давление в соединенном с колонкой резервуаре 27 (манометр 22). Так как разность давления по обе стороны клапана невелика (около 5 мм рт. ст.), регулирование давления происходит легко. Большой объем резервуаров по сравнению с небольшой разницей давлений между ними гарантирует полное отсутствие колебаний давления в головке колонки. Работа клапана 26 регулируется через электронное реле 34 вторым маностатом 31.

Рис. 21. Аппарат для фракционной перегонки:

а—боковое отверстие; б—верхнее отверстие; 1—колонка с насадкой; 2—верхняя секция нагревателя рубашки колонки; 3—изоляция, разделяющая секции нагревателя; 4—нижняя секция нагревателя рубашки колонки; 5, 9, 10, 12, 17, 18—пильфы; 6—круглодонная колба (250 мл); 7—кермический треугольник с намоткой нагревательного элемента; 8—воздушная баня; 11—посеребренная вакуумная рубашка; 13—счетчик капель; 14—кран; 15—специальный трехходовой кран; 16—кран для тонкой регулировки; 19—приманка из 12 пробирок; 20—детали элементов насадки Стедмена.



баллон которого (100 мл) выдерживается при постоянной температуре\*, так что «стандартное» давление в нем остается постоянным.

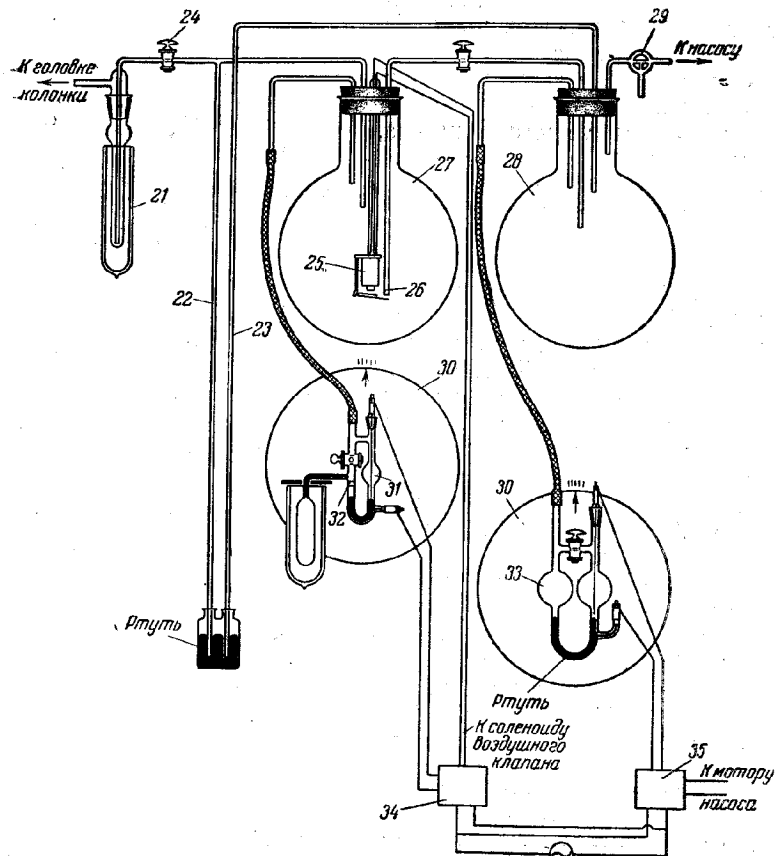


Рис. 22. Система для регулирования давления:

21—ловушка; 22 и 23—манометры; 24—двухходовой кран; 25—электромагнитный воздушный клапан; 27—1-й резервуар; 28—2-й резервуар; 29—трехходовой кран; 30—вращающиеся столики для маностатов; 31—2-й маностат; 32—поркнутый стеклянный диск; 33—1-й маностат; 34—электронное реле; 35—реле.

Изменение атмосферного давления не оказывает влияния на давление в головке колонки, так как регулирование обеспе-

\* Баллон маностата помещают в сосуд Дьюара, что на короткий срок (например, 1 день) исключает колебания температуры. Для более длительных промежутков времени сосуд Дьюара должен быть наполнен смесью льда и воды.

чивается постоянным объемом воздуха в баллоне маностата 31, находящегося при постоянной температуре. Конечно, с изменением атмосферного давления меняются показания манометра, но разница между этими давлениями (отвечающими давлению в головке колонки) остается постоянной.

Подготовка колонки к работе. Колонку устанавливают в вертикальном положении. Соединительные шлифы вверху и в низу колонки прогревают пламенем горелки, смазывают небольшим количеством специальной смазки и присоединяют к ней головку и перегонную колбу (см. рис. 21). Краны и шлифы, соединяющие головку колонки с приемниками, смазывают смазкой «апиезон М» (см. стр. 505). *Силиконовой смазкой для этой цели пользоваться нельзя.* При попадании силиконовой смазки на сетчатые элементы насадки колонки, они перестают смачиваться флегмой и эффективность колонки уменьшается.

Через боковое отверстие *a* в перегонную колбу *b* загружают 80 мл смеси эфиров (1:1), опускают капилляр или кипятильную палочку, смазывают шлиф 5 высоковакуумной силиконовой смазкой и вставляют пильзу с термометром. Для того чтобы обеспечить хороший тепловой контакт, в пильзу помещают несколько капель медицинского парафина.

Выступающие части головки обматывают ватой и пускают воду в холодильник.

Включают нагреватель 7 воздушной бани и нагреватели 2 и 4 рубашки колонки, чтобы во время эвакуации колонка подогревалась.

Система для регулирования давления. Убеждаются в том, что кран 14 и кран 24 (рис. 21 и 22) открыты. Соединяют краны 15 и кран 29 с атмосферой, и подключают ток к насосу и обом реле. Вращают маностат 33 по направлению часовой стрелки, чтобы замкнулся контакт между ртутью и вольфрамовой нитью. При этом включается насос. Маностат 31 поворачивают против часовой стрелки до тех пор, пока контакт между ртутью и вольфрамовой нитью не разомкнется; при этом открывается соединяющий резервуары воздушный клапан 26. В резервуаре 28 давление (манометр 23) уменьшается быстрее, чем в резервуаре 27 (манометр 22).

Записывают барометрическое давление. Когда манометр 23 покажет давление приблизительно на 5 мм меньше, чем должно быть в головке колонки (15 мм рт. ст.), закрывают кран маностата 33, чтобы в баллоне оставался воздух при давлении примерно 10 мм рт. ст. и поворачивают маностат 31 против часовой стрелки до тех пор, пока контакт ртути с вольфрамовой нитью не разомкнется.

В этих условиях маностат будет регулировать работу насоса

так, чтобы в резервуаре 28 поддерживалось нужное давление (10 мм рт. ст.). Если давление в резервуаре начнет расти, уровни ртути в маностате изменятся и электрическая цепь, включающая насос, замкнется. При включенном насосе давление понизится и уровни ртути вновь изменятся, электрическая цепь разомкнется и насос остановится.

Когда давление в головке колонки (и в резервуаре 27), указываемое манометром 22, снизится до требуемой величины (15 мм рт. ст.), закрывают кран второго маностата 31 и поворачивают его по часовой стрелке до тех пор, пока не возникнет контакт между ртутью и вольфрамовой нитью.

Самое незначительное увеличение давления в головке колонки приводит к разрыву контакта, в результате чего открывается воздушный клапан 26.

Если нужно изменить давление в головке колонки, открывают кран маностата 31 и либо впускают воздух в резервуар 27 через кран 15, либо откачивают нужное количество воздуха (с помощью насоса и резервуара 27). Когда манометр 22 покажет нужное давление, закрывают кран маностата и поворачивают маностат по часовой стрелке, пока снова замкнется контакт между ртутью и вольфрамовой нитью.

Установление равновесия в колонке. После того как давление в системе отрегулировано, ловушку 21 погружают в сосуд Дьюара, наполненный жидким азотом. Напряжение в нижней секции обогревателя рубашки регулируют таким образом, чтобы температура в нижней части колонки была на несколько градусов ниже температуры пара в перегонной колбе. Верхнюю секцию нагревателя рубашки колонки регулируют таким образом, чтобы в верхней части колонки установилась температура на несколько градусов ниже ожидаемой температуры кипения первой фракции ( $\sim 143^\circ$  при 15 мм рт. ст.). Увеличивают напряжение в нагревателе 7 воздушной бани, чтобы скорость кипения была достаточной для достижения захлебывания колонки по всей ее длине. Затем температуру воздушной бани уменьшают, чтобы прекратилось захлебывание и установилась скорость стекания флегмы по счетчику 13 примерно 2 мл/мин. (около 30—40 капель в минуту). Регулируя напряжение на нагревателях, поддерживают требуемую температуру в верхней и нижней частях колонки. Для установления равновесия дают колонке работать 1 час. с полным возвратом.

Составляют таблицу, в которую заносят: время, температуру паров в перегонной колбе, напряжение на нагревателе воздушной бани, температуру в верхней и нижней секции рубашки колонки и напряжение в сети нагревателей, температуру в головке колонки (в точке в), т. е. температуру кипения, скорость возврата флегмы (по счетчику 13) и давление в головке

(т. е. барометрическое давление минус показания манометра 22). Записывают также флегмовое число и физические константы отобранных фракций (см. ниже). Такой порядок записи облегчает контроль за перегонкой.

Фракционирование. После установления равновесия в колонке (см. рис. 21) поворачивают кран 16 на головке так, чтобы флегмовое число равнялось 15—20:1, и начинают отбор фракций. В период, пока температура остается постоянной, флегмовое число может быть уменьшено до 5:1. Приемники меняют: 1) при изменении температуры кипения, 2) при изменении показателя преломления собираемой фракции дистиллята (наблюдают за появлением полос оптической неоднородности, оставляемых падающими в жидкость каплями) и 3) когда объем фракции достигает 5 мл. Записывают температуру кипения каждой фракции и флегмовое число во время ее отбора.

Запись в журнале все время продолжают. Обогрев колонки и перегонной колбы регулируют так, чтобы возврат флегмы (по счетчику 13) был постоянным и поддерживалась требуемая разность температур между низом и верхом колонки (точка в).

Если работа ведется с устойчивой жидкостью, колонку на некоторое время можно оставлять без наблюдения при режиме работы с полным возвратом флегмы. Если кипение прервалось, то, прежде чем возобновить отбор дистиллята, нужно повторно создать режим захлебывания насадки и привести колонку к равновесному состоянию.

Когда отобрано примерно 50—60 мл дистиллята, аппарат выключают следующим образом. Выключают нагреватели, открывают краны маностатов, выключают насос и реле 35, закрывают краны головки 14 и 16, соединяют краны 15 и 29 с атмосферой. Вынимают ловушку 21 из сосуда Дьюара с жидким азотом.

Определяют вес фракций и температуру плавления фракции, соответствующей метилмиристату (т. кип.  $\sim 167^\circ$  при 15 мм рт. ст.). Строят кривую зависимости температур кипения

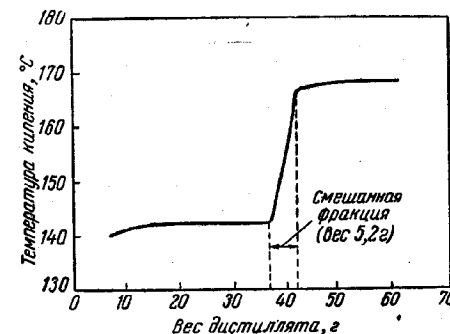


Рис. 23. Кривая перегонки смеси метиллаурата и метилмиристата (при 15 мм рт. ст.).

от общего веса дистиллята (рис. 23) и отмечают вес смешанной фракции.

Колонку охлаждают под вакуумом, затем открывают кран 14 (см. рис. 21). Колонку (и головку) моют, перегоняя растворитель (например, ацетон) в течение 15—30 мин. Установку, включая соединительные шлифы, моют и сушат.

## ЛИТЕРАТУРА

### Общая часть

Carney, Laboratory Fractional Distillation, Macmillan Co., New York, 1949.

Мортон, Лабораторная техника в органической химии, перев. с англ., Госхимиздат, 1941.

Weissberger, Technique of Organic Chemistry, Interscience Publishers, Inc., New York, 1951, vol. IV.

### Насадки

Насадка Диксона, Dixon, J. Soc. Chem. Ind. (London), 68, 88, 119. (1949).

Насадка Фенске, Fenske, Lawroski, Tongberg Ind. Eng. Chem., 30, 297 (1938).

Насадка из пержавеющей стали, Todd, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 175 (1945).

Насадка Стедмена, Bragg, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 11, 283 (1939).

### Регулировка давления

Coulson, Warne, J. Sci. Instrum., 21, 122 (1944).

Hershberg, Huntress, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 5, 344 (1933).

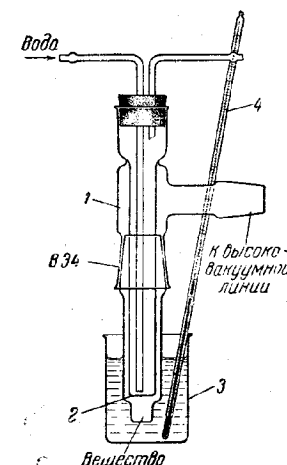
## Глава 9

# ВОЗГОНКА В ВАКУУМЕ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПЕРЕГОНКА НЕБОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

## Введение

Многие органические соединения обладают значительным давлением паров при температурах ниже их температур плавления и поэтому могут возгоняться (сублимироваться), т. е. при нагревании переходить в парообразное состояние (минуя жидкое) и оседать на холодной поверхности приемника в виде твердого вещества. Для понижения температуры возгонки операцию проводят при уменьшенном давлении.

Очистка веществ возгонкой эффективна в тех случаях, когда загрязнения обладают иной летучестью. Этот метод особенно полезен для очистки веществ, которые образуют сольваты или распыляются на воздухе.



## МИКРОСУБЛИМАЦИЯ

Определяют температуру плавления (стр. 484) твердого вещества. На дно наружной пробирки прибора для возгонки с «охлаждающим пальцем» (рис. 24) помещают около 50 мг, или меньше, твердого вещества. Слегка смазывают шлифы в продольном направлении смазкой апиэзон М, собирают прибор, присоединяют к насосу (стр. 503) и осторожно эвакуируют\*. Через «охлаждающий палец» прибора пропускают воду.

Рис. 24. Прибор для сублимации с «охлаждающим пальцем»:

1—прибор из двух секций на шлифе; 2—«охлаждающий палец»; 3—масляная баня; 4—термометр на 360°.

\* В холодное время года, прежде чем повернуть краны вакуумной системы, для размягчения смазки слегка прогревают их теплым воздухом. Во избежание вытекания смазки нагревать сильно нельзя.

Весь прибор помещают в масляную баню и медленно повышают температуру до тех пор, пока вещество не начнет заметно возгоняться, или до температуры приблизительно на  $30^\circ$  ниже температуры плавления наиболее низко плавящегося компонента. Температуру не следует поднимать слишком быстро, чтобы вещество не разбрызгивалось. Во время возгонки следят за давлением (см. стр. 504) внутри прибора и за температурой масляной бани.

Когда возгонка прекращается (обычно остается какой-то остаток), баню удаляют и дают прибору остыть. Затем осторожно выравнивают давление. «Охлаждающий палец» вынимают и сублимат осторожно с помощью микрошпателя переносят на чистое часовое стекло. Определяют температуру плавления сублимата. Моют прибор и возгонку повторяют до тех пор, пока не будет получено вещество с постоянной температурой плавления. Полученное чистое вещество помещают в две чистые и сухие пробирки, закрывают их пробками или запаивают и снабжают этикетками (полученные возгонкой вещества можно перед анализом дополнительно не сушить).

Затем прибор моют и сушат.

#### ПРЕПАРАТИВНАЯ СУБЛИМАЦИЯ

Определяют температуру плавления твердого вещества. Сворачивают трубку из фильтра диаметром 15 см и вставляют в горло чистой реторты для перегонки в высоком вакууме (емкость шара реторты 75 мл). Через эту трубку на дно реторты загружают навеску (около 5 г) испытуемого измельченного вещества. Постукиванием по трубке стряхивают вещество и вынимают бумажную трубку, слегка смазывают шлиф, смазкой апиезон М, соединяют реторту с приемником и присоединяют ее к вакуумной линии (рис. 25). Осторожно эвакуируют систему, избегая распыления вещества, и с помощью электрической печи медленно поднимают температуру до тех пор, пока не начнется сублимация. При разрежении  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  мм рт. ст. возгонка происходит примерно в интервале температур  $50$ — $150^\circ$  (надо следить за тем, чтобы вещество не расплавилось). Записывают температуру возгонки и давление, при котором ведут процесс.

Когда возгонка прекращается, реторте дают остыть, осторожно выравнивают давление и разъединяют реторту и приемник. Смазку со шлифов смывают ватой, слегка смоченной бензолом. Длинным шпателем удаляют из горла реторты сублимат. Определяют его температуру плавления и выход и переносят в баночку с этикеткой.

Реторту и приемник моют и сушат.

#### ФРАКЦИОННАЯ СУБЛИМАЦИЯ

Смесь твердых веществ (например, фталимида и фталевого ангидрида) помещают в реторту так, как это было описано выше; реторту наполняют не более чем на одну треть. Реторту соединяют с вакуумной линией (см. рис. 25) и ведут нагревание так, чтобы возгонка происходила медленно. Записывают температуру и давление, при котором ведется процесс.

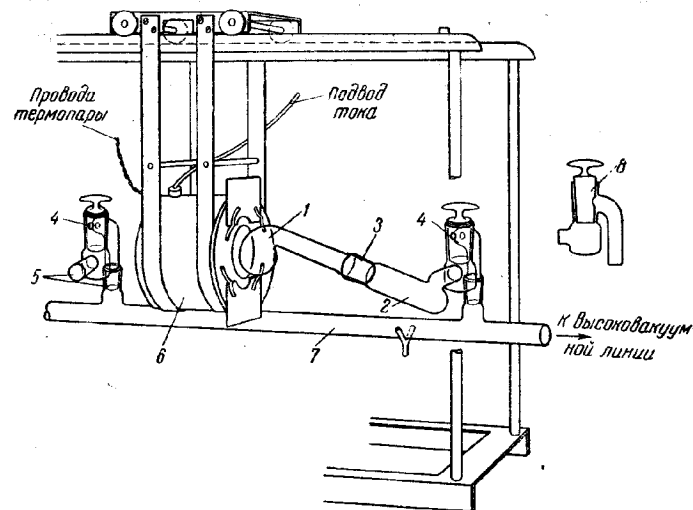


Рис. 25. Схема установки для возгонки в вакууме:

1—реторта (75 мл); 2—приемник; 3—шлиф В 29; 4—вакуумные краны; 5—шлиф В24; 6—электронагреватель; 7—вакуумная линия (диаметр 3,3 см); 8—детальное изображение вакуумного крана.

К концу опыта на горле реторты появляются зоны скопления сублимата. Длинным шпателем осторожно удаляют вещество из каждой зоны, определяют выход и температуру плавления. Если требуется, каждую фракцию в отдельности повторно сублимируют. Полученные вещества помещают в пробирки, снабженные этикетками.

#### МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПЕРЕГОНКА НЕБОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Если твердые органические вещества или их смеси не возгоняются при большом разрежении даже при температурах, близких к их температурам плавления, то (при условии, что вещества являются устойчивыми) процесс удастся осуществить,

поднимая температуру выше температуры плавления. При этом жидкость подвергается молекулярной перегонке (см. стр. 500). Жидкость остается неподвижной, а дистиллят медленно собирается в виде твердого вещества на конденсирующих поверхностях аппарата.

#### ЛИТЕРАТУРА

Мортон Э. А. Лабораторная техника в органической химии. Перев. с англ., Госхимиздат, 1941.  
Weissberger. Technique of Organic Chemistry, Interscience Publishers, Inc., New York, 1951, vol. IV, ch. 7.

#### Глава 10

### ОКОНЧАТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ, ПРЕДШЕСТВУЮЩАЯ ИХ АНАЛИЗУ

#### Введение

Прежде чем анализировать органические вещества и определять их физические константы их следует подвергнуть самой тщательной очистке. Наиболее вероятными загрязнениями в индивидуальном соединении являются атмосферная пыль, волокна фильтровальной бумаги, кусочки стекла и окклюдированные растворитель и влага. Обычно следы этих примесей легко могут быть удалены тщательной кристаллизацией и последующей сушкой. В некоторых случаях предпочтительнее сублимация (гл. 9) или перегонка (гл. 11).

Для проведения элементарного микроанализа требуются следующие количества вещества (мг):

Определение С и Н . . . . .	3—4 (полумикро 10—12)
Определение N и O . . . . .	3—8
Определение S, галогенов, $\text{OCH}_3$ и $\text{NCH}_3$ . . . . .	3—10
Молекулярный вес по Рау . . . . .	1 (полумикро 5)
Титрование . . . . .	1—10
Ультрафиолетовая или инфра- красная спектроскопия . . . . .	1—200

Общий порядок очистки вещества заключается в том, что перекристаллизовывают 500 мг (если возможно) твердого вещества до получения пробы с постоянной температурой плавления. Если вещество не обладает определенной температурой плавления, то в качестве критерия чистоты выбирают какое-либо другое свойство — поглощение света или оптическое вращение. Затем вещество еще раз перекристаллизовывают, принимая специальные предосторожности для полного удаления волокон фильтровальной бумаги и др. Образец чистого твердого вещества помещают в чистую пробирку и сушат. Проверяют температуру плавления высушенного вещества, снабжают пробирку этикеткой и закрывают или запаивают.

### Определение температуры плавления

Температура плавления и резкость плавления широко используются в качестве критерия чистоты твердых органических веществ. Следы примесей, кроме неорганических солей, обычно понижают температуру плавления (правило фаз). Определение температуры плавления смешанной пробы также служит хорошим и надежным методом установления чистоты органических соединений. Очень важно, чтобы все три капилляра находились одновременно в приборе (известное вещество, неизвестное и их смесь).

Калибруют термометр по стандартному термометру. Для этого помещают оба термометра рядом в баню с механически перемешиваемым медицинским парафином. Температуру повышают на 2—3° в минуту и через каждые 5° записывают показания обоих термометров. Составляют таблицу наблюдений и вычерчивают кривую поправок.

Для определения температуры плавления <300° капилляр, содержащий 0,5 мг твердого вещества, и термометр помещают в круглодонную колбу, в которую налит медицинский парафин (рис. 26). Пламя микрогорелки регулируют с помощью винтового зажима, одетого на подводящую газ резиновую трубку. Вначале дают температуре подниматься со скоростью 10—20° в минуту. Когда температура будет на 30° ниже ожидаемой температуры плавления, скорость уменьшают до 2—3° в минуту. Пользуясь лупой, отмечают температуру плавления или начало и конец плавления, а также происходит ли при дальнейшем

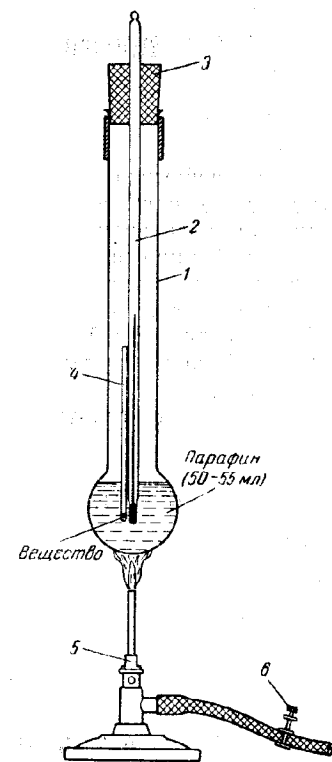


Рис. 26. Прибор для определения температуры плавления:

1—колба с удлиненным горлом (емкость 80 мл, диаметр горла 2,8 см); 2—термометр на 360° (калиброванный); 3—пробка, прорезанная так, чтобы была видна шкала термометра и чтобы был выход для воздуха; 4—капилляр; 5—микрогорелка; 6—винтовой зажим.

нагревании разложение, выделение газа, затвердевание и сублимация.

Для приготовления капилляров чистую, сухую пробирку размягчают в пламени бузеновской горелки и вытягивают в тонкостенный капилляр. Отрезают капилляры длиной 12 см, с помощью микрогорелки запаивают их концы и хранят в чистой банке. Перед употреблением разрезают капилляр пополам с помощью острого края кусочка керамической плитки.

Для измельчения кристаллов и удаления следов растворителя вещество растирают микрошпателем на пористой пластинке. В капилляр помещают около 0,5 мг вещества и уплотняют его (иногда для этого требуется постучать по капилляру палочкой). Капилляр прикладывают к термометру (покрыт пленкой жидкого парафина) так, чтобы шарик термометра был на одном уровне с заключенным в капилляре веществом. Капилляр длиной не менее 5 см будет вследствие капиллярности плотно прилегать к термометру. Затем погружают термометр в колбу емкостью 80 мл, в которую наливают 50—55 мл парафина. В этих условиях капилляр не отделяется от термометра даже при 300°.

Очень важно правильно отрегулировать расстояние между горелкой и колбой и поддерживать требуемый уровень парафина.

Для определения температур плавления в интервале 300—550° пользуются электрическим аппаратом, который снабжен ртутным термометром, наполненным азотом. Не рекомендуется слишком быстро повышать температуру во избежание перегревов.

Для определения температуры плавления единичных кристаллов пользуются прибором Кюфлера, представляющим собой блок с электрообогревом, который помещен на столике микроскопа (рис. 27). На чистое специальное предметное стекло, закрепленное в подвижном держателе и установленное над центральным отверстием блока с электрообогревом, помещают один кристалл. Поверх кристалла кладут покровное стекло и ставят на место стеклянный мостик и круглую стеклянную крышку нагревательного блока. Включают лампу и нагреватель, фокусируют микроскоп на кристалле и регулируют реостат так, чтобы близ температуры плавления вещества температура поднималась не более чем на 1—2° в минуту. Наблюдают за температурой плавления. Специальный термометр показывает исправленную температуру.

Пинцетом удаляют круглую стеклянную крышку, стеклянный мостик и держатель с предметным стеклом, для быстрого охлаждения покрывают блок толстым алюминиевым шаблоном. Затем моют предметное стекло.

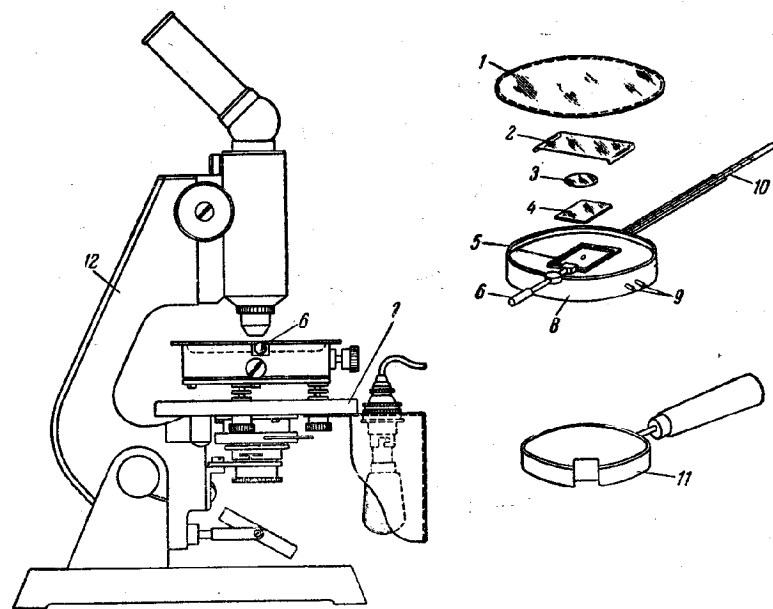


Рис. 27. Прибор Коплера для определения температуры плавления:

1—стеклянная крышка с притертыми краями; 2—стеклянный мостик; 3—тонкое покровное стекло; 4—специальное предметное стекло; 5—съемный передвижной держатель покровного стекла; 6—рукоятка для регулировки положения держателя; 7—столик микроскопа; 8—нагревательный блок с отверстием в центре; 9—подключение реостата; 10—калиброванный термометр; 11—алюминиевый шаблон для охлаждения нагревательного блока; 12—микроскоп.

#### ОЧИСТКА МЕТОДОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДО ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ С ПОСТОЯННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ПЛАВЛЕНИЯ

Обычно при кристаллизации в первую очередь должно выделяться основное вещество, а примеси должны оставаться в маточном растворе. Если, однако, вещество загрязнено трудно-растворимыми примесями, то при каждой кристаллизации первую небольшую порцию кристаллов нужно отбросить.

Помещают 1—2 мг испытуемого вещества в маленькие пробирки (7,5×1 см) и подбирают растворитель или смесь растворителей, из которых вещество хорошо кристаллизуется; делают записи. Затем, применяя выбранный растворитель, кристаллизуют 0,5 г вещества до постоянной температуры плавления, используя пробирки (12,5×1,5 см) или маленькие конические колбочки. Окрашенные вещества сначала обрабатывают животным

углем (см. ниже). Если и после этого нет уверенности в отсутствии примесей, то еще раз кристаллизуют вещество из другого растворителя и проверяют температуру плавления.

Обесцвечивание животным углем. В воронку Хирша помещают кружок фильтровальной бумаги и покрывают ее слоем кизельгура (кислотной промывки) в 2—3 мм толщиной (или слоем специального фильтрующего мелкозернистого материала), а затем слоем угля (рис. 28).

Например, для фильтрования 20 мл раствора пользуются воронкой с пористой пластинкой диаметром 2—3 см и слоем угля высотой в 1 см. Фильтрующий слой уплотняют отсасыванием и промывают горячим растворителем. Затем меняют приемник и фильтруют горячий испытуемый окрашенный раствор. В конце фильтрации промывают фильтрующий слой 2—3 мл горячего растворителя. Такой способ обесцвечивания эффективен при минимальных потерях вещества.

#### Окончательная кристаллизация вещества

Приспособления для кристаллизации и фильтрования (пробирки или маленькие конические колбы, маленькие стеклянные воронки или воронки с пористой стеклянной фильтровальной пластинкой) моют под краном ершом, горячей хромовой смесью и дистиллированной водой. Чистые приборы сушат в чистом сушильном шкафу или ополаскивают перегнанным спиртом и затем перегнанным сухим эфиром.

Горячий раствор вещества фильтруют через складчатый фильтр, помещенный в стеклянную воронку, которую, если требуется, предварительно подогревают. Можно также фильтровать раствор через стеклянный пористый фильтр, применяя отсасывание. На рис. 29 изображены стеклянные пористые фильтры для горячего фильтрования и для фильтрования с охлаждением. Фильтрат собирают либо прямо в чистую пробирку, либо

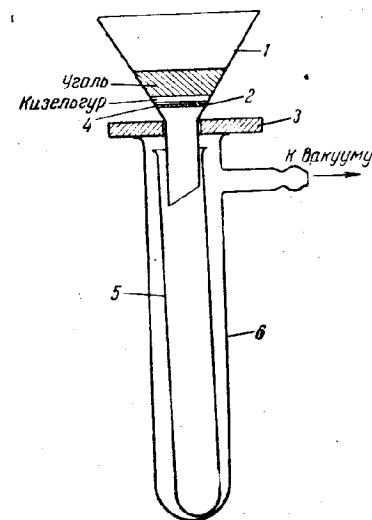


Рис. 28. Прибор для фильтрования через уголь:

1—воронка Хирша, 6 см; 2—пористая пластинка диаметром 2 см; 3—резинное кольцо; 4—кружок из фильтровальной бумаги; 5—внутренняя пробирка 12,5×1,5 см; 6—наружная пробирка 13,5×2,5 см.



переносят его в маленькую коническую колбу. Сосуд закрывают пробкой, прикрытой целлофаном (целлофан загибают таким образом, чтобы не дать пыли осесть на края сосуда) и охлаждают ледяной водой, чтобы вызвать быстрое образование мелких кристаллов. Массу кристаллов в сосуде перемешивают чистым

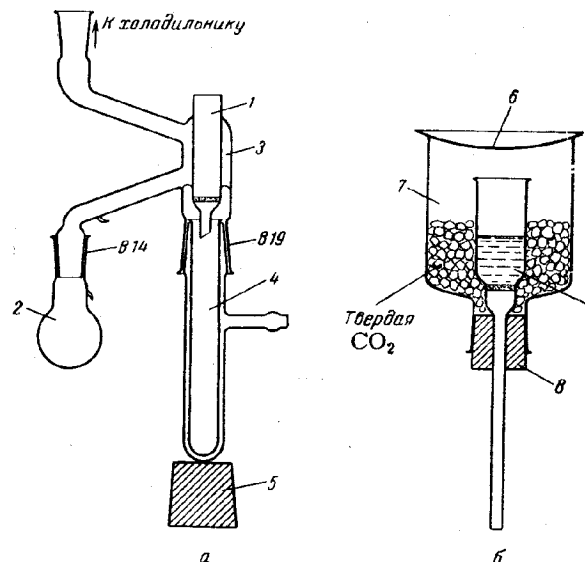


Рис. 29. Стекланные пористые фильтры с рубашкой для горячего (а) и холодного (б) фильтрования:

1 — воронка с впаиваемым пористым стекленным диском (пористость 1—2); 2 — колба (10 мл), нагреваемая горелкой; 3 — паровая рубашка; 4 — внутренняя пробирка (12,5 x 1,5 см), опирающаяся на края шлифа наружной пробирки; 5 — подставка из пробки; 6 — часовое стекло для предохранения от влаги; 7 — охлаждающая рубашка (можно использовать реактивную склянку, у которой отрезано дно); 8 — резиновая пробка.

шпателем и, слегка встряхивая, переносят вместе с маточным раствором на воронку для отсасывания. Маленькие количества кристаллов и маточного раствора лучше переносить на микрофильтр липеткой с более широким концом, чем у пипетки для жидкостей (см. рис. 33, стр. 493). Отсасывание прекращают всякий раз, когда уровень жидкости достигает слоя кристаллов, чтобы маточный раствор, смачивающий кристаллы, не испарялся досуха. Колбу ополаскивают небольшим количеством холодного растворителя или смесью растворителей, и выливают эту промывную жидкость также на фильтр. Кристаллы на фильтре промывают еще раз чистым холодным растворителем. Если для перекристаллизации применяли высококипящий растворитель,

то кристаллы затем промывают каким-либо смешивающимся с ним легкокипящим растворителем, в котором вещество заметно не растворяется.

Накрывают воронку часовым стеклом, чтобы не запылились кристаллы, и сушат их 15—30 сек просасыванием воздуха. В таком виде кристаллы сушат еще несколько минут на воздухе или же помещают воронку в эксикатор. Затем проверяют температуру плавления очищенного вещества.

### Сушка и хранение очищенного вещества

Для удаления следов растворителя, удерживаемого кристаллами, процесс очистки твердого вещества заканчивают сушкой.

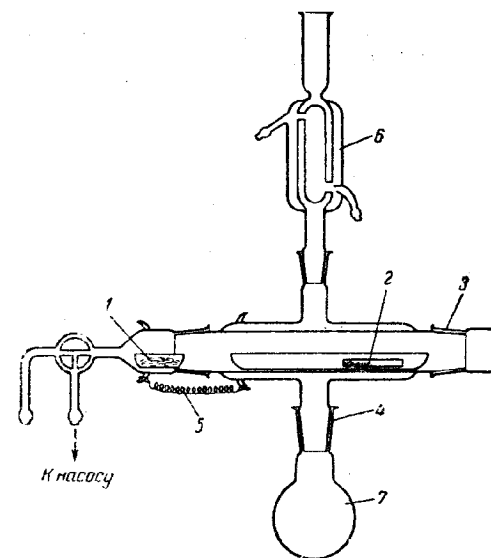


Рис. 30. Сушильный пистолет:

1 — лодочка с пятиокисью фосфора; 2 — лодочка с пробой; 3 — шлиф В34; 4 — шлиф В24; 5 — пружина; 6 — холодильник; 7 — колба (50 мл).

Тщательно моют и высушивают 2 пробирки (5 x 1 см) и с помощью микрошпателя переносят в них очищенное вещество. При этом нельзя скоблить шпателем фильтровальную бумагу или пористый стекленный фильтр. Если вещества очень мало, то вынимают фильтр пинцетом из воронки и встряхивают кристаллы внутрь пробирки, чтобы не захватить волокна бумаги.

Пробирки с веществом помещают в сушильный пистолет, соединенный с насосом (рис. 30), и сушат в течение 1 часа. Температура обогревающей жидкости должна быть по крайней мере на  $30^\circ$  ниже температуры плавления вещества. Обычно в колбе кипятят воду (т. кип.  $100^\circ$ ) или ацетон (т. кип.  $56^\circ$ ). В холодную часть прибора, соединенную с вакуумом, помещают лодочку со свежим фосфорным ангидридом; пробирки с веществом помещают так, чтобы открытым концом они были направлены в противоположную сторону.

По другому способу (рис. 31) пробирки с образцами закрепляют в спиральных проволоочных держателях, которые вмонтированы в вакуумную реторту, и сушат вещество 1—2 часа при разрежении  $10^{-4}$  мм рт. ст. или меньше. Иногда при

такой сушке применяют слабое нагревание (до  $50^\circ$ , электрическая печь), но обычно нагревание не требуется, так как оно может вызвать сублимацию.

Вещества, чувствительные к нагреву, сушат в вакуум-эксикаторе (в течение ночи) над серной кислотой или фосфорным ангидридом. Летучие вещества сушат в маленьком эксикаторе над осушителем при атмосферном давлении.

При выравнивании давления в эвакуированном пистолете или эксикаторе перед носиком крана держат кусочек фильтровальной бумаги, чтобы предотвратить слишком быстрый впуск воздуха.

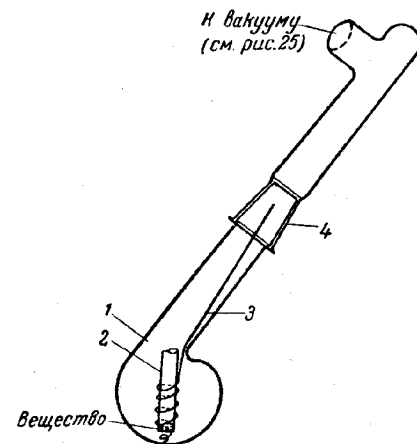


Рис. 31. Осушка твердых тел в высоком вакууме:

1—реторта; 2—пробирка с пробой; 3—медная проволока (калибр 18); 4—шпиль В24.

После сушки сразу определяют температуру плавления, чтобы быть уверенным в том, что не произошли никакие химические изменения, — например, потеря соляной кислоты хлоргидратами, растворителя — сольватами, декарбоксилирование кислот и т. д.

Пробирки закрывают пробками, покрытыми целлофаном (или запаивают), и наклеивают этикетки. Один образец оставляют как эталон, а второй используют для анализа.

Превосходным нововведением является применение маленьких пробирок с полиэтиленовыми пробками.

## Глава 11

### ОКОНЧАТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА ЖИДКОСТЕЙ, ПРЕДШЕСТВУЮЩАЯ ИХ АНАЛИЗУ, И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПЕРЕГОНКА НЕБОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ ЖИДКИХ ВЕЩЕСТВ

#### Введение

Наиболее вероятными примесями индивидуальных жидких органических соединений являются: растворенная влага (из стеклянной посуды), растворители и смазка, применяемая для кранов. С помощью тщательной фракционной разгонки можно очистить жидкость, чтобы она соответствовала квалификации ч. д. а. Аппаратура должна быть сконструирована так, чтобы дистиллят не соприкасался с резиной и смазанная так, чтобы жидкость подвергают фракционной перегонке, если надо при пониженном давлении, в чистой сухой аппаратуре до тех пор, пока температура кипения и показатель преломления основной фракции не станут постоянными. Образцы очищенной жидкости помещают в сухие, чистые ампулы и запаивают.

#### Определение показателя преломления

Обычно показатель преломления жидкостей является более надежным критерием их чистоты, чем температура кипения. При помощи применяемого обычно рефрактометра Аббе (рис. 32) можно определять показатель преломления (с точностью до четвертого знака) как при дневном свете, так и при искусственном освещении по отношению к линии D натрия, т. е.  $n_D^t$ , где  $t$  — температура жидкости,  $^\circ\text{C}$ . Повышение температуры на  $1^\circ$  вызывает уменьшение показателя преломления приблизительно на 0,0004.

При определении показателя преломления жидких органических соединений следует осторожно обращаться с рефрактометром, так как он является дорогим точным прибором. Если требуется проводить определения при температурах, отличающихся от комнатной, то из циркуляционного термостата через

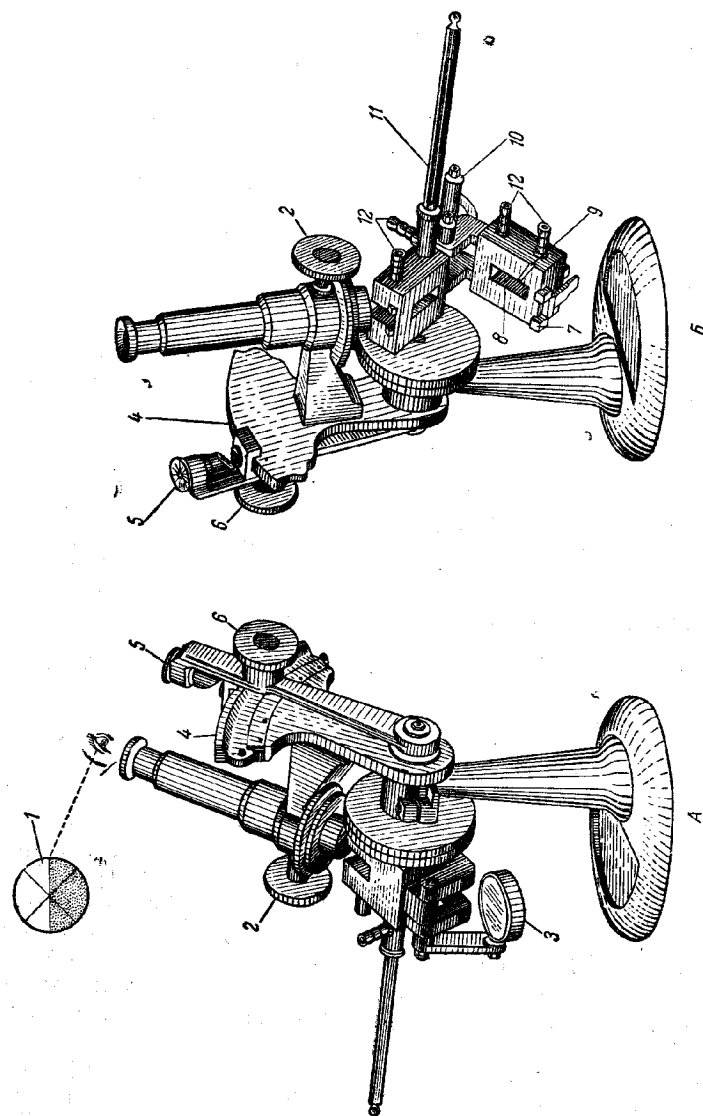


Рис. 32. Рефрактометр Аббе.

А—общий вид; Б—то же, с открытым блоком призм; 1—поле зрения при настроенном приборе; 2—настройка компенсатора; 3—зеркало; 4—шкала; 5—окуляр для рассматривания шкалы; 6—установочный винт; 7—защелка; 8—поверхность нижней призмы; 9—призма; 10—рукоятка зеркала; 11—термометр в окуляре; 12—отвод для присоединения к термостату.

блок призмы в течение 15 мин. пропускают воду (см. рис. 89, стр. 603).

Чтобы нанести пленку жидкости на поверхности двух соприкасающихся призм, не касаясь и не царапая их, поступают следующим образом. Открывают блок призмы (см. рис. 32) и на поверхность нижней призмы 8 пипеткой (рис. 33) наносят каплю жидкости. Блок призмы закрывают и быстро наклоняют прибор так, чтобы жидкость из призмы не вытекла, либо слегка открывают блок призмы и через имеющийся сбоку паз 9 вносят пипеткой каплю жидкости и опять закрывают блок призмы.

Положение зеркала регулируют так, чтобы освещение было хорошим, и поворачивают главный установочный винт 6 до тех пор, пока часть поля зрения не станет темной. Компенсатор 2 поворачивают до тех пор, пока граница темного поля не станет резкой; и затем поворачивают главный установочный винт 6, пока эта граница не совпадет с пересечением нитей в окуляре. Замечают показание шкалы 4. Для проверки проводят еще несколько отсчетов, для чего смещают точку пересечения нитей вниз и вверх. Отмечают температуру в блоке призм.

Поверхность обеих призм протирают ватой, смоченной летучим растворителем, и затем вытирают ватой насухо. Избегают попадания жидкости на шарнир блока призмы.

### Микроопределение температуры кипения

Это быстрый метод определения, точность которого достигает  $\pm 10^\circ$ .

Один конец капилляра для определения температуры плавления вытягивают на маленьком пламени микрогорелки в тонкий капилляр, и последний отрезают на расстоянии 5—10 мм от основной части капиллярной трубки (рис. 34). Конец капил-

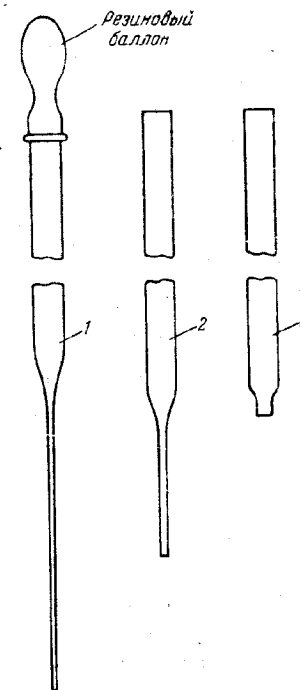


Рис. 33. Пипетки (длина стеклянной трубки до капилляра 130 мм, диаметр 8 мм):

1—пипетка для жидкостей (длина кончика 60 мм, диаметр 1 мм); 2—пипетка для жидкостей (длина кончика 40 мм, диаметр 1,6 мм); 3—пипетка для растворов и кристаллических веществ (диаметр кончика 3—4 мм).

ляра на короткое время погружают в жидкость и затем запаивают в пламени микрорелки (воспламенение жидкости во время этой операции не имеет значения). Капилляр помещают рядом с термометром, опускают в колбу с парафином и мед-

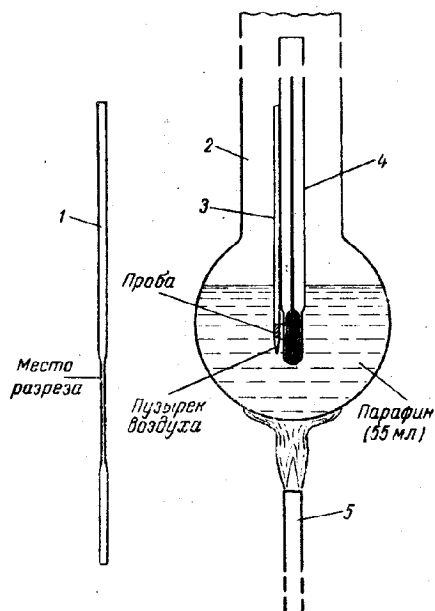


Рис. 34. Прибор для микроопределения температуры кипения:

1—оттянутый капилляр; 2—колба; 3—капилляр, удерживаемый парафином у стенок термометра; 4—термометр; 5—микрорелка.

ленно нагревают. При достижении температуры кипения мениск жидкости в капилляре исчезает. Отмечают эту температуру, а также разложение, если оно имеет место.

#### ОЧИСТКА ЖИДКОСТИ (т. кип. $<300^\circ$ ) МЕТОДОМ ФРАКЦИОННОЙ ПЕРЕГОНКИ

Фракционную перегонку жидкости (2—5 мл) проводят в маленькой колбе (5 или 15 мл), снабженной приемником из нескольких пробирок (рис. 35). Перегонку ведут либо при атмосферном давлении (если жидкость устойчива и кипит при тем-

пературе  $<150\text{--}200^\circ$ ), либо при регулируемом пониженном давлении.

Аппарат для фракционной перегонки тщательно моют и сушат (см. стр. 487). Наполняют колбу испытуемой жидкостью на  $\frac{1}{3}$  объема и, чтобы кипение вне зависимости от давления происходило спокойно, бросают 2—3 пористых кипяtilьных камешка и кипяtilьную палочку (деревянную круглую, длиной 15 мм), или трубку (рис. 36).

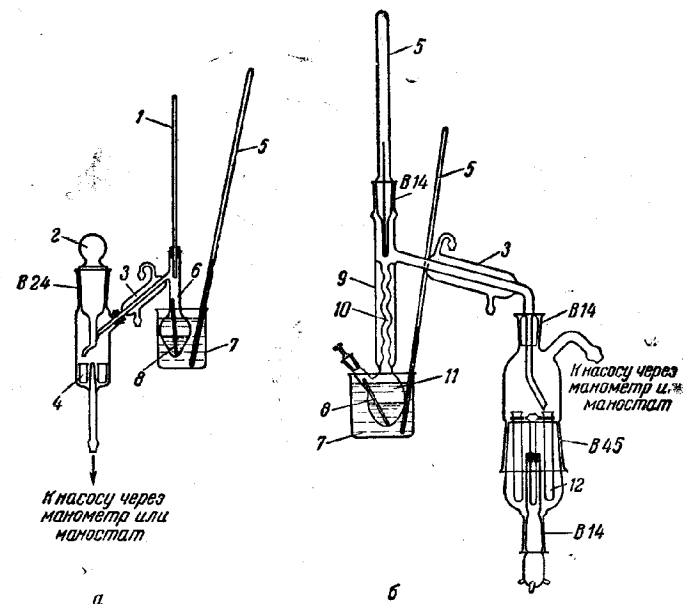


Рис. 35. Различные аппараты (а и б) для микроперегонки:

1—микротермометр; 2—головка для поворачивания отборки; 3—холодильник; 4—приемник (2 пробирки  $2 \times 1,2$  см); 5—термометр; 6—перегонная колба (5 мл); 7—масляная баня; 8—капилляр для равномерного кипения; 9—вакуумная рубашка; 10—колонка Вигре; 11—перегонная колба (15 мл); 12—вращающийся приемник из 6 пробирок ( $7,5 \times 1,2$  см).

Аппарат собирают и, если нужно, соединяют с насосом (водоструйным или масляным) через манометр и маностат.

Регулирование давления в пределах от 1 до 760 мм рт. ст. осуществляют с помощью представленного на рис. 37 простого маностата (картезианский маностат).

Как только манометр покажет, что давление упало, до требуемой величины, кран маностата открывают. Оставшийся

в поплавке при этом давлении воздух при любом изменении давления в присоединенной системе вызывает перемещение поплавка, который либо открывает, либо закрывает отверстие, соединяющее всю систему с насосом.

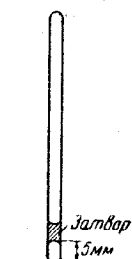


Рис. 36. Стеклоплавильная трубка для предотвращения толчков при кипении. Для колбы емкостью 250 мл используются трубками длиной 80 мм и диаметром 4 мм.

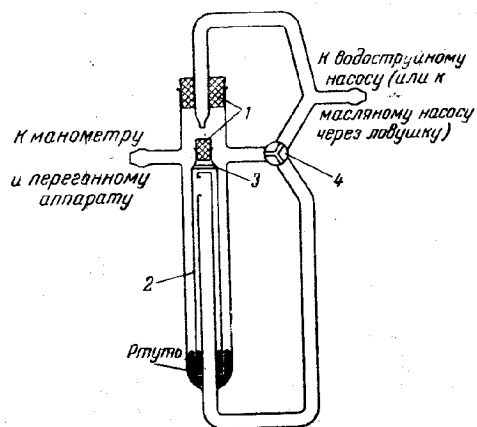


Рис. 37. Маностат:  
1—резиновые пробки; 2—поплавок; 3—пробковый диск; 4—кран.

Наиболее простыми являются вертикальные манометры. С их помощью можно измерять давление в интервале от 5 до 760 мм рт. ст.

Весьма компактным является манометр, показанный на рис. 38,а. Он измеряет давления в области 1—100 мм рт. ст. и имеет ряд преимуществ по сравнению с закрытым U-образным манометром; его легче мыть и наполнять, он не повреждается при внезапном впуске воздуха. Для измерения давления в интервале 1— $10^{-2}$  мм рт. ст. пользуются разновидностью манометра Мак-Леода, например «вакустатом» Эдвардса (рис. 38,б). Обычно манометр сохраняют в горизонтальном положении — воздух эвакуирован, кран закрыт. При измерении давления в системе открывают кран, ждут 30 сек. и поворачивают прибор вертикально в положение «для отсчета» (см. рис. 38,б). По шкале определяют давление (мм рт. ст.). Прибор опятъ переводят в горизонтальное положение и закрывают кран.

Перегонную колбу помещают в масляную баню, нагретую на 10—30° выше температуры кипения перегоняемой жидкости, чтобы перегонка шла медленно и с постоянной скоростью. Несколько первых и последних капель дистиллята отбрасывают

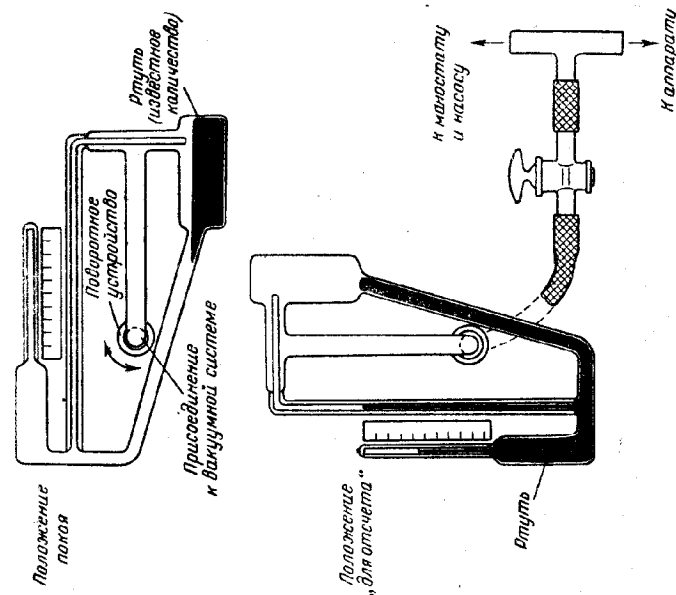
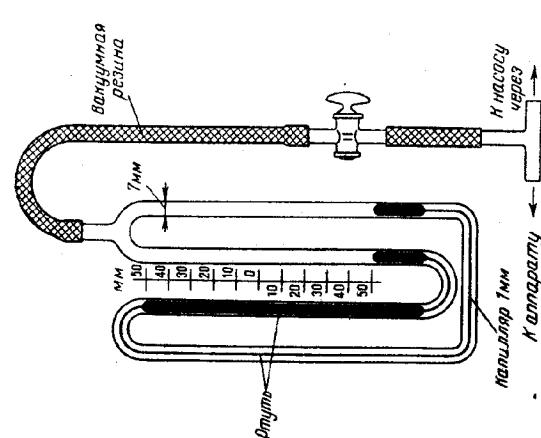


Рис. 38:  
а — манометр для измерения давлений в пределах 1—100 мм рт. ст. б — «вакустат» для измерения давлений в пределах  $10^{-2}$ —1 мм рт. ст.



и собирают 3—4 промежуточные фракции. Записывают их температуру кипения и соответствующие давления и затем определяют показатель преломления ( $n_D^t$ ). После фракционной перегонки при уменьшенном давлении в систему, предварительно открыв кран маностата, осторожно впускают (сухой) воздух. Следят за тем, чтобы полученные фракции излишне не соприкасались с воздухом. Прибор моют и сушат. Фракции с близкими температурами кипения или близкими показателями преломления объединяют с помощью чистой пипетки (см. рис. 33) (разница в величинах показателя преломления на единицу или более в третьем знаке имеет значение). Разгонку основной фракции повторяют до тех пор, пока полученные образцы не будут иметь постоянную температуру кипения и показатель преломления. Образцы чистых жидкостей запаивают в ампулы.

#### Запайвание ампул с образцами жидкостей

Чистую, сухую стеклянную трубку с внутренним диаметром 3—4 мм и длиной 10 см запаивают с одного конца; при запай-

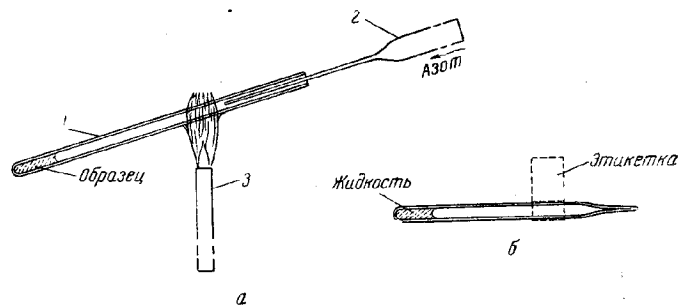


Рис. 39. Стеклянная ампула для жидких образцов:

а—запайвание ампулы в токе азота; б—запаянная ампула; 1—трубка длиной 10 см (во время оттягивания края трубки держат между пальцами); 2—закрепленная трубка; 3—микрогорелка.

вании дуть в трубку нельзя. Трубки дают остыть и с помощью чистой, сухой капиллярной пипетки вносят в нее 10—50 мг очищенной жидкости. С помощью нескольких оборотов ручной центрифуги (рис. 40) вещество заставляют стечь на дно и затем трубку запаивают, вытягивая в пламени микрогорелки от-

крытый ее конец в прочный капилляр (рис. 39,б). На ампулу наклеивают этикетку.

Метод запаивания ампул в токе азота показан на рис. 39,а. Сначала вытесняют воздух из ампулы током сухого чистого

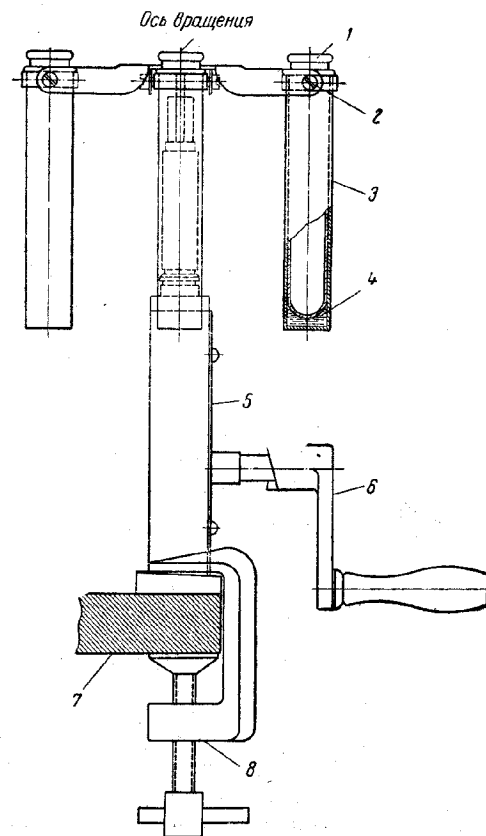


Рис. 40. Ручная центрифуга:

1—градуированная стеклянная пробирка; 2—стержень; 3—металлическая гильза; 4—пространство, заполняемое водой в качестве амортизатора; 5—коробка передач; 6—съемная рукоятка; 7—стол, к которому прикрепляют центрифугу; 8—винтовое крепление.

азота (см. рис. 70, стр. 563). Затем, как показано на рисунке, размягчают стекло в маленьком горячем пламени, дают стеклу опасть и запаивают ампулу, вытягивая нижнюю часть трубки.

### НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О МИКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПЕРЕГОНКЕ НЕБОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ ВЕЩЕСТВ

Маленькие количества высококипящих органических жидкостей, а также сиропообразных и стеклообразных веществ могут быть подвергнуты молекулярной перегонке в высоком вакууме<sup>1</sup>.

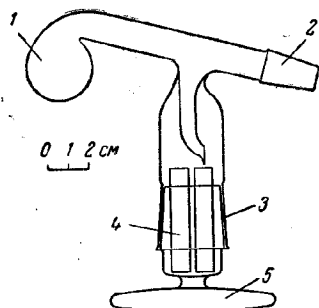


Рис. 41. Реторта с приемниками для молекулярной перегонки высококипящих масел:

1—шар реторты (15 мл); 2—конус шлифта В14; 3—шлиф В29; 4—приемник из 4 пробирок (5×1,2 см); 5—рукоятка для поворота приемника.

Прибор для такой перегонки состоит из реторты (15 мл) с боковым отводом и приемника из четырех пробирок для сбора фракций (рис. 41).

При достаточно низком давлении ( $10^{-5}$ — $10^{-8}$  мм), не слишком высокой температуре ( $50$ — $300^\circ$ ) средняя длина свободного пробега молекул, которые отрываются от поверхности жидкости, должна быть больше, чем расстояние от поверхности жидкости до «холодной» поверхности приемника (т. е. горла реторты). Жидкость остается неподвижной, и дистиллят медленно собирается в горле реторты. Благодаря близости горла реторты к электрической печке оно бывает настолько теплым, что даже вязкие дистилляты медленно стекают в приемники.

Вязкие соединения лучше загружать в реторту в виде растворов в летучих растворителях через воронку с длинным конусом. Раствор помещают в реторту и растворитель удаляют отгонкой в вакууме (водоструйный насос), нагревая реторту осто-

рожным вращением на паровой бане (стр. 521, рис. 52). Затем добавляют следующие порции раствора и снова удаляют растворитель. Так поступают до тех пор, пока реторта не окажется заполненной на одну треть. Для полного удаления растворителя реторту, все еще соединенную с водоструйным насосом, в течение 15—30 мин. нагревают на паровой бане (горло реторты должно быть поднято вертикально). Только после этого присоединяют реторту к высоковакуумной линии.

<sup>1</sup> Carney, Laboratory Fractional Distillation, McMillan Co., New York, 9149, ch. 22.

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

### ТЕХНИКА ПРОВЕДЕНИЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

#### Глава 12

#### ВАКУУМНЫЕ УСТАНОВКИ

##### Введение

Вакуумные установки незаменимы при работе с газами или летучими жидкостями, главным образом с малыми количествами ценных или токсичных (или радиоактивных) веществ. Прибор состоит из относительно длинной трубки (гребенки большого диаметра), от которой отходят боковые отводы с кранами для присоединения реакционных сосудов и т. д. (см. рис. 44, стр. 506). Конец гребенки через охлаждаемую ловушку соединен с вакуумной линией. Эффективность, с которой исследуемое вещество может быть переведено из одного сосуда в другой путем испарения и конденсации, непосредственно зависит от степени разрежения в системе.

Маленькие количества летучих жидкостей лучше всего измерять по величине давления их паров. Обычными способами было бы трудно точно измерить объем или вес 0,5 мл жидкого иодистого метила. Однако в газообразном состоянии при 20° иодистый метил, занимая объем 735 мл, будет оказывать давление в 200 мм рт. ст., которое легко можно измерить с помощью простого манометра с точностью до 0,5% и выше. Измерение количества летучей жидкости заключается в испарении ее в эвакуированный сосуд известного объема до тех пор, пока давление (при существующей температуре) не достигнет значения, соответствующего требуемому весу. Пары исследуемого соединения (например, иодистого метила) с помощью охлаждающей бани (сухая углекислота и спирт) можно снова почти количественно сконденсировать в любой точке вакуумной установки при условии, что система предварительно хорошо эвакуирована, т. е. освобождена от неконденсируемых газов (например, воздуха).

#### Установка для создания высокого вакуума в системе

Существует много вариантов сборки установок для создания высокого вакуума в системе. На рис. 42 показана принципиальная схема такой установки. Механический масляный насос через специальный кран 7 соединен с паромасляным или ртутным диффузионным насосом 5. Последний соединен через кран 2 с ловушкой 3, охлаждаемой жидким азотом, и с установкой, в

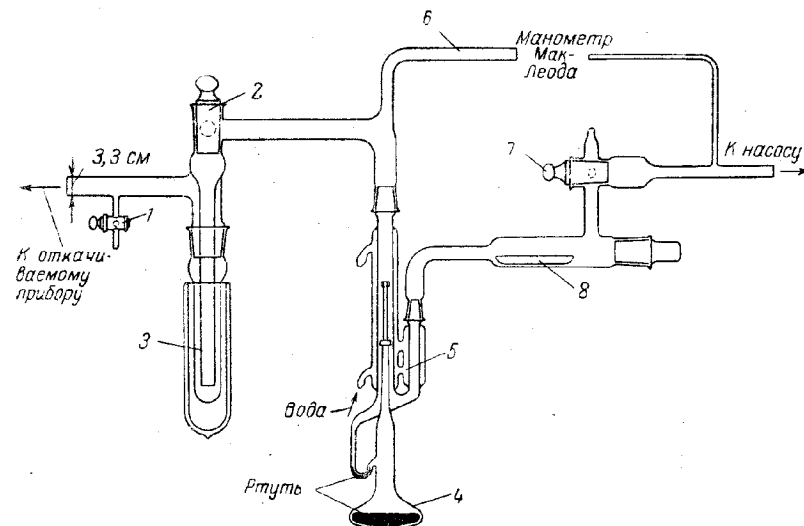


Рис. 42. Установка для создания высокого вакуума:

1, 2, 7 — краны; 3 — ловушка, охлаждаемая жидким азотом; 4 — кипятильник с электронагревателем в виде обмотки; 5 — двухступенчатый диффузионный насос; 6 — трубопровод; 8 — лодочка с  $P_2O_5$ .

которой следует создать нужное разрежение. (Кран 7 соединяет масляный насос с воздухом или с диффузионным насосом, но не диффузионный насос с воздухом). Манометр для измерения давления (для давлений  $<10^{-5}$  мм рт. ст. используется манометр Пирани или ионизационный манометр, для давлений  $10^{-5}$ — $10^{-2}$  мм рт. ст. — манометр Мак-Леода) включен на линии 6.

Включение установки. В холодное время года, прежде чем повернуть краны системы, для размягчения смазки слегка прогревают их теплым воздухом из воздухоподушки. Проверяют правильность смазки кранов и шлифов (см. стр. 505).

Закрывают кран 2, включают механический насос и поворотом крана 7 соединяют его с диффузионным насосом. Включа-



ют нагреватель кипятыльника 4 диффузионного насоса и пускают воду в холодильник. Присоединяют к вакуумной линии прибор, в котором нужно создать разрежение, закрывают кран 1, медленно открывают кран 2 и через несколько минут погружают чистую и сухую ловушку 3 в сосуд Дьюара с жидким азотом.

После того как система полностью эвакуирована (примерно через 15 мин. работы диффузионного насоса), отмечают показания манометра.

Включение манометра Мак-Леода. Устройство манометра Мак-Леода показано на рис. 43. Если в приборе не создано разрежение, сосуд 6 и верхнюю часть прибора одновременно эвакуируют, открывая краны 1 и 7. Соединяют кран 1 с вакуумной системой и через 1—2 мин. поворотом крана 7 очень медленно впускают воздух в сосуд 6. Ртуть в манометре поднимается на высоту *a* или *b*. Кран 7 закрывают, когда ртуть в капилляре 5 (с ртутью на уровне *a*) или в капилляре 4 (с ртутью на уровне *b*) будет на одном уровне с верхним концом ртути в капилляре, которым оканчивается резервуар, т. е. на уровне *b*. По шкале отмечают уровни ртути (*a* или *b*) в резервуаре. Это и есть давление в системе, присоединенной через кран 1. Для возвращения манометра в исходное положение закрывают кран 1, кран 7 соединяют с насосом и эвакуируют сосуд 6. После этого кран 7 закрывают.

Приведение вакуумной системы к атмосферному давлению. Кран 2 (см. рис. 42) закрывают и выключают нагреватель кипятыльника диффузионного насоса. Кран 1 соединяют с воздухом и убирают сосуд Дьюара с жидким азотом. Прекращают подачу воды в холодильник. Когда ловушка 3 нагреется до комнатной температуры, ее отсоединяют, моют, сушат, смазывают шлиф и вновь присоединяют.

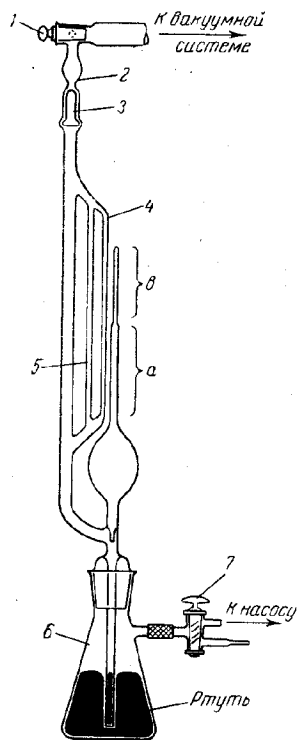
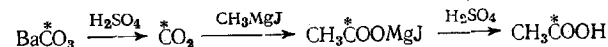


Рис. 43. Манометр Мак-Леода для измерения давлений в пределах  $10^{-2}$ — $10^{-5}$  мм рт. ст.: 1, 7—краны; 2—пришлифованное седло; 3—поплавок; 4, 5—капилляры; 6—колба.

## Получение уксусной кислоты с меченым атомом углерода в карбоксильной группе

Реакция протекает следующим образом:



Проведение этого синтеза помогает приобрести нужные практические навыки обращения с газообразными веществами. Обычно при работе с радиоактивной  $\text{C}^{14}\text{O}_2$  примесляют избыточное количество реактива Гриньяра.

Подготовка установки. Вакуумную пребенку с реакционными сосудами (смонтированную на раме из металлических стержней) собирают, как показано на рис. 44. Проверяют качество смазки всех шлифов и кранов и надевают на них предохранительные пружинки.

Смазку кранов проводят следующим образом. Пробку и муфту крана протирают ватой, смоченной бензолом. Слегка нагревают их пламенем горелки и наносят смазку апиэзон М в виде нескольких легких продольных полос. Пробку крана вставляют в муфту и несколько раз поворачивают (во время этой операции удаляются пузырьки воздуха, абсорбированные смазкой). Для смазки шлифов обе половины шлифа моют, прогревают, затем на них, как описывалось выше, наносят смазку. Соединяют вместе обе половины и несколько раз поворачивают.

Получение двуокиси углерода. В колбу 5 емкостью 100 мл помещают рассчитанное количество карбоната бария (предполагается  $\text{BaC}^{14}\text{O}_3$ ) и присоединяют к ней капельную воронку 3 с противодавлением, в которую наливают 20 мл концентрированной серной кислоты. Кран 2 воронки закрыт. Колба 9, являющаяся резервуаром для хранения образующейся двуокиси углерода, имеет объем 2 л. В целях безопасности в колбе следует хранить не более 1—1,5 л двуокиси углерода (при данной температуре и давлении), чтобы давление в ней было ниже атмосферного.

При открытых кранах 1, 2, 7 и 8 (остальные краны закрыты) как можно лучше эвакуируют систему и записывают показания манометра Мак-Леода (на вакуумной установке) и манометра 6. Закрывают кран 1.

В сосуд Дьюара с жидким азотом 11 погружают отросток 10 колбы 9. Через кран 4 медленно прикапывают в колбу 5 серную кислоту, так, чтобы выделение двуокиси углерода шло медленно. Наконец, для завершения реакции нагревают колбу 5

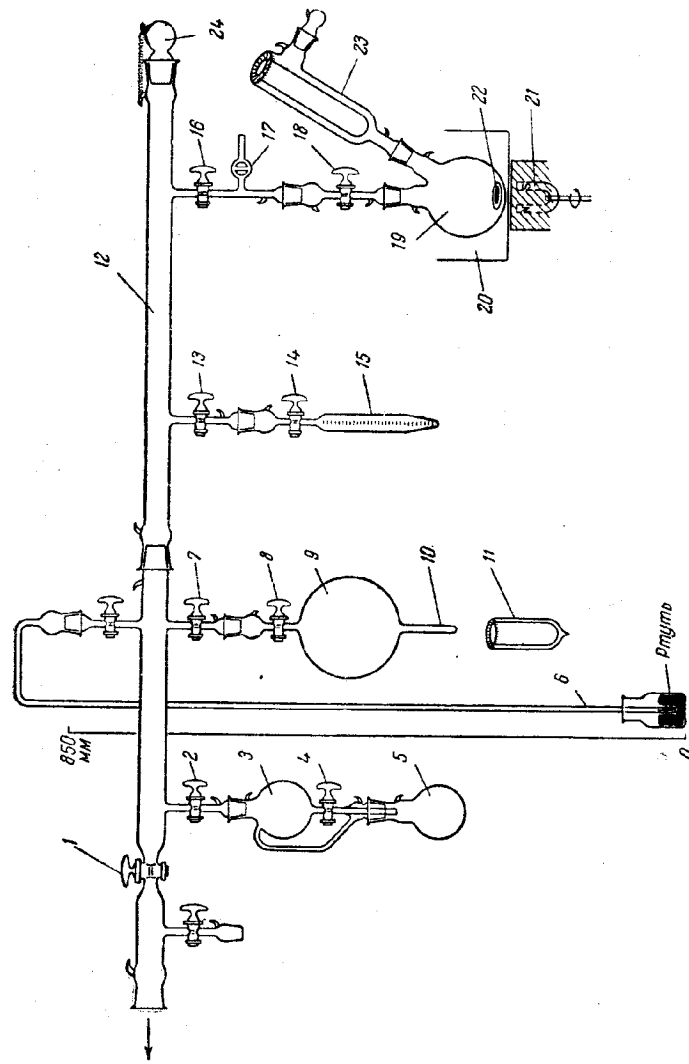


Рис. 44. Вакуумная гребенка с присоединенной к ней установкой для получения уксусной кислоты с метаном углеродом в карбоксильной группе:

1, 2, 4, 7, 8, 13, 14, 16, 17, 18—краны (пробки всех кранов пустотельные); 3—капельная воронка; 5—колба (100 мл); 6—манометр; 9—резервуар для хранения  $\text{C}^{14}\text{O}_2$ ; 10—отросток резервуара; 11—сосуд Дьюара; 12—гребенка; 13—ампула; 15—двуокись углерода; 20—охлаждающая баня; 21—магнитная мешалка; 22—вспышный в стекло стальной капсуль металл; 23—низкотемпературный конденсатор; 24—пробка.

(сульфат бария заметно растворим в горячей концентрированной серной кислоте) и, чтобы быть уверенным, что вся двуокись углерода сконденсируется в отростке 10, поднимают сосуд Дьюара. Краны 2 и 4 закрывают. Сосуд Дьюара убирают и когда двуокись углерода в колбе 9 испарится, проверяют давление по манометру 6. Отросток 10 вновь постепенно погружают в сосуд с жидким азотом для повторной конденсации двуокиси углерода. Закрывают кран 8.

На этой стадии часть установки от крана 2 и до крана 7, включая капельную воронку и колбу для получения  $\text{C}^{14}\text{O}_2$ , можно продуть, чтобы не оставалось следов радиоактивной двуокиси углерода. Для этого откачивают систему, открыв краны 1 и 2; через кран 1 впускают воздух и вновь откачивают систему. Откачиваемый воздух выпускают за пределами здания. Затем через кран 1 впускают воздух и отсоединяют воронку и колбу. (При желании можно также отсоединить колбу 9 с углекислотой; в этом случае закрывают кран 7. Кран 2 закрывают, еще раз эвакуируют гребенку и проверяют давление по манометру Мак-Леода.

**Приготовление реактива Гриньяра и получение уксусной кислоты.** В колбу 19 помещают 0,5 г магниевых стружек, высушенных в течение 10 мин. в печи, и 50 мл высушенного над натрием эфира. В градуированную ампулу 15 помещают иодистый метил. Ампулу 15 и колбу 19 осторожно погружают в жидкий азот и эвакуируют их через краны 13, 14, 16 и 18 соответственно. Затем закрывают кран 1. Содержимому ампулы 15 дают оттаять и затем медленно нагревают ее рукой до тех пор, пока 1 мл (2,28 г) иодистого метила не перегонится в колбу 19 (точного измерения здесь не требуется). Краны 13, 14 и 16, 18 закрывают и дают оттаять содержимому колбы. В конденсатор 23 помещают твердую углекислоту и спирт; колбу 19 погружают в солевую баню при комнатной температуре и перемешивают содержимое колбы магнитной мешалкой 21 во время кипения эфира. Когда образование реактива Гриньяра заканчивается, колбу 19 охлаждают до  $-20^\circ$  смесью твердой углекислоты и спирта (температуру измеряют пентановым термометром) и, открывая краны 7, 8 и 16, 18, впускают двуокись углерода, находящуюся в колбе 9. Для предотвращения осаждения реакционной массы в виде геля содержимое колбы 19 продолжают энергично перемешивать, поддерживая температуру  $-20^\circ$ .

Чтобы сконденсировать избыточную двуокись углерода, через 30 мин. отросток колбы 9 погружают в жидкий азот и закрывают кран 7. Через кран 1 впускают в систему воздух (через охлажденную ловушку) и для удаления из гребенки и колбы 19 следов радиоактивной двуокиси углерода систему снова откачивают, выпуская откачиваемый воздух за пределами здания.

**Выделение уксусной кислоты в виде ацетата натрия.** При работе с твердыми или жидкими соединениями, содержащими  $C^{14}$ , или их растворами следует соблюдать осторожность, тщательно избегать загрязнения рук и т. д. Поэтому такие операции, как фильтрование, перенос вещества и др., должны производиться количественно.

Закрывают краны 16 и 18 и отсоединяют от системы колбу 19. В вытяжном шкафу содержимое колбы при температуре  $-20^\circ$  обрабатывают 6 н. раствором серной кислоты (15 мл). Добавляют 35 мл воды и затем, для удаления иода, 3,25 г сульфата серебра. Эфир отгоняют, а остаток перегоняют с паром и собирают 300 мл дистиллята. Водный раствор уксусной кислоты обрабатывают 0,1 н. раствором гидроокиси натрия (1 эквивалент). Конец нейтрализации определяют путем измерения pH на потенциометре.

Электроды прибора для измерения pH (см. гл. 25) помещают в водный  $\sim 0,3\%$ -ный раствор ацетата натрия и устанавливают стрелки прибора на произвольно выбранное значение pH (например, pH 8,0). Электроды промывают дистиллированной водой и погружают в раствор уксусной кислоты. Затем уксусную кислоту титруют  $\sim 0,1$  н. раствором едкого натра, пока показание pH прибора не станет равным произвольно выбранному значению.

Раствор концентрируют отгонкой так, чтобы осталось 10—15 мл. Остаток переносят в маленькую тарированную колбу, добавляют животный уголь, фильтруют и упаривают досуха в вакууме. Записывают выход ацетата натрия ( $\sim 1$  г).

Отходы (твердые и растворы), которые могут быть радиоактивными (например, уголь и остаток от перегонки с паром), удаляют, соблюдая все установленные в лаборатории правила.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Calvin, Heidelberg, Reid, Tolbert, Yankwich, Isotopic Carbon, Chapman and Hall, London, 1949.  
 Farkas, Melville, Experimental Methods in Gas Reactions, Macmillan and Co., London 1949.  
 Jnanananda, High Vacua, Van Nostrand and Co., London, 1947.  
 Kamen, Radio-active Tracers in Biology, Academic Press, New York, 1947, vol. I.  
 Reimann, Vacuum Technique, Chapman and Hall, London, 1952.  
 Стронг Д., Техника физического эксперимента, Лениздат, 1948.  
 Yarwood, High Vacuum Technique, Chapman and Hall, London, 1948.

## Глава 13

### КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

#### Введение

Прямое присоединение водорода к углеводородам этиленового и ацетиленового ряда и восстановление водородом некоторых ненасыщенных функциональных групп (например,  $-\text{NO}_2 \rightarrow -\text{NH}_2$ ;  $-\text{CN} \rightarrow -\text{CH}_2\text{NH}_2$ ;  $-\text{CH}=\text{NOH} \rightarrow -\text{CH}_2\text{NH}_2$ ;  $-\text{N}=\text{N}- \rightarrow 2\text{NH}_2$ ) может быть осуществлено при обычной температуре и давлении в присутствии катализаторов. Раствор вещества в воде, этиловом спирте, уксусной кислоте или этилацетате встряхивают, пропуская водород, в присутствии катализаторов: платины, палладия или никеля Ренея.

#### Приготовление катализаторов

Катализатор Адамса ( $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )<sup>1</sup>. Первую часть синтеза проводят в вытяжном шкафу. В фарфоровом тигле диаметром 3—4 см растворяют 1 г платинохлористоводородной кислоты ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) примерно в 3 мл воды. Прибавляют 10 г нитрата натрия и при перемешивании упаривают смесь досуха на маленьком огне. Затем полностью открывают бунзеновскую горелку и содержимое тигля энергично нагревают при перемешивании, пока масса полностью не расплавится и не пойдет на убыль начавшееся разложение. Дно тигля нагревают до темно-красного каления и такую температуру поддерживают 30 мин. (при слишком высокой температуре окись платины разлагается с выделением металла). Тиглю дают остыть и затем содержимое его с помощью промывалки с горячей водой переносят в стакан на 400 мл. Коричневую окись платины отделяют на воронке Хирша (фильтровальная бумага ватман № 541) и промывают горячей водой (около 1 л) до полной отмывки нитрат-иона. Катализатор сушат в вакуум-эсикаторе над хлористым кальцием.

Палладиевая чернь<sup>2</sup>. Смесь 1 г хлорида палладия и 200 мл воды нагревают до  $80^\circ$  и осторожно нейтрализуют

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, Издательство, сб. 1, 357, 1949.

<sup>2</sup> Wieland, Ber., 45, 484 (1912).

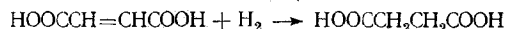
20%-ным раствором едкого натра по универсальной индикаторной бумаге (при избытке щелочи осаждается гидроокись палладия). Добавляют 5 мл муравьиной кислоты (2,6%) и через 2 мин. сильно подщелачивают раствор 10 мл 20%-ного едкого натра. Добавляют еще 10 мл муравьиной кислоты и убеждаются в том, что раствор остался щелочным. Смесь нагревают 2 часа на водяной бане. Осадок отфильтровывают на воронке Хирша (фильтровальная бумага ватман № 541), отмывают от щелочи и сушат в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием.

Палладий, осажденный на угле (5% Pd)<sup>1</sup>. Нагревают 2—3 часа на водяной бане 15 г активированного угля, 10 мл концентрированной соляной кислоты и 300 мл воды. Уголь промывают горячей водой декантацией до полной отмывки от соляной кислоты, отфильтровывают и сушат в сушильном шкафу.

Нагревают на водяной бане 20 мин. 1 г хлорида палладия, 1,5 мл концентрированной соляной кислоты и 10 мл воды. Этот раствор приливают к раствору 35 г ацетата натрия ч. д. а. в 100 мл воды, находящемуся в сосуде для гидрирования. Туда же вводят 11,5 г очищенного угля, и смесь гидрируют до прекращения поглощения водорода (около 2 час.). Процесс гидрирования описан ниже. Катализатор переносят на воронку Бюхнера диаметром 7 см (3 слоя фильтровальной бумаги ватман № 1), промывают водой (5 раз по 100 мл) и сушат на фильтре с отсасыванием, затем в вакуум-эксикаторе над свежим силикагелем и хранят в хорошо закрытой банке.

Палладий, осажденный на карбонате стронция<sup>2</sup> (2% Pd). Суспендируют в 300 мл воды при 70° 30 г карбоната стронция. Прибавляют раствор 1 г хлорида палладия в 5 мл теплой концентрированной соляной кислоты и перемешивают смесь 5—10 мин. при 70°. Катализатор отфильтровывают на воронке Бюхнера диаметром 7 см (3 слоя фильтровальной бумаги ватман № 30), хорошо промывают горячей водой (около 1 л) и сушат в сушильном шкафу.

### Гидрирование малеиновой кислоты



В колбе для гидрирования емкостью 250 мл растворяют 3 г малеиновой кислоты в 40 мл этилового спирта и прибавляют какой-либо катализатор (20 мг катализатора Адамса, 30 мг пал-

<sup>1</sup> Vogel, Textbook of Practical Organic Chemistry; Longmans, Green and Co., London, 1948, p. 989.

<sup>2</sup> Busch, Stöve, Ber., 49 1064 (1916); Martin, Robinson, J. Chem. Soc., 1943, 491.

ладиевой черни, 100 мг палладия, осажденного на угле, или 150 мг палладия, осажденного на карбонате стронция).

Рассчитывают, какое количество водорода должно поглощаться. Если емкость имеющихся бюреток меньше, чем поглощаемое количество водорода, то во время опыта их наполняют дважды.

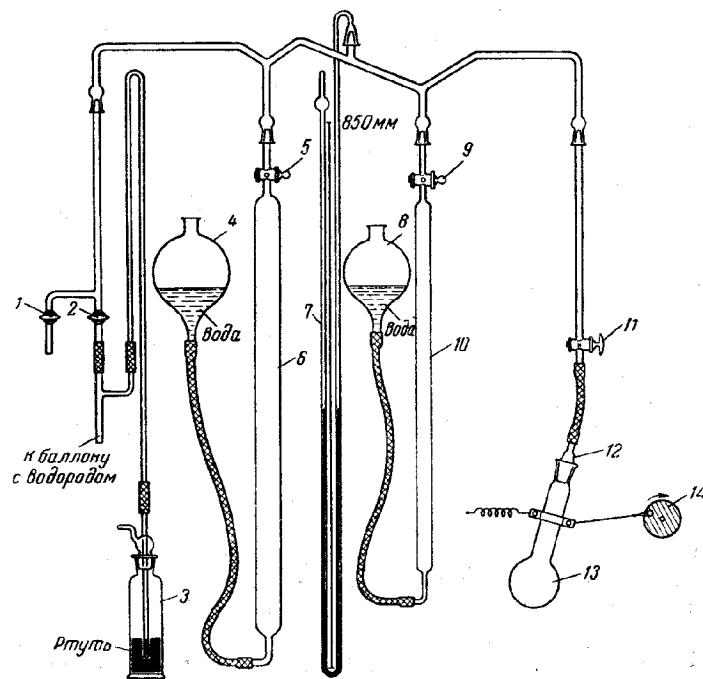


Рис. 45. Установка для каталитического гидрирования при атмосферном давлении:

1, 2, 5, 9, 11 — краны; 3 — предохранительный клапан; 4, 8 — напорные резервуары; 6 — бюретка (500 мл); 7 — манометр; 10 — бюретка (250 мл); 12 — шлиф; 13 — реакционная колба; 14 — аппарат для взбалтывания.

Установка для гидрирования показана на рис. 45.

Подготовка установки к работе. Проверяют все краны и убеждаются, что они правильно смазаны (на смазанных частях не должно быть бороздок) (см. стр. 505) и что отверстия кранов ничем не забиты. На поверхность конуса шлифа 12 наносят тонкий слой смазки (колбу для гидрирования присоединять пока не следует).

В напорные резервуары 4 и 8, присоединенные к бюреткам 6

и 10, соответственно наливают достаточное количество чистой воды. (Прибавление небольшого количества сульфата меди к воде предотвращает образование плесени.)

Кран 1 соединяют через предохранительную склянку и трехходовой кран с водоструйным насосом или каким-либо другим источником вакуума.

Баллон с водородом, снабженный редукционным вентилем, присоединяют к установке через тройник, один отвод которого соединен с предохранительным ртутным клапаном 3.

Проведение гидрирования. 1) Открывают кран 11. Напорные резервуары, присоединенные к бюреткам, приподнимают и наполняют бюретки до кранов 5 и 9. Затем эти краны закрывают и опускают резервуары.

2) Реакционную колбу для гидрирования (вместе с содержимым) присоединяют к шлифу 12 и надевают предохранительные пружинки.

3) При открытом кране 11 и закрытых кранах 2, 5 и 9 через кран 1 эвакуируют прибор с помощью водоструйного или масляного насоса.

4) Закрывают кран 1 и через кран 2 пропускают в прибор водород до тех пор, пока манометр 7 не покажет давление, равное атмосферному. После этого кран 2 закрывают.

5) Вновь эвакуируют установку через кран 1, после чего этот кран закрывают.

6) Еще раз через кран 2 наполняют прибор водородом. Затем краны 5 и 9 открывают так, чтобы бюретки заполнились водородом, и кран 2 закрывают.

7) При закрытых кранах 1 и 2 и открытых кранах 5, 9, 11 уравнивают уровни воды в напорных резервуарах и бюретках (приводят водород к атмосферному давлению). Замечают объем воды в бюретках и закрывают кран 9.

8) Реакционную колбу 13 для гидрирования соединяют с аппаратом для взбалтывания 14. Включают этот аппарат и устанавливают напорный резервуар на таком уровне, чтобы давление водорода все время было немного больше атмосферного; для этого время от времени выравнивают уровни в напорном резервуаре и бюретке 6 и записывают показания. Вычерчивают кривую зависимости израсходованного объема водорода (мл) от времени (мин.) (рис. 46 и 47). Когда почти весь водород из бюретки 6 израсходуется, уравнивают уровень воды в напорном резервуаре и бюретке, записывают его и закрывают кран 5. Затем открывают кран 9 и используют водород из бюретки 10.

9) Когда абсорбция водорода прекратится, приводят к одному уровню воду в напорном резервуаре 8 и бюретке 10 и записывают показания. Закрывают кран 9 и выключают аппарат для взбалтывания 14.

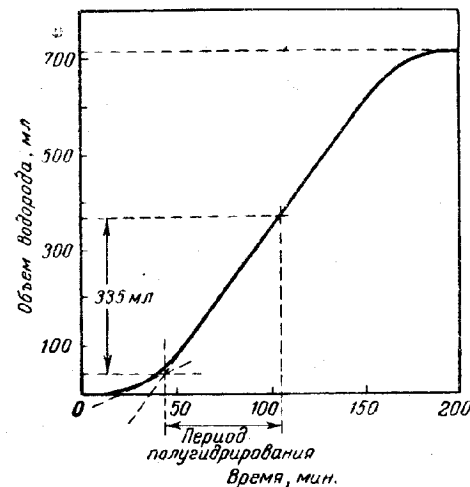


Рис. 46. Гидрирование малеиновой кислоты (3 г) в этиловом спирте (40 мл) над палладиевой чернью (35 мг) при 762 мм рт. ст. и 20°; медленное поглощение водорода катализатором:

Общее поглощение водорода 710 мл; поглощено катализатором (по графику) 40 мл в 44 мин.; половинное потребление водорода малеиновой кислотой 335 мл за 107,5 мин.; период полугидрирования 63,5 мин.

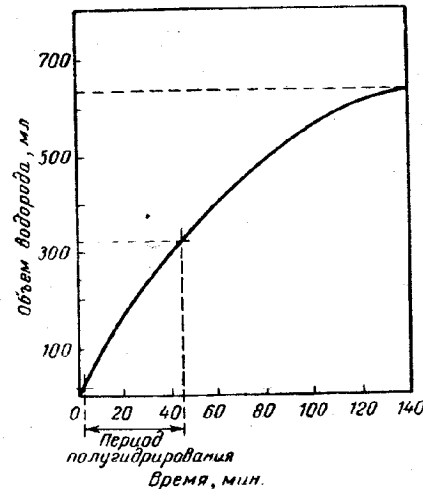


Рис. 47. Гидрирование малеиновой кислоты (3 г) в этиловом спирте (40 мл) над катализатором Адамса (50 мг) при 760 мм рт. ст. и 20°; очень быстрое восстановление катализатора.

Общее поглощение водорода 630 мл; поглощено катализатором 10 мл в 1,5 мин. (рассчитано по графику); половинное потребление водорода малеиновой кислотой 310 мл за 45 мин.; период полугидрирования 43,5 мин.

10) При закрытых кранах 5 и 9 через кран 1 эвакуируют установку. Затем через кран 1 выпускают воздух и отъединяют реакционную колбу 13.

Отработанный катализатор отделяют на воронке Хирша через тонкий слой кизельгура (кислой промывки), промывают небольшим количеством спирта и помещают вместе с фильтровальной бумагой и кизельгуром в специальную банку для остатков. Фильтрат упаривают в вакууме, взвешивают (примерно 3 г) и определяют температуру плавления продукта гидрирования — янтарной кислоты (т. пл. 185°). Если нужно, перекристаллизуют кислоту из воды и хранят в специальной пробирке с этикеткой.

Пользуясь графиком (см. рис. 46 и 47), рассчитывают период полугидрирования (он является мерой активности катализатора) и поглощение водорода малеиновой кислотой при нормальных условиях, учитывая абсорбцию водорода катализатором. Количество водорода, поглощенного палладиевым катализатором, находят по графику, а количество водорода, поглощенного окисью платины ( $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), — по привесу окисла.

Неиспользованный катализатор хранят в плотно закрытых склянках с этикетками.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Беркман, Моррель, Эглофф, Катализ в неорганической и органической химии, ч. 1 и 2, Гостоптехиздат, М.—Л., 1949.  
 Frankenburg, Komarewsky, Rideal, *Advances in Catalysis and Related Subjects*, Acad. Press, New York, 1952, vol. IV и предыдущие тома.  
 Gilman, *Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1947, vol. I, ch. 9.  
 Jonson, *Sci. Progr. Twent. Cent.*, 37, 512 (1949).  
 Thorpe, Whiteley, *Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry*, Longmans and Green Co., London, 1943, vol. VI, p. 347.

## Глава 14

### КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

#### Введение

Некоторые процессы каталитического восстановления легко протекают при высоком давлении, особенно при повышенной температуре: например, восстановление фенола в циклогексаниол и анилина в циклогексиламин при 100° и 100 ат над никелем Ренея W-4; восстановление  $\text{RCOOC}_2\text{H}_5$  в  $\text{RCH}_2\text{OH}$  при 200° и 250 ат над хромитом меди.

Однако нет принципиальной разницы между процессами восстановления при высоком давлении и процессами восстановления при атмосферном давлении, так как и растворитель и катализатор могут влиять на скорость реакции, а иногда и на степень гидрирования. Восстановление бензольного кольца (см. вышеприведенные примеры) может быть осуществлено при обычном давлении, если пользоваться более активными никелевыми катализаторами (W-6, W-7)<sup>1</sup>. Однако, так как такие высокоактивные катализаторы быстро разрушаются, обычно удобнее пользоваться катализаторами средней активности (например, никель Ренея W-4) и вести процесс при высоком давлении водорода.

#### Приготовление катализатора (никель Ренея W-4)<sup>2</sup>

Так как процесс сопровождается выделением водорода, нужно следить за тем, чтобы вблизи прибора не было огня.

Растворяют 32,5 г гранулированного едкого натра в 125 мл воды в трехгорлой колбе емкостью 500 мл, снабженной механической мешалкой и термометром. Колбу помещают в воронку диаметром 12,5 см и охлаждают проточной водой (рис. 48). Когда температура раствора снизится до 50°, к энергично размешиваемой смеси маленькими порциями (1—2 г) прибавляют

<sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, сб. 4, 349, Издательство, 1953. Цифры при букве «W» обозначают активность катализатора. См. Adkins, Pavlic, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 3039 (1947); Adkins, Billica, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 695 (1948).

<sup>2</sup> Pavlic, Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1471 (1946).

25 г сплава никеля Ренея так, чтобы температура удерживалась на уровне  $50^{\circ} \pm 2^{\circ}$ . Для регулирования пенообразования прибавляют несколько капель этилового спирта. После прибавления всего сплава реактор выдерживают еще 1 час при  $50^{\circ}$ , для чего в воронку пропускают пар. Затем декантацией быстро промывают никель 100 мл 2 н. раствора едкого натра, а также дистиллированной водой (2 раза по 100 мл). Никель переносят в литровый мерный цилиндр, снабженный мешалкой (рис. 49).

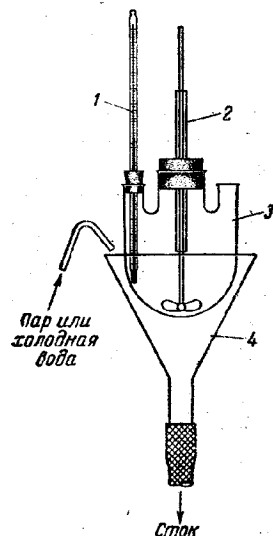


Рис. 48. Прибор для получения никеля Ренея:

1—термометр на  $100^{\circ}$ ; 2—мешалка; 3—трехгорлая колба (500 мл); 4—воронка диаметром 12,5 см.

Через стеклянную трубку, опущенную до дна цилиндра, пропускают водопроводную воду со скоростью 100 мл/мин; сверху воду отсасывают через отводную трубку, соединенную через пред-

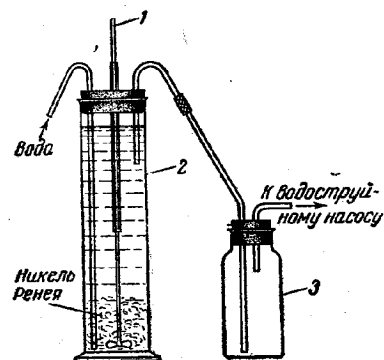


Рис. 49. Прибор для промывания никеля Ренея:

1—мешалка; 2—цилиндр (45×11 см); 3—склянка (500 мл).

охранительную склянку с водоструйным насосом. Скорость перемешивания регулируют таким образом, чтобы катализатор поднимался до половины высоты цилиндра (некоторое количество мелких частиц будет уходить с промывными водами). Промывание и перемешивание ведут 1—1,5 часа до нейтральной реакции промывных вод (по универсальной индикаторной бумаге), затем дают катализатору осесть и воду декантируют. Никель промывают декантацией этиловым спиртом (4 раза по 50 мл) и хранят в маленькой широкогорлой склянке под слоем спирта. Для проверки активности катализатора небольшую его порцию сушат на воздухе на фильтровальной бумаге; активный катализатор самопроизвольно воспламеняется.

Так как катализатор всегда должен быть увлажнен растворителем, его переносят в реактор с помощью маленькой ложечки. Если для гидрирования требуется иной растворитель, например этилацетат, циклогексан и др., то перед употреблением катализатор несколько раз промывают этим растворителем декантацией.

#### Гидрирование фенола или анилина (соответственно в циклогексанол и циклогексиламин)

К раствору 20 г фенола (или анилина) в 100 мл этилового спирта прибавляют катализатор — никель Ренея (~4 г; 1—2 полные чайные ложки) и загружают смесь в автоклав из нержавеющей стали (рис. 50) емкостью 200 мл. Автоклав закрывают,

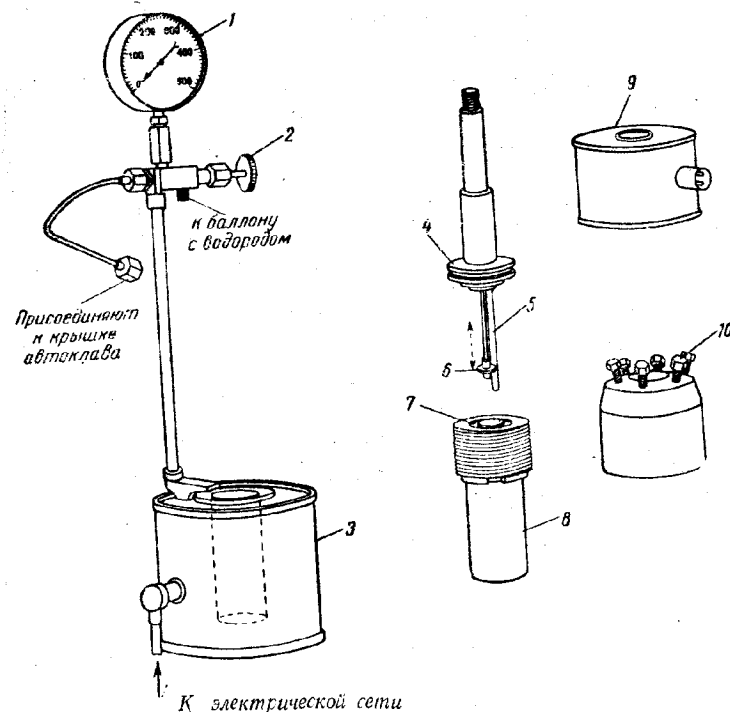


Рис. 50. Автоклав для гидрирования под давлением и некоторые его детали: 1—манометр; 2—игольчатый клапан; 3—нагреватель автоклава; 4—вертушка автоклава; 5—карман для термпары; 6—мешалка; 7—уплотнительное кольцо; 8—автоклав из нержавеющей стали (200 мл); 9—соленоид, приводящий во вращение мешалку; 10—болты для закрепления крышки.

пускают водород под давлением 100 ат и повышают температуру до 100°, предварительно рассчитав в целях предосторожности ожидаемое повышение давления. Затем включают мешалку. Рассчитывают, каково должно быть поглощение водорода. Если катализатор хорошего качества, то поглощение заканчивается через 6 час. Если скорость поглощения мала (при малоактивном катализаторе), ее можно увеличить повышением температуры до 120—150°. Следят за понижением давления и, когда гидрирование заканчивается, выключают перемешивание и обогрев. Прежде чем выпустить избыток водорода, дают аппарату остыть. Затем открывают автоклав. Содержимое автоклава смывают небольшим количеством спирта в химический стакан емкостью 500 мл. Автоклав моют и сушат, а крышку вытирают ватой.

Для отделения катализатора реакционную смесь фильтруют через уголь. После этого уголь спускают в канализацию. Продукт выделяют, перегоняя фильтрат, на колонке с вакуумной рубашкой (15×1,5 см) с насадкой из спиралей Фенске (3,2 мм). Записывают выход, температуру кипения и показатель преломления полученного соединения. Выход циклогексанола ~15 г, т. кип. 161°, т. пл. 24°; выход циклогексиламина ~15 г, т. кип. 134°. Записывают также количество поглощенного водорода в молекулярных соотношениях. Тотчас же переносят готовый продукт в склянку с этикеткой или запаивают в ампуле.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Органические реакции, Сб. 9, Издательство, 1959.  
 Беркман, Моррель, Эглофф, Катализ в неорганической и органической химии, ч. 1 и 2, Гостехиздат, М.—Л., 1949.  
 Frankenburg, Komarewsky, Rideal, Advances in Catalysis and Related Subjects, Acad. Press Inc., New York, 1952, vol. IV и предыдущие тома.  
 Gilman, Organic Chemistry, John Wiley and Sons, New York, 1947, vol. I, ch. 9.  
 Новые методы препаративной органической химии, Сборник, Издательство, М., 1950, стр. 202—270.

## Глава 15

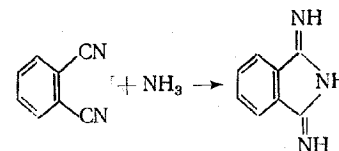
### РЕАКЦИИ В ТРУБКАХ КАРИУСА

Для реакций под давлением обычно в лабораториях пользуются металлическими автоклавами. Однако при работе с маленькими количествами вещества (не больше 50 мл) часто удобнее применять толстостенные стеклянные трубки Кариуса. В этом случае реакционная смесь не соприкасается, как в автоклаве, с металлом. Существуют и эмалированные изнутри автоклавы, но они очень дороги и покрытие легко повреждается.

Описанный ниже опыт дает возможность приобрести навыки в запаивании и вскрытии трубок Кариуса, а также знакомит с необходимыми мерами предосторожности. Сперва на длинных пустых трубках учатся запаивать их и вскрывать (см. ниже).

#### Получение 1,3-дииминоизоиндолина<sup>1</sup>

К нитрилу фталевой кислоты добавляют аммиак и ведут реакцию под давлением.



В чистую сухую трубку Кариуса внутренний диаметр 1,5 см, длина ~50 см) вносят 5 г чистого нитрила фталевой кислоты и затем раствор аммиака в метиловом спирте. Последний готовят под тягой осторожным прибавлением при перемешивании 10 мл жидкого аммиака (из перевернутого вентиля вниз баллона) к 30 мл охлаждаемого льдом метилового спирта. Внутреннюю поверхность открытого конца трубки Кариуса вытирают фильтровальной бумагой и погружают трубку запаянным концом в мерный цилиндр со льдом и водой.

Запаивание, нагревание и вскрывание трубок Кариуса. Убеждаются в том, что в паяльную горелку

<sup>1</sup> Elvidge, Linstead, J. Chem. Soc., 1952, 5000.



подается газ, сжатый воздух и кислород. Открывают главный вентиль кислородного баллона, оставляя закрытым редукционный вентиль. Нижнюю часть трубки Кариуса охлаждают и запайивание производят следующим образом.

Трубку Кариуса держат в левой руке и, вращая, обогревают ее верхний конец на большом, но не горячем пламени (газ — сжатый воздух), до появления желтой натриевой окраски пламени. Затем включают подачу кислорода и нагревают до тех пор, пока верхний конец трубки не размягчится. Тем временем, держа в правой руке кусочек палочки из стекла пирекс, размягчают его в пламени и прижимают к размягченному концу трубки Кариуса. Продолжая вращение, центрируют спай, вынимают трубку из пламени и продолжают вращать, пока стекло не затвердеет. Отключают подачу кислорода и нагревают трубку на расстоянии 7,5 см от открытого конца в газо-воздушном пламени. Затем вновь подают в дутье кислород. Держа трубку Кариуса в левой руке, а припайную палочку в правой, равномерно вращают изделие (не вытягивая), пока трубка не размякнет и стенки не сольются; тогда вытягивают конец трубки, одновременно удаляя ее из пламени. При таком способе работы получается толстостенный спай (рис. 51). Закрывают вентиль кислородного баллона, прекращают подачу воздуха и уменьшают подачу газа. Отжигают свежезапаянный конец трубки Кариуса, нагревая его при вращении на маленьком коптящем пламени, пока он не покроется сажей. Дают трубке остыть, заворачивают ее в асбестовую бумагу, помещают в стальной кожух (эта предосторожность излишняя, если в кожухе имеется асбестовая прокладка) и навинчивают на кожух колпачок. Трубку помещают в печь и выдерживают 4 часа при 100°. (Нельзя вынимать трубку из кожуха, пока она находится под давлением!). Дают трубке остыть до комнатной температуры, отворачивают колпачок и выдвигают трубку только на 5,0—7 см. Под тягой зажимают стальной кожух в штативе так, чтобы нижний конец его опирался на кафед, а открытый конец находился на 20 см выше. Защищают трубку экраном и нагревают кончик трубки в горячем пламени бунзеновской горелки. Когда стекло размягчится, избыточное давление, создавшееся в трубке, разорвет стекло. Трубку вынимают из кожуха, напильником или ножом наносят кольцевую метку, вращая трубку у ребра напильника. Прижимают трубку к опоре паяль-



Рис. 51. Запаянный конец трубки Кариуса (толщина стенок трубки однородная).

ной горелки и, прикладывая к надрезу раскаленную в кислородном пламени палочку из стекла пирекс; образуется трещина по нанесенной метке.

Выделение 1,3-дииминоизоиндолина. Продукт вследствие его чувствительности к влаге выделяют немедленно после вскрытия трубки.

Раствор фильтруют от следов пигмента — фталоцианина в круглодонную колбу емкостью 250 мл и затем упаривают с

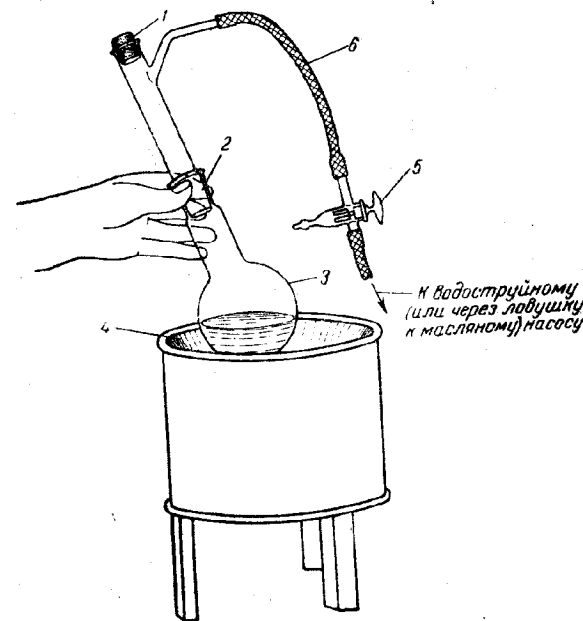


Рис. 52. Упаривание растворов на паровой бане в вакууме (во избежание толчков при кипении колбу встряхивают): 1—резиновая (или стеклянная прилифованная) пробка; 2—шлиф В24; 3—колба; 4—медный конус; 5—трехходовой кран; 6—трубка из вакуумной резины.

отсасыванием на водяной бане до маленького объема, встряхивая колбу вращательным движением (рис. 52). 1,3-Дииминоизоиндолин выделяется в виде бледно-зеленого кристаллического порошка (выход 4—5 г, т. пл. 194—195° с разложением). При перекристаллизации из смеси метиловый спирт — эфир (уголь) получают бесцветные призмы. Затишывают выход и температуру плавления очищенного препарата. Образец помещают в баночку с этикеткой.

## Глава 16

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

## Введение

Реагенты в виде паров пропускают через обогреваемую реакционную трубку, содержащую катализатор; полученные продукты конденсируют или выделяют из отходящих газов. Скорость газового потока, давление, температура и время контакта с катализатором легко поддаются регулированию. Так как метод особенно удобен для осуществления непрерывных процессов в крупном масштабе, он приобрел огромное промышленное значение.

К многочисленным промышленным процессам органической химии, осуществляемым каталитически в газовой фазе, относятся следующие: крекинг высших погонцов нефти с образованием олефинов и низкомолекулярных парафинов с разветвленной цепью; крекинг природного газа при 400° над окисью алюминия — окисью кремния с образованием олефинов  $C_2$ — $C_4$ ; полимеризация олефинов в высокооктановое топливо при 200° и 14 ат над фосфорной кислотой на носителе; дегидрирование  $C_6$  и высших парафинов в углеводороды ароматического ряда (например, гептан → толуол) при 400° над хромитом меди или над окисью цинка — окисью алюминия; получение метилового спирта из водяного газа при 200—450° и 50—350 ат над хромитом цинка; окисление воздухом этилового спирта в уксусный альдегид при 300° над медной сеткой; получение ацетона из этилового спирта и водяного пара при 450° над восстановленной окисью железа — окисью кальция.

В лабораторной практике метод газовой фазы катализа находит многочисленное применение, — например, получение альдегидов и кетонов<sup>1</sup> дегидрированием первичных и вторичных спиртов над хромитом меди при 320° (см. ниже); дегидратирование циклогексанолов в циклогексены<sup>2</sup> при 350° над основным фосфатом алюминия; получение дигидропирана из тетрагидрофурилового спирта при 330° над окисью алюминия<sup>3</sup>;

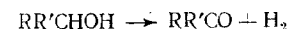
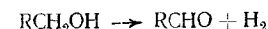
<sup>1</sup> Adkins, Kommes, Struss, Dosler, J. Am. Chem. Soc., 55, 2992 (1933).

<sup>2</sup> Фр. пат. 679997 (1928); Англ. пат. 627453 (1948).

<sup>3</sup> Синтезы органических препаратов, сб. 3, 177, Издательство, М., 1952.

крекинг ацетатов в олефины при 500° над окисью кремния<sup>1</sup>; получение нитрилов из карбоновых кислот и аммиака при 400° над основным фосфатом алюминия<sup>2</sup> (один пример приведен на стр. 525). Там, где применение метода газовой фазы катализа возможно, он безусловно имеет преимущества над другими, принятыми ранее в лабораторной практике методами.

## Дегидрирование спиртов над хромитом меди при 320°



Приготовление хромита меди. Растворяют при перемешивании 45 г нитрата меди в горячем растворе 5 г нитрата бария в 150 мл воды и к горячему раствору прибавляют теплый раствор 25 г бихромата аммония в 100 мл воды и 35 мл концентрированного водного аммиака. Смесь перемешивают несколько минут, дают ей остыть и фильтруют через воронку Бюхнера диаметром 7 см; осадок промывают 200 мл воды, переносят в химический стакан и смешивают с водой до консистенции жидкой сметаны. Добавляют 150 г пемзы (3—8 меш), перемешивают до тех пор, пока пемза не покроется равномерным слоем смеси, и затем переносят массу на чистый стальной противень. Для удаления воды массу слегка нагревают и перемешивают стеклянной палочкой. Вскоре гранулы пемзы перестают прилипать друг к другу. Продолжают нагревание и перемешивание, пока масса не почернеет.

В настоящем опыте не требуется предварительно обрабатывать катализатор водородом, хотя это и увеличивает его активность. Этот процесс требует тщательного контроля для предотвращения слишком интенсивного восстановления окиси меди.

Реакционная трубка. Процесс ведут в медной реакционной трубке размером 75×2,5 см (рис. 53), обогреваемой навитым поверх асбестовой изоляции электрическим нагревателем. Нагреватель регулируется реостатом и может давать температуру до 450°. Витки обмотки расположены с такими интервалами, чтобы приблизительно при 300° температура вдоль всей длины трубки была одинаковой. Через центр реакционной трубы проходит узкая трубка из стекла пирекс для термометра.

Ход работы. В медную трубку помещают на уровне а пробку из стеклянной ваты (рис. 53). Через отверстие в резиновой пробке вставляют трубку для термометра б и термометр 7 на 360°. Переворачивают медную трубку, помещают

<sup>1</sup> Burns, Jones, Ritchie, J. Chem. Soc., 1935, 400.

<sup>2</sup> Англ. пат. 451594 (1936); пат. США 2200734 (1940).

в нее катализатор—хромит меди и слегка постукивают по трубке. Вставляют пробку из стеклянной ваты и вновь переворачивают трубку в ее первоначальное положение. Присоединяют колонку Вигре 8, холодильник 10 и приемник 11, связанный с водоструйным насосом.

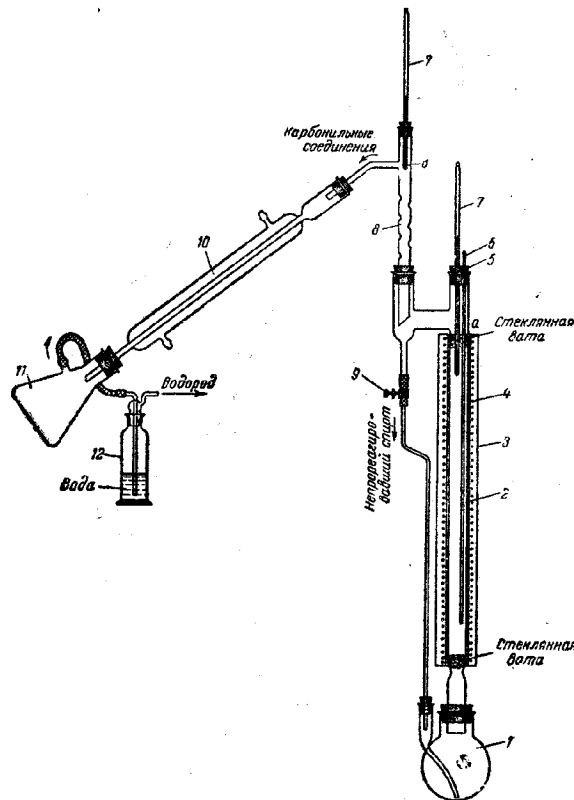


Рис. 53. Прибор для дегидрирования первичных и вторичных спиртов:  
1—колба из стекла пирекс; 2—медная реакционная трубка (75×2,5 см), заполненная катализатором—хромитом меди, нанесенным на пемзу; 3—асбестовая изоляция; 4—обмотка нагревателя; 5—резиновая пробка; 6—трубка из стекла пирекс для термпары; 7—термометры; 8—колонка Вигре; 9—зажим; 10—холодильник; 11—приемник; 12—склянка Дрекслера.

Включают нагреватель. Закручивают зажим 9 и просасывают очень медленно с помощью водоструйного насоса через катализатор ток воздуха, соединив приемник 11 с водоструйным насосом. Этот процесс завершает окисление катализатора. (Слишком быстрый ток воздуха дезактивирует катализатор.)

Когда температура в реакционной трубке 2 достигнет 320°, открывают зажим 9 и отключают насос. Затем присоединяют колбу 1, содержащую 100 мл спирта (любой низший первичный или вторичный спирт) и несколько пористых кипяtilных камешков, зажигают под колбой горелку и соединяют приемник 11 со склянкой Дрекслера 12, содержащей воду. Чтобы дегидрирование спирта шло гладко, что определяется по равномерному и относительно быстрому выделению водорода, следует надлежащим образом отрегулировать подвод тепла к колбе и к реакционной трубке:

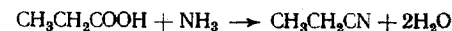
- 1) температура наиболее горячей зоны трубки должна достигать 320—330° (выше 350° начинается дегидратация спирта);
- 2) температура в точке 6 не должна быть выше температуры кипения получающегося альдегида или кетона;
- 3) скорость отгонки не должна превышать 1 каплю в секунду.

Изменение температуры вдоль реакционной трубки исследуют путем передвижения термпары; реакция сильно эндотермична. Скорость выделения водорода измеряют, собирая газ в течение 5 мин.; это и есть скорость дегидрирования.

Когда объем спирта в колбе 1 уменьшится до ~20 мл, отключают склянку 12, удаляют горелку и выключают нагреватель. Дистиллят, который содержит карбонильное соединение и немного воды, сушат над безводным сульфатом магния и медленно перегоняют на фракционной колонке с вакуумной рубашкой (15×1,5 см) с насадкой из спиралей Фенске (3 мм). Карбонильное соединение взвешивают, рассчитывают степень превращения (70—90% в расчете на спирт) и записывают температуру кипения и показатель преломления полученного соединения. Образец помещают в склянку с этикеткой или в ампулу.

Катализатор, работающий в течение некоторого времени, теряет свою активность. Чтобы выжечь отложившийся на нем уголь и вернуть катализатору активность (регенерация катализатора), его нагревают 1 час в реакционной трубке до 320° в медленном токе воздуха.

#### Получение пропионитрила из пропионовой кислоты и аммиака в присутствии катализатора—основного фосфата алюминия при 400°



Чтобы подавить образование диэтилкетона, требуется четырехкратный избыток аммиака.

Приготовление катализатора<sup>1</sup>. Растворяют 40 г сульфата алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  приблизительно при 30°

<sup>1</sup> Англ. пат. 649980 (1951).

в 350 мл воды и смешивают с раствором 13 г соды и 14 г вторичного фосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в 300 мл воды при 40°. Осадок несколько раз промывают водой (декантацией) и полученный густой шлам перемешивают с 200 г пемзы (3—8 меш). Массу нагревают на чистом стальном противне, перемешивая ее термометром на 500°, заключенным для защиты в трубку из стекла пирекс, до тех пор, пока не испарится вода и температура массы не достигнет 400°.

Реакционная трубка. Процесс ведут в кварцевой реакционной трубке размером 90×2,5 см (рис. 54), которая окружена тесно прилегающей медной трубкой (длина 75 см) с электронагревателем, с помощью которого можно достигнуть температуры до 600°. Нагреватель регулируется реостатом. Витки обмотки нагревателя покрывают среднюю часть медной трубки длиной 60 см, благодаря чему температура вдоль всего слоя катализатора одинакова. Температуру катализатора измеряют термодарой, которую помещают в узкую трубку (длина 50 см) из стекла пирекс, устанавливаемую в центре реакционной трубки.

Ход работы. В кварцевую трубку 4 с нижнего конца через отверстия в пробке 10 недалеко от вмятин 8 вставляют кварцевую трубку 9 для термодары и трубку для присоединения холодильника. Проталкивают через верх пробку из стеклянной ваты и укладывают ее близ вмятин 8. Через верх в кварцевую трубку загружают кусочки кварца (20 г, 4 мм) так, чтобы образовался небольшой их слой над вмятинами. Затем загружают 170 мл катализатора — основного фосфата алюминия и опять слой измельченного кварца (60 г) высотой 10 см для образования зоны предварительного нагрева. В находящуюся сверху пробку 3 вставляют трубку для подвода аммиака и капельную воронку 1 из стекла пирекс со счетчиком капель 2. Отверстия пробки смазывают силиконовой смазкой, а конец капельной воронки осторожно погружают на 12 мм в слой кварца. Кварцевую трубку устанавливают вертикально, как показано на рис. 54, соединяют ее с холодильником 11 и приемником 12. В холодильник помещают с одной или обеих сторон рыхлые пробки из стеклянной ваты, чтобы облегчить конденсацию тумана жидкости из газового потока. Аммиак из аммиачного баллона через реометр (или счетчик пузырьков, содержащий медицинский парафин) поступает в верх реакционной трубки и, пройдя всю систему, улавливается в присоединенном к приемнику 12 аспираторе 13. Через ловушку и холодильник пропускают воду.

Включают нагреватель реакционной трубки и, пользуясь реостатом, устанавливают вдоль всей обогреваемой части трубки равномерную температуру 400—410°. Затем пропускают

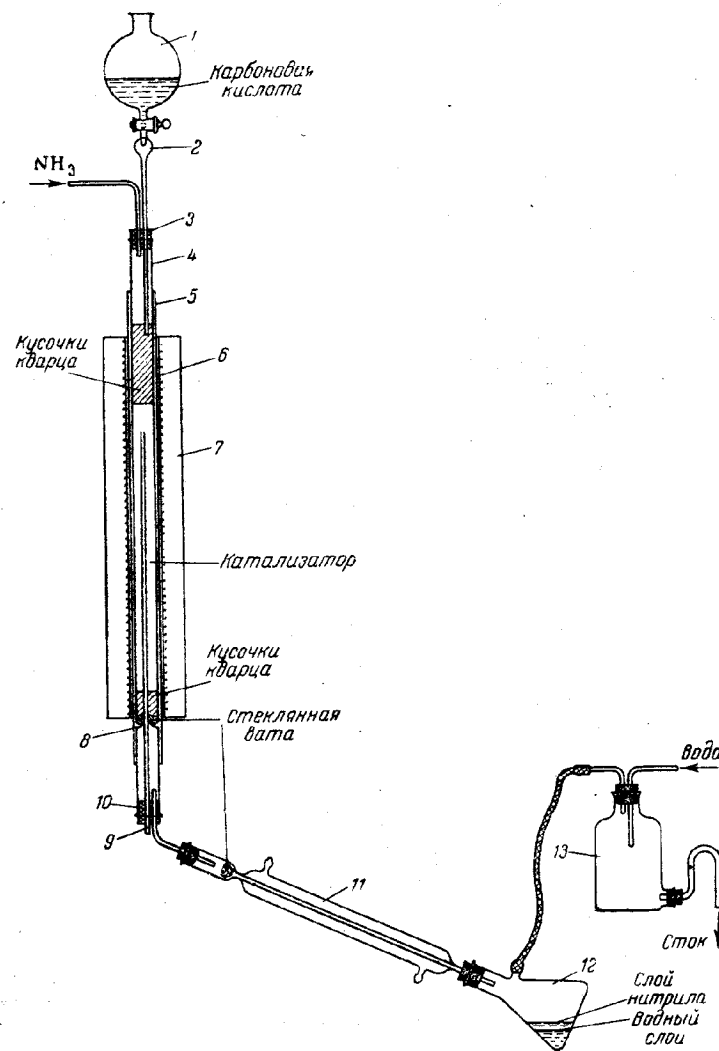


Рис. 54. Прибор для газовой фазы превращения карбоновых кислот в нитрилы: 1 — капельная воронка; 2 — счетчик капель; 3, 10 — резиновые пробки; 4 — кварцевая реакционная трубка; 5 — медная трубка; 6 — обмотка электронагревателя; 7 — теплоизоляция из минеральной ваты (как для паровых труб); 8 — вмятины на трубке; 9 — кварцевая трубка для термодары; 11 — холодильник; 12 — приемник; 13 — аспиратор (1,5 л).

газообразный аммиак ( $\sim 1,7$  л/мин), а из капельной воронки—40 мл пропионовой кислоты (в течение 30—60 мин.), все время поддерживая в реакционной трубке температуру 400—410°. Еще 5 мин. пропускают аммиак, затем закрывают аммиачный баллон, прекращают подачу воды в аспиратор 13 и выключают нагреватель.

Содержимое приемника переносят в делительную воронку емкостью 100 мл и отделяют нижний слой (вода, содержащая немного пропионата аммония, пропиоамида, пропионитрила и диэтилкетона). Верхний слой (пропионитрил) дважды промывают равным объемом раствора 40 г безводного хлорида кальция в 65 мл 2 н. раствора соляной кислоты и дважды равным объемом насыщенного раствора соды. Нитрил сушат над безводным хлоридом кальция и перегоняют при атмосферном давлении на колонке с вакуумной рубашкой ( $15 \times 1,5$  см) и насадкой из спиралей Фенске (3 мм). Записывают выход ( $\sim 80\%$ ), температуру кипения (96—97°) и показатель преломления. Переносят нитрил в склянку с этикеткой.

Катализатор должен сохранять активность в течение 120 час. работы. Для удаления осаждающегося угля, т. е. для регенерации катализатора, его нагревают в течение 1 часа в трубке при 400°, медленно просасывая воздух через систему (низ трубки соединяют с водоструйным насосом).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Беркман, Моррель, Эглофф, Катализ в неорганической и органической химии, ч. 1 и 2, Гостоптехиздат, М. Л., 1949.  
 Frankenberg, Komarewsky, Rideal, Advances in Catalysis and Related Subjects, Academic Press, New York, 1952, vol. IV и предыдущие тома.  
 Hurd, The Pyrolysis of Carbon Compounds (Am. Chem. Soc. Monograph № 50) The Chemical Catalog Company, Inc., New York, 1929.

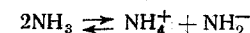
## Глава 17

### РЕАКЦИИ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

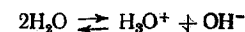
#### Введение

Жидкий аммиак является хорошим растворителем для многих органических и неорганических веществ, включая щелочные и щелочноземельные металлы, и поэтому в среде жидкого аммиака хорошо протекают некоторые реакции.

Жидкий аммиак слабо ионизирован



Аммоний-ион и амид-ион аналогичны иону гидроксония и гидроксил-иону, образующимся при диссоциации воды



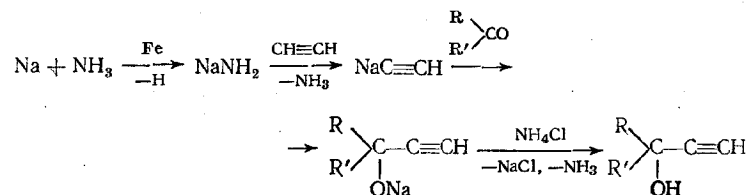
Поэтому в среде жидкого аммиака аммонийные соли и амиды металлов реагируют соответственно как кислоты и основания.

В жидком аммиаке можно проводить следующие органические реакции: дегидрирование при помощи амида натрия; дебензилирование простых и сложных О- и S-бензиловых эфиров металлическим натрием; восстановление ацетиленов в транс-олефины натрием и этиловым спиртом; металлизирование натрием или амидом натрия. В частности, жидкий аммиак является прекрасной средой для получения ацетиленидов натрия и проведения реакций с этими соединениями. Пригодность производных ацетилена для получения ряда соединений в значительной степени зависит от того, что сам ацетилен с амидом натрия в жидком аммиаке дает монопоташное производное, в то время как с реактивом Гриньяра образуется диметаллическое производное ( $\text{XMgC}\equiv\text{CMgX}$ ). Ацетиленид натрия и металлические производные ацетиленов ( $\text{RC}\equiv\text{CMe}$ , где  $\text{Me}=\text{Na}, \text{Li}, \frac{1}{2}\text{Ca}$  и др.) реагируют, например, с первичными галоидалкилами, с образованием алкилацетиленов, и с альдегидами и кетонами, с образованием спиртов ацетиленового ряда — этинилкарбинолов.

Спирты ацетиленового ряда, являющиеся производными полиеновых альдегидов и кетонов, нашли применение для синтеза витамина А и каротиноидов.

### Получение этинилкарбинолов из ацетилена

Реакция протекает по следующей схеме:



Работа с жидким аммиаком должна проводиться в хорошей тяге, с применением защитных очков и перчаток; следует иметь наготове респиратор с патроном для абсорбции аммиака.

**Получение амида натрия<sup>1</sup>.** Прибор собирают, как показано на рис. 55.

В трехгорлую колбу 9 емкостью 500 мл, помещенную в чашу 10, наполненную кусочками пробки в качестве термической изоляции, наливают из перевернутого вентилем вниз баллона около 250 мл жидкого аммиака. Включают мешалку 6 и добавляют 0,1 г тщательно растертого нитрата железа (гидратированного) и затем 0,1 г металлического натрия. Как только цвет раствора из синего станет бурно-черным, прибавляют еще 11,5 г натрия (кусочки размером ~0,5 см<sup>3</sup>) в течение 10—15 мин и пропускают через жидкий аммиак медленный ток азота. Через 25—60 мин., когда образование амида натрия закончится, цвет раствора из темно-синего станет светло-серым. Иней, образовавшийся снаружи колбы, удаляют спиртом.

Натрий, растворенный в жидком аммиаке (синий раствор), в присутствии катализатора реагирует с аммиаком с образованием амида натрия (серая суспензия) и водорода. Промотором этой реакции является перекись натрия, поэтому если в жидком аммиаке или в азоте содержится недостаточное количество кислорода для образования некоторого количества перекиси, то получение амида натрия идет очень медленно. В этом случае через жидкий аммиак в течение нескольких минут пропускают быстрый ток воздуха.

**Получение ацетиленида натрия.** Прибор собирают по схеме, приведенной на рис. 55. Ацетилен пропускают через предохранительный ртутный клапан, ловушку, охлаждаемую твердой углекислотой и спиртом (для конденсации ацетона)\*, промывалку, содержащую концентрированную серную кислоту,

<sup>1</sup> Неорганические синтезы, Сб, 2, 125, Издательств, М., 1951.

\* В баллоне ацетилен растворен в ацетоне, абсорбированном пористым материалом.

пустую промывалку, присоединенную обратной стороной (см. рис. 55). Очищенный таким образом ацетилен пропускают через трубку в реакционную колбу, которая содержит суспензию

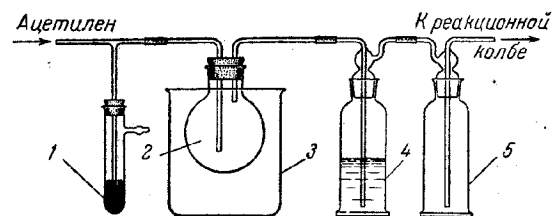


Рис. 55. Прибор для реакций в жидком аммиаке:

1—ртутный предохранительный клапан; 2—ловушка; 3—стакан для смеси спирта и углекислоты (1 л); 4, 5—промывалки; 6—мешалка с ртутным затвором; 7—капельная воронка (100 мл); 8—трубка с патронной наставкой; 9—реакционная колба (500 мл); 10—чаша с кусочками пробки.

амида натрия в жидком аммиаке. Ацетилен пропускают со скоростью приблизительно 1 л/мин до тех пор, пока цвет реакционной смеси не станет темным (~через 1 час), что указывает на завершение образования ацетиленида.

**Взаимодействие ацетиленида натрия с карбонильным соединением.** Скорость пропускания ацетилена уменьшают до ~50 мл/мин и добавляют в эту же колбу в течение 30 мин. раствор карбонильного соединения в сухом эфире (50 мл). Для приобретения навыка можно провести реакции со следующими соединениями: 1) циклогексанонам (49 г), 2) ацетоном (29 г. вы-

сушеный над поташом) или 3) бензальдегидом (53 г, свежий, перегнанный). Реакционную смесь продолжают перемешивать еще 3 часа, затем закрывают вентиль на баллоне ацетилена и из реакционной колбы вынимают подводящую газ трубку. Медленно, в течение 15 мин., добавляют 30 г хлорида аммония

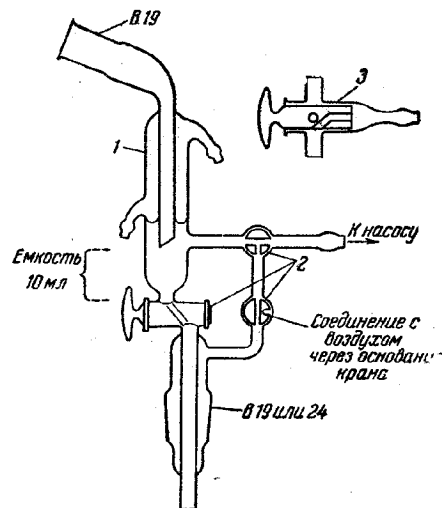


Рис. 56. Видоизмененный приемник Линстеда:  
1—конденсатор; 2—пустотелые краны; 3—детали устройства пустотелого крана.

В случае необходимости на этой стадии можно реакционную смесь оставить на ночь при условии, что колба на три четверти наполнена жидким аммиаком.

Чашку с кусочками пробки удаляют и дают испариться большей части аммиака. Перемешивание продолжают, и для ускорения испарения колбу погружают в теплую воду. Добавляют 100 мл эфира, фильтруют и осадок на фильтре тщательно промывают эфиром (около 300 мл). Эфир после промывки объединяют с фильтратом и для полного удаления аммиака отгоняют примерно 200 мл эфира. Остаток эфирного раствора встряхивают с насыщенным раствором бисульфита натрия, приготовленным из 48 г метабисульфита натрия и 76 мл воды. Смесь фильтруют и осадок на фильтре промывают эфиром. Эфирный раствор сушат сперва над безводным сульфатом натрия, затем над безводным карбонатом калия и фильтруют. Из капельной воронки добавляют раствор в колбу Кона емкостью 50 мл, нагреваемую на паровой бане, и отгоняют эфир. К остатку жид-

кости добавляют 0,1 г безводного карбоната калия и кипяильники (палочки или капилляры), предотвращающие толчки при кипении. Колбу соединяют с приемником Перкина или видоизмененным приемником Линстеда (рис. 56) и содержимое подвергают фракционной перегонке.

1) 1-Этилциклогексанол — продукт взаимодействия с циклогексанолом. После повторной разгонки получают препарат с кип. 67—69° при 10 мм рт. ст.; выход спирта 12—18 г.

2) 3-Метилбутин-1-ол-3 — продукт взаимодействия с ацетиленом. Кипит при 102—104° (760 мм рт. ст.). Иногда образуется азеотропная смесь с водой (26%), кипящая при 90°, из которой вода может быть удалена безводным карбонатом калия. Выход спирта 8—12 г.

3) 3-Фенилпропин-1-ол-3 — продукт взаимодействия с бензальдегидом. После повторной перегонки над безводным карбонатом калия (0,1 г) получают препарат с т. кип. 94° при 0,7 мм рт. ст.; выход спирта 13—15 г. При охлаждении спирт закристаллизовывается; получается препарат с т. пл. 28,5°. Его перекристаллизовывают из смеси эфира с петролевым эфиром (т. кип. 40—60°), для чего колбу, содержащую раствор, погружают в баню со спиртом и твердой углекислотой и понижают температуру раствора до —40° (пентановый термометр). Осадок собирают на охлаждаемом фильтре (см. рис. 29, б, стр. 488).

Записывают температуру кипения, показатель преломления и выход этилкарбинола\*. Полученные спирты не должны содержать примесей карбонильных соединений (проба с 2,4-динитрофенилгидразином). Образцы помещают в склянки с этикетками.

## ЛИТЕРАТУРА

### Общая часть

Emeléus, Anderson, *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*, Routledge and Kegan Paul, London, 1952, Ch. 17.

Johnson, *Chem. Rev.*, 26, 1 (1940).

Реакции неорганических и органических соединений с растворами металлов в жидком аммиаке

Birch, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, London, 4, 69 (1950).

Farnelius, Watt, *Chem. Rev.*, 20, 195 (1937).

Watt, *Chem. Rev.*, 46, 289, 317 (1950).

Vaughan, Yost, Nieuwland, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 2120 (1934).

### Получение спиртов ацетиленового ряда

Heilbron, *J. Chem. Soc.*, 1948, 386.

Johnson, *Chemistry of Acetylenic Compounds*, Edward Arnold and Co., London, 1946, vol. I.

Oroshnik, Mebane, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2062 (1949).

\* При некотором навыке можно получить удвоенные выходы.

## Глава 18

## ПРЕПАРАТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛЮМОГИДРИДА ЛИТИЯ

## Введение

Алюмогидрид лития является прекрасным реагентом для восстановления и гидрирования некоторых полярных групп. Например, группы  $-\text{COCl}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$  и  $-\text{CHO}$  восстанавливаются до  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , группа  $>\text{CO}$  до  $>\text{CHON}$ ; группы  $-\text{CONH}_2$  и  $-\text{CH}=\text{NOH}$  до  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ , а первичные и вторичные галоидалкилы часто восстанавливаются до углеводородов. Двойные и тройные углерод-углеродные связи гидрируются только в том случае, когда они находятся в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положении к полярной группе.

Хотя реактив Мейервейна-Понндорфа является специфичным реагентом для восстановления карбонильных соединений и обладает поэтому рядом преимуществ, например при восстановлении  $>\text{CO}$  в  $\alpha$ - или  $\gamma$ -кетозфирах, в других случаях выгоднее пользоваться алюмогидридом лития.

Восстановление алюмогидридом лития протекает при низкой температуре (комнатной или более низкой) и обычно быстро и до конца (т. е. отсутствуют побочные реакции). Восстанавливаемое вещество медленно прибавляют (труднорастворимые вещества вводят в реакцию с помощью продолжительной экстракции) к избыточному количеству гидрида, суспендированному в диэтиловом эфире, тетрагидрофуране или в некоторых случаях в дибутиловом эфире.

Избирательное восстановление полярных групп в присутствии других групп, способных к восстановлению, часто может быть достигнуто при обратном порядке добавления реагентов; к восстанавливаемому веществу медленно прибавляют алюмогидрид лития, в результате чего в растворе отсутствует избыток реактива. Так, при обратном порядке добавления гидрида группу  $-\text{CN}$  можно восстановить до  $-\text{CH}=\text{NH}$  (при нормальном порядке добавления реагентов образуется  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ ), коричный альдегид — в коричный спирт (при нормальном порядке добавления реагента образуется гидрокоричный спирт).

Восстановление коричневого альдегида в гидрокоричный спирт (Нормальный порядок добавления реагентов)<sup>1</sup>

Так как в процессе реакции выделяется водород, нужно следить за тем, чтобы вблизи установки не было огня. Для перемешивания пользуются мешалкой с экранированным или бесщеточным мотором.

Всушивают в сушильном шкафу трехгорлую колбу емкостью 500 мл, капельную воронку на 100 мл и холодильник с двойным охлаждением.

Растирают в ступке под слоем высушенного над натрием диэтилового эфира 2,9 г алюмогидрида лития (0,076 моля;

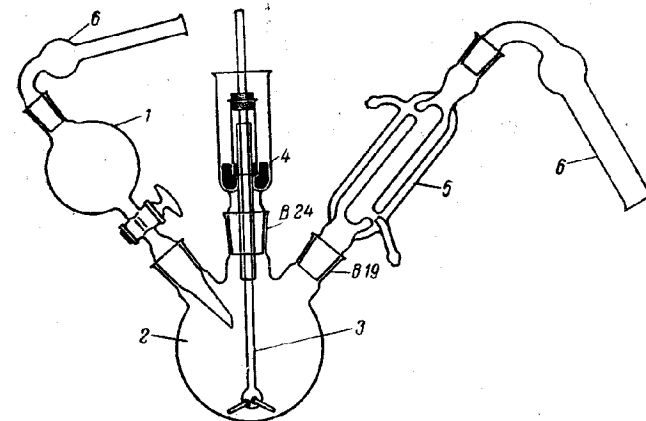


Рис. 57. Прибор для восстановления алюмогидридом лития при нормальном порядке добавления реагентов:

1 — капельная воронка; 2 — трехгорлая колба (500 мл); 3 — мешалка; 4 — ртутный затвор; 5 — холодильник с двойным охлаждением (длина 15 см); 6 — хлоркальциевые трубки.

50%-ный избыток) и смывают его 100 мл сухого эфира в трехгорлую колбу. Аппаратуру собирают, как показано на рис. 57, и включают мешалку. Из капельной воронки добавляют раствор 10 г свежеперегнанного коричневого альдегида (0,076 моля) в 75 мл сухого эфира с такой скоростью, чтобы эфир в колбе слегка кипел. Через 10 мин. после окончания прибавления альдегида колбу охлаждают ледяной водой и, продолжая перемешивать реакционную смесь, осторожно прибавляют к ней 12 мл воды (для разложения избытка алюмогидрида лития). После этого добавляют 95 мл 10%-ной серной кислоты. Эфирный слой

<sup>1</sup> Nyström, Brown, J. Am. Chem. Soc., 69, 1197, 2548 (1947); 70, 3738 (1948).



отделяют, а водный экстрагируют эфиром (2 раза по 30 мл). Эфирные вытяжки соединяют вместе и сушат над безводным сульфатом натрия. Перегонкой в вакууме выделяют пидрокоричный спирт (т. кип. 120—121° при 13 мм рт. ст.; выход 8—9 г). Чтобы удостовериться в отсутствии коричневого альдегида, производят пробу с 2,4-динитрофенилгидразином.

Записывают температуру кипения, показатель преломления и выход полученного спирта и переносят последний в склянку с этикеткой или ампулу.

#### Восстановление коричневого альдегида в коричный спирт (Обратный порядок добавления реагентов)<sup>1</sup>

Раствор алюмогидрида лития (~1 г) в сухом диэтиловом эфире (50 мл) готовят и фильтруют, как описано на стр. 565.

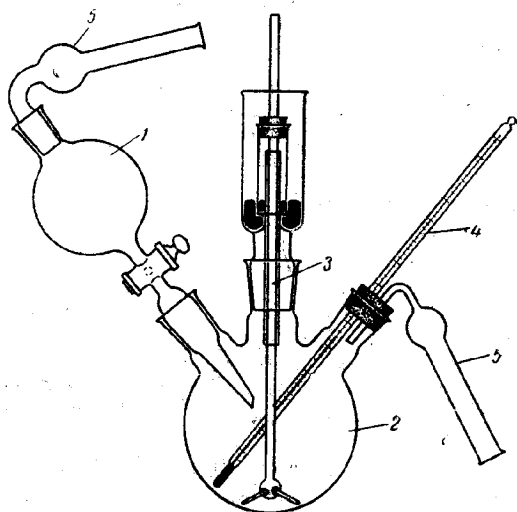
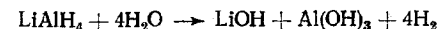


Рис. 58. Прибор для восстановления алюмогидридом лития при обратном порядке добавления реагентов: 1—капельная воронка; 2—трехгорлая реакционная колба; 3—мешалка; 4—пентановый термометр; 5—хлоркальциевые трубки.

Определяют содержание реагента в растворе. Для этого помещают 2 мл испытуемого раствора в мерную колбу на 25 мл, разбавляют сухим эфиром, перемешивают, и с помощью при-

<sup>1</sup> Hochstein, Brown, J. Am. Chem. Soc., 70, 3484 (1948).

бора Церевитинова (см. рис. 71, стр. 564) определяют объем водорода, выделяющийся при обработке 5 мл раствора 5 мл воды.



Из полученных показаний рассчитывают (в г/мл) содержание алюмогидрида лития в исходном растворе.

В колбу помещают 10 г (0,076 моля) раствора свежеперегнанного коричневого альдегида в 25 мл сухого эфира и собирают прибор, как показано на рис. 58. Включают мешалку, колбу охлаждают смесью соли и льда так, чтобы температура внутри колбы была —10° (пентановый или спиртовой термометр), и в течение 30 мин. прибавляют раствор 0,78 г (10%-ный избыток) алюмогидрида лития в эфире с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше +10°. Для разрушения избытка реагента осторожно добавляют, продолжая перемешивание, 3 мл воды и затем 25 мл 10%-ной серной кислоты. Эфирный слой отделяют, а водный экстрагируют эфиром (2 раза по 50 мл). Эфирные растворы объединяют и сушат над сульфатом магния. Отгоняют эфир, и перегонкой остатка в вакууме выделяют коричный спирт (т. кип. 139° при 14 мм рт. ст.; выход 8—9 г). При охлаждении спирт закристаллизовывается (т. пл. 33°).

Записывают температуру кипения, температуру плавления, выход и помещают полученный спирт в соответствующую тару.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Органические реакции, т. 6, Издательство М., 1953, стр. 409.  
Chaikin, Brown, J. Am. Chem. Soc., 71, 122 (1949).  
Nystrom, Chaikin, Brown, J. Am. Chem. Soc., 71, 3245 (1949).

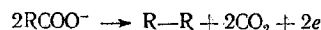
## Глава 19

## ПРЕПАРАТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ

## Введение

В препаративной химии электролиз используется главным образом для осуществления следующих трех типов реакций: а) катодное восстановление, б) анодное окисление, в) анодное сочетание.

Анодное сочетание впервые описано Кольбе<sup>1</sup>, который путем электролиза солей алифатических карбоновых кислот  $\text{RCOOH}$  получил различные продукты, в числе которых были двуокись углерода и углеводороды  $\text{R-R}$ ;



Электролиз этого типа является удобным синтетическим методом получения многих симметричных соединений, например пергидробиксина и пергидрокроцетина<sup>2</sup>. При электролизе алифатических карбоновых кислот и неполных эфиров дикарбоновых кислот, не имеющих заместителей в  $\alpha$ -положении, реакция обычно протекает с хорошим выходом. При электролизе  $\alpha, \beta$ - и  $\beta, \gamma$ -ненасыщенных кислот и бензойной кислоты соответствующие углеводороды образуются в незначительных количествах.

Реакция Кольбе не ограничивается синтезом только симметричных соединений. При электролизе смесей карбоновых кислот  $\text{RCOOH}$  и  $\text{R'COOH}$  или неполных эфиров дикарбоновых кислот образуются продукты  $\text{R-R}$ ,  $\text{R'-R'}$  и  $\text{R-R'}$ . При соответствующем соотношении исходных продуктов можно получать с хорошим выходом несимметричные соединения  $\text{R-R'}$  (например, синтез  $\pm$  мускона)<sup>3</sup>.

Растворителями в реакциях анодного сочетания обычно являются вода или метиловый спирт. При электролизе водных растворов можно получить соответствующие углеводороды с высоким выходом при соблюдении следующих условий: ведут работу с концентрированными растворами карбоновых кислот,

<sup>1</sup> Kolbe, Ann., 69, 257 (1849).

<sup>2</sup> Karrer, Benz, Morf, Raudnitz, Stoll, Takahashi, Helv. Chim. Acta, 15, 1399 (1932); Karrer, Benz, Stoll, там же, 16, 297 (1933).

<sup>3</sup> Hunsdiecker, Ber., 75, 1197 (1942).

содержащих небольшие количества натриевых солей, при температуре ниже  $5^\circ$ , на гладком платиновом аноде и при высоких плотностях тока. В этих условиях побочные реакции, приводящие к образованию спиртов (реакция Хофер—Мейста) и олефинов, сводятся к минимуму. При электролизе растворов веществ в метиловом спирте строгое выдерживание условий, по-видимому, оказывает меньшее влияние на достижение оптимального выхода.

## Получение гексакозана

Растворяют 5 г чистой миристиновой кислоты в теплом растворе метилата натрия, полученном растворением 0,1 г натрия в 25 мл метилового спирта. Раствор помещают в цилиндрический электролизер размером  $25 \times 3$  см (рис. 59). Тотчас же туда погружают платиновые электроды ( $3 \times 2$  см; зазор 4—8 мм). Последние присоединяют через переменное сопротивление, амперметр и переключатель к источнику постоянного тока

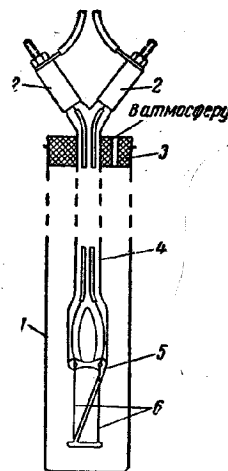


Рис. 59. Электролитическая ячейка: 1—цилиндрическая стеклянная ячейка ( $25 \times 3$  см); 2—клеммы; 3—резиновая пробка; 4—стеклянная трубка; 5—рамка из стеклянного стержня для поддержки электродов; 6—платиновые электроды.

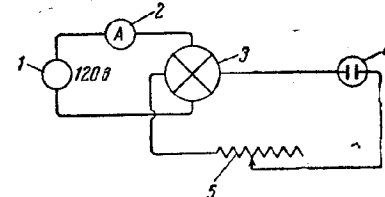


Рис. 60. Электрическая схема препаративного электролиза:

1—источник постоянного тока; 2—амперметр; 3—переключатель; 4—ячейка электролизера; 5—сопротивление.

(120 в) и пропускают ток силой  $\sim 1$  а (рис. 60). Если вследствие покрытия электродов труднорастворимыми побочными продуктами течение тока прекращается, то с помощью переключателя время от времени меняют направление тока. Электролизер охлаждают ледяной водой.

Когда электролит становится слабощелочным (рН 7—8 по универсальной индикаторной бумаге), ток выключают. Содержимое электролизера нейтрализуют уксусной кислотой (несколько капель) и затем большую часть растворителя удаляют

нагреванием в вакууме (см. рис. 52, стр. 521). Остаток выливают в воду и смесь экстрагируют эфиром. Эфирный раствор промывают разбавленным едким натром\*, водой, сушат над хлористым кальцием и отгоняют эфир. Остаток перекристаллизовывают из петролейного эфира (т. кип. 40—60°). Записывают выход (2,0—2,4 г) и температуру плавления гексакозана (т. пл. 57—58°). Образец хранят в склянке с этикеткой.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Брокман, Электрохимия органических соединений. ОНТИ, Химтеорет. Л., 1937.  
 Swann, Trans. Electrochem. Soc., 69, 287 (1936); 77, 460 (1940); 88, 10 (1945).  
 Weedon, Quart. Rev. Chem. Soc. (London), 6, 380 (1952).  
 Weissberger, Technique of Organic Chemistry, Interscience Publishers, Inc., New York, 1948, vol. II, p. 143.

\* Если электролиз не был доведен до конца, то на этой стадии могут возникнуть некоторые трудности. Если выделится миристиат натрия, его отфильтровывают. Но если обе фазы образуют эмульсию, то в смеси растворяют едкий натр, охлаждают и добавляют еще некоторое количество воды и эфира.

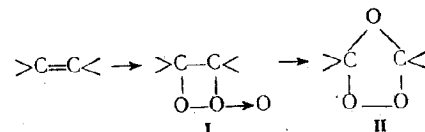
## Глава 20

### ОЗОНОЛИЗ

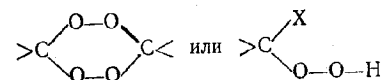
#### Введение

Озон легко атакует этиленовые углеводороды (одна молекула озона реагирует с одной двойной связью), образуя озониды, при разложении которых получают карбонильные соединения. В результате этого процесса происходит разрыв углерод-углеродной связи. Идентифицируя образующиеся карбонильные соединения и определяя их выход, можно судить о положении двойных связей в олефинах. Поэтому озонлиз часто используют для установления строения исследуемых веществ.

Штаудингер<sup>1</sup> высказал предположение, что сперва образуется озонид (I), который затем перегруппировывается (иногда со взрывом) в изоозонид (II) (или полимеризуется)



Из недавней работы Криги<sup>2</sup> следует, что озон может непосредственно расщеплять двойную связь с образованием соединений, содержащих группу  $>CO$ , и перекисных соединений, таких, как



где  $HX$  — растворитель. Расщепление ароматических соединений озонем может идти через образование  $\pi$ -комплекса<sup>3</sup>.

Если продукты озонлиза обработать водой или восстановить, то из соединения с одной двойной связью образуются два карбонильных соединения. При обработке водой могут быть получены карбоновые кислоты вместо альдегидов, которые обра-

<sup>1</sup> Staudinger, Ber., 58, 1088 (1925).

<sup>2</sup> Criegee, Ann., 583, 1 (1953); Blunt, Lohaus, там же, стр. 2; Lohaus, там же, стр. 6.

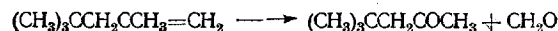
<sup>3</sup> Badger, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 71, 468 (1952).

зуются при восстановлении. Обработка продуктов озонирования перекислотами приводит к непосредственному образованию кетонов и карбоновых кислот<sup>1</sup>.

Пропускают ток сухого смешанного с озоном (15%) кислорода через раствор олефина в инертном, по отношению к озону, растворителе, — например в уксусной кислоте, четыреххлористом углероде, хлороформе, гексане или этилацетате, при комнатной или более низкой температуре. Озон получают на высоковольтной установке. Озонолиз продолжают до прекращения быстрой абсорбции озона. Избыток озона ведет к общей окислительной деструкции, и его следует избегать.

Затем продукт озонирования обрабатывают одним из обычно принятых методов. Существуют разнообразные способы выделения и разделения продуктов реакции.

### Озонолиз 2,4,4-триметилпентена-1



Формальдегид идентифицируют и выделяют в виде производного димедона, а 4,4-диметилпентанон-2 — в виде 2,4-динитрофенилгидразона.

Большинство озонидов взрывоопасны, поэтому следует работать в защитных очках и предохранять аппаратуру экранами из армированного стекла.

Из кислородного баллона через диафрагменный редукционный вентиль в озонатор в течение 2—3 мин. пропускают медленный ток кислорода. Затем подключают озонатор к источнику тока. Взвешивают с точностью до 1 мг в пробирке (5,0 × 1,2 см), вставленной в частично просверленную пробку, примерно 800 мг чистого олефина. В реакционную склянку (склянка Дрекселя емкостью 150 мл) помещают 50 мл ледяной уксусной кислоты и осторожно вводят в нее пробирку с отвешенным олефином, закрывают склянку пробкой и содержимое ее перемешивают. Затем склянку погружают почти по горло в литровый стакан с холодной водой (рис. 61). С помощью трубки из поливинилхлорида соединяют склянку с озонатором, а отводную трубку склянки с ловушкой — склянкой Дрекселя емкостью 150 мл, содержащей 50 мл дистиллированной воды. Отводную трубку ловушки соединяют с трубопроводом, ведущим за пределы лаборатории (или же с колонкой, наполненной битым стеклом, увлажненным концентрированным водным раствором щелочи), так как озон раздражает легкие. Устанавливают такую скорость газового потока, чтобы в течение

<sup>1</sup> Wilms, Ann., 567, 96 (1950)

1,5 часа проходило 0,01 моля озона. Скорость газового потока удобно измерять с помощью реометра или по количеству пузырьков газа, выделяющихся в секунду.

Приблизительно через 80 мин. присутствие озона в отходящих из ловушки газах (вторая склянка Дрекселя) определяют с помощью увлажненной иодокрахмальной бумажки. Когда поглощение озона закончится (о чем судят по присутствию последнего в отходящих газах), реакционную склянку отсоединяют и соединяют озонатор с вытяжкой (или с абсорбционной колонкой). Содержимое реакционной склянки переносят в колбу емкостью 250 мл для перегонки с водяным паром, содержащую 2 г цинковой пыли. Реакционную склянку ополаскивают водой из второй склянки и промывные воды добавляют к реакционной массе.

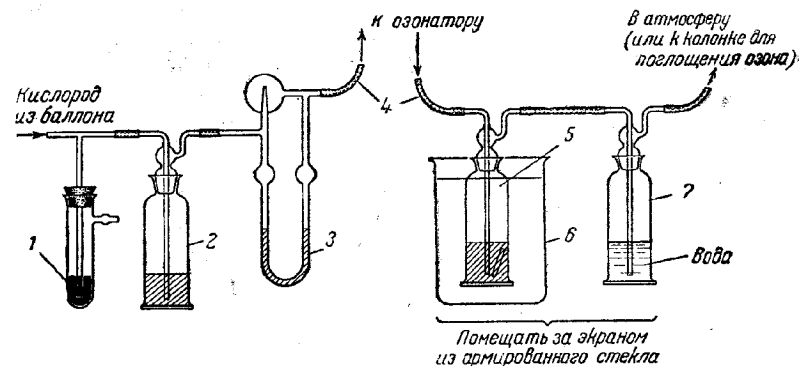


Рис. 61. Прибор для озонирования:

1—предохранительный ртутный клапан; 2—промылка с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3—реометр с дибутилфталатом; 4—трубка из поливинилхлорида; 5—реакционная склянка; 6—стакан с холодной водой (1 л); 7—ловушка.

Прибор для перегонки с паром собирают, как показано на рис. 62, и смесь перегоняют с такой скоростью, чтобы конденсат успевал охлаждаться. При перегонке колбу с реакционной смесью не нагревают. Перегонку с паром продолжают до тех пор, пока карбонильное соединение полностью не перейдет в дистиллят (~250 мл). Для определения конца перегонки время от времени испытывают свежую пробу дистиллята с помощью раствора 2,4-динитрофенилгидразина (см. ниже).

Охлаждают дистиллят ледяной водой, добавляют 4 капли раствора фенолфталеина и нейтрализуют 40%-ным раствором едкого натра (~70 мл). Когда раствор окрасится в исчезающий ярко-розовый цвет, его осторожно подкисляют уксусной

кислотой. Затем добавляют раствор 3 г димедона (5,5-диметил-циклогександион-1,3) в 50 мл 50%-ного этилового спирта. Через 30—60 мин. осадок отделяют, промывают 10 мл 20%-ного этилового спирта и, если нужно, перекристаллизовывают из смеси спирта и воды. Затем осадок сушат в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием. Записывают температуру плавления и вес (~1 г) димедонового производного формальдегида. Переносят его в пробирку с этикеткой.

Фильтрат после отделения производного димедона помещают в перегонную колбу на 1 л и перегоняют с паром, пока

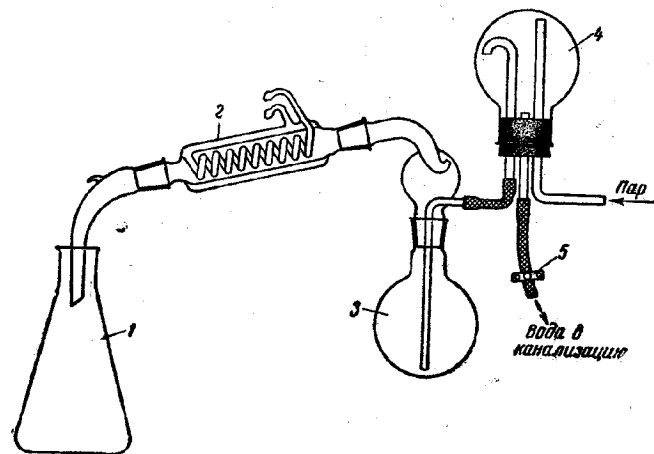


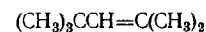
Рис. 62. Прибор для перегонки с водяным паром:

1—приемник (500 мл); 2—холодильник с двойным охлаждением (внутренним и наружным); 3—колба с насадкой для перегонки с паром (250 мл); 4—ловушка для пара; 5—винтовой зажим для спуска воды.

весь кетон не перейдет в дистиллят (проба с раствором 2,4-динитрофенилгидразина). К дистилляту (~30 мл) прибавляют теплый раствор 2,4-динитрофенилгидразина, приготовленного растворением 2 г реагента в 20 мл концентрированной серной кислоты, и приливают 50 мл этилового спирта. Через 30—50 мин. выпавший осадок гидразона отфильтровывают, промывают 30%-ным этиловым спиртом (2 раза по 10 мл), если нужно, перекристаллизовывают из метилового спирта и сушат в вакуум-эксикаторе. Записывают температуру плавления и вес (~1 г) полученного 2,4-динитрофенилгидразона 4,4-диметилпентанона-2.

Выход каждого из продуктов озонολиза выражают в молях на моль олефина.

### Озонолиз 2,4,4-триметилпентена-2



Для проведения реакции пользуются установкой, аналогичной описанной в предыдущем опыте. В маленькую пробирку отweighивают 400 мг олефина, помещают ее в реакционную склянку, содержащую 25 мл уксусной кислоты, и разбивают пробирку стеклянной палочкой. Во вторую склянку, служащую ловушкой, помещают 25 мл воды. Раствор олефина озонируют, как описано выше. Через 45 мин. отходящие газы испытывают на присутствие озона. Если озон проходит, реакционную склянку отключают и содержимое ее перегоняют с водяным паром из колбы емкостью 250 мл в присутствии цинковой пыли (1 г), не нагревая колбы. Перегонку ведут до тех пор, пока все карбонильные соединения не перейдут в дистиллят (~350 мл).

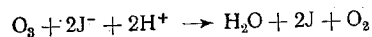
Тем временем озонатор соединяют с вытяжкой и выключают источник тока. Когда весь озон будет вытеснен из озонатора (приблизительно через 10 мин.), закрывают главный вентиль кислородного баллона.

Для разделения карбонильных соединений к дистилляту добавляют раствор 2,4-динитрофенилгидразина, приготовленного из 2 г реагента, как описано выше. Через 30—60 мин. отделяют осадок, промывают его водой и сушат в вакуум-эксикаторе. Далее раствор 200 мг смеси 2,4-динитрофенилгидразонов в 20 мл хлороформа хроматографируют на колонке размером 12×1,8 см. Колонка наполнена густой кашицей из 4 г кизельгура (кислотной промывки) и 16 г бентонита, смешанных в хлороформе. После пропускания смеси 2,4-динитрофенилгидразонов хроматограмму проявляют хлороформом. Непрореагировавший реагент остается вверху колонки в виде красной зоны, а гидразоны разделяются на быстро движущуюся желтую зону и медленно движущуюся оранжевую зону. Когда содержимое желтой зоны перейдет в элюат, отдельно вымывают из колонки оранжевую зону смесью хлороформа и этилового спирта (1:1). Растворы упаривают и определяют выход и температуру плавления каждого производного отдельно. С помощью полученных результатов устанавливают строение олефина.

Ниже приведены температуры плавления некоторых динитрофенилгидразонов (литературные данные):

2,4-Динитрофенилгидразон	Т. пл., °C
ацетона]	128
формальдегида . . . . .	155
4,4-триметилпентанона-2 . . .	101—102
триметилуксусного альдегида .	210

**Калибровка озонатора.** Пропускают газ из озонатора через две последовательно соединенные склянки Дрекселя, одна из которых содержит 50 мл 5%-ного раствора иодида калия в разбавленной уксусной кислоте (1:1), а другая 50 мл воды. Через 90 мин. переносят содержимое первой склянки в коническую колбу емкостью 250 мл и ополаскивают ее водой из второй склянки.



Выделившийся иод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

Количество озона выражают в молях в час для данной скорости газового потока, измеряемой по реометру или счетчику пузырьков.

#### ЛИТЕРАТУРА

Long, Chem. Rev., 1940 27, 437.

## ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

### КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ТЕХНИКА НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

#### Глава 21

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

##### Некоторые замечания относительно взвешивания малых количеств твердых веществ и жидкостей

Полумикровесы в 10—100 раз чувствительней обычных аналитических весов и с их помощью можно производить взвешивание с точностью до 0,01 мг. Чтобы весы правильно работали, следует придерживаться ряда предосторожностей. Весами надо пользоваться очень аккуратно и не делать попыток регулировать их.

Нагружать чашки весов и снимать нагрузку следует всегда, когда это только возможно, через боковые застекленные двери шкафа весов, при закрытой передней стенке шкафа, чтобы предотвратить попадание выдыхаемого воздуха внутрь шкафа весов. Дверки рекомендуется закрывать плавно и никогда не опускать коромысла весов при открытом шкафе.

Весы рассчитаны на максимальную нагрузку 20 г. Аккуратного обращения требует также разновес в виде рейтеров. Подымают и опускают арретир весов спокойно, плавно.

Очень тщательно следят за чистотой весов. Когда взвешивание закончено, шкаф покрывают мягким чехлом из пластика.

К гилям и взвешиваемым стеклянным изделиям нельзя прикасаться руками, их берут пинцетом, щипцами или кусочками замши. Стеклянные предметы перед взвешиванием тщательно вытирают кусочком замши. Все подлежащие взвешиванию предметы выдерживают в течение 10 мин. рядом с весами, чтобы их температура и влажность пришли в равновесие с атмосферными; держать осушитель в шкафу весов не рекомендуется.

Такие предметы, как пробирки с бумажными этикетками или с корковыми пробками, обернутыми целлофаном, нельзя довести до постоянного веса, и поэтому взвешивать их с точностью до 0,01 мг можно, только предварительно удалив этикетки и пробки. Разновесы (10 г и меньше), противовесы и линцет всегда следует хранить в шкафу для весов.

Для предметов, которые часто взвешивают, пользуются противовесами — это экономит время. Для приготовления противовеса подбирают такой кусок медной проволоки или колбочку на 2 мл со свинцовыми дробинками, чтобы вес их был на доли миллиграмма меньше, чем вес постоянно взвешиваемого предмета.

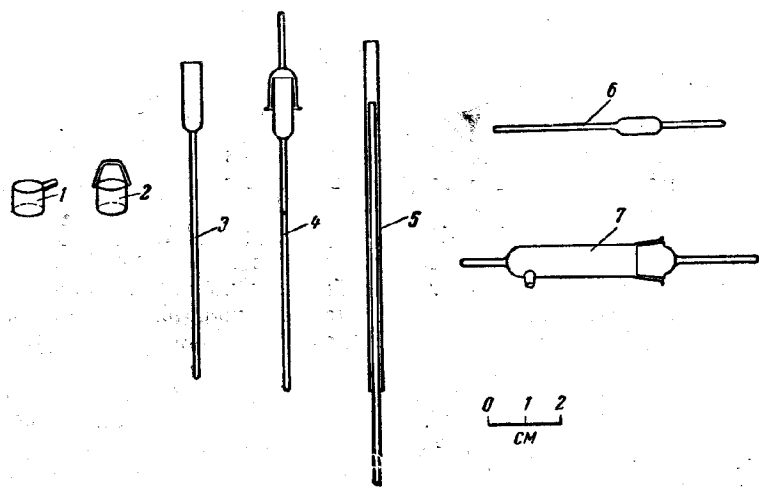


Рис. 63. Приспособления для взвешивания малых количеств твердых и жидких веществ:

1—ковшик; 2—стакан (1 и 2 изготовляет из пробирок размером 5,0×1,0 см); 3—палочка для взвешивания; 4—палочка для взвешивания с колпачком; 5—палочка для взвешивания с приспособлением (поршнем) для выталкивания навески; 6—запаиваемая ампула для взвешивания жидкостей; 7—бюкс для взвешивания жидкостей.

Если два взвешивания предмета не следуют непосредственно одно за другим, то приходится перед каждым взвешиванием устанавливать весы на нуль, т. е. при ненагруженных коромыслах весов устанавливать их так, чтобы волосок, видимый в окуляр микроскопа, совпадал с нулевой точкой освещенной шкалы.

Малые количества твердых и жидких веществ всегда взвешивают в маленькой, очень легкой таре: чашки весов малы даже для помещения на них обычных колб емкостью 10 мл. При взвешивании используют следующие приемы и тару (рис. 63).

Стойкие твердые вещества. Отвешивают такие вещества: а) в лодочке, тигле или ковшике для взвешивания 1 или б) в палочке для взвешивания 3 (рис. 63).

а) Тарированную лодочку, тигель или ковшик для взвешивания помещают на чистое стекло, находящееся вне шкафа весов, и затем микрошпателем вносят туда твердое вещество. Прежде чем поместить тару с навеской на чашку весов, обмахивают ее тонкой кисточкой из верблюжьего волоса.

б) Открытый конец палочки для взвешивания погружают в твердое вещество (палочку оборачивают кусочком замши) или вводят в нее твердое вещество микрошпателем. Палочку обмахивают снаружи кисточкой, подвешивают в горизонтальном положении на крючки весов и взвешивают. Далее большую часть содержимого палочки высыпают в обычную колбу и вновь взвешивают палочку. Для взвешивания веществ, которые прилипают к стеклу, используют палочку с поршнем (рис. 63,5).

Летучие, расплывающиеся или нестойкие твердые вещества взвешивают в лодочке, которую помещают в специальный закрытый бюкс или в палочке для взвешивания с колпачком (рис. 63, 7 и 4).

Стойкие нелетучие жидкости отвешивают в лодочке, тигле или ковше для взвешивания. Жидкость вносят с помощью тонкой пипетки вне весов. Затем сосуд помещают на весы и взвешивают. Если навеску жидкости требуется перевести в мерную колбу, то ее через воронку вымывают растворителем из тигля для взвешивания.

Летучие или нестойкие жидкости. Такие вещества взвешивают в ампуле 6, сделанной из тонкой стеклянной трубки (внутренний диаметр 2—3 мм). Стеклянную трубку длиной 10 см тщательно моют и сушат. В маленьком горячем пламени заправляют трубку на расстоянии 4 см от одного ее конца и вытягивают ручку длиной 2—3 см. Другой конец трубки, приблизительно на расстоянии 1 см от основания ручки, вытягивают в тонкий капилляр. Капилляр отрезают с таким расчетом, чтобы длина его равнялась примерно 3 см. Ампулу протирают замшей и через 10 мин. взвешивают ее. Жидкость вводят в ампулу засасыванием (см. рис. 76, стр. 573). Затем ее помещают в ручную центрифугу, чтобы при центрифугировании жидкость стекла на дно ампулы, охлаждают ампулу (держат за капиллярный конец) в ледяной воде и запаивают кончик в маленьком горячем пламени. Ампулу вытирают замшей и через 10 мин. взвешивают. Острым лезвием или кусочком керамики недалеко от основания капилляра наносят царапину и обламывают ампулу непосредственно перед введением ее в колбу, трубку для сжигания и т. д.

### Полумикроопределение углерода и водорода

Определение количественного содержания элементов в органических соединениях играет очень важную роль на всех стадиях химического исследования, при установлении идентичности веществ и при вычислении эмпирической формулы новых соединений. Наиболее важным является определение углерода и водорода сожжением. Существует много вариантов этого метода, отличающихся между собой в деталях.

В описываемом ниже способе исследуемое вещество нагревают в регулируемом токе кислорода, и для завершения сожжения образующиеся пары пропускают над окисью меди при 600°. Газообразными продуктами сожжения являются двуокись углерода и вода. Наряду с серным ангидридом или иногда сернистым ангидридом (серосодержащие соединения), азотом или его окислами (при азотсодержащих соединениях), хлором, бромом и иодом (соединения, содержащие эти элементы). Для освобождения от галогенидов и части серного ангидрида образующиеся газы пропускают через спекшееся осажденное серебро, а для удаления окислов азота и последних следов окислов серы — через перекись свинца, обогреваемую декалиновым нагревателем.

Серебряная проволока, помещаемая в суженном конце трубки для сожжения, соединенной с поглотительной системой, хорошо проводит тепло и предотвращает конденсацию воды из газовой смеси раньше, чем газы достигнут поглотительных аппаратов. Поглощение воды происходит во взвешенном аппарате, заполненном аскаритом, а поглощение двуокиси углерода — во взвешенном аппарате, заполненном аскаритом. По привесу этих аппаратов рассчитывают процентное содержание углерода и водорода в соединении.

Ход определения. Схема установки показана на рис. 64. Включают главную печь для сожжения 10 и декалиновый нагреватель 9. Следят за тем, чтобы конец трубки для сожжения был сначала закрыт пробкой. В течение 30 мин. через реометр 19 (при открытых кранах 17 и 18) пропускают медленный ток кислорода из кислородного баллона через диафрагменный редукционный клапан.

Затем из трубки для сожжения вынимают пробку и надевают резиновое соединение (пропитанное парафиновым воском); снимают колпачки с поглотительных аппаратов и присоединяют их к прибору, как показано на рис. 65. Очень важно строго выдерживать диаметр и длину капиллярных сужений поглотительных аппаратов и собирать прибор в указанном порядке. Прикасаются к поглотительным аппаратам при помощи кусочков замши; к резиновым соединительным трубкам и кол-

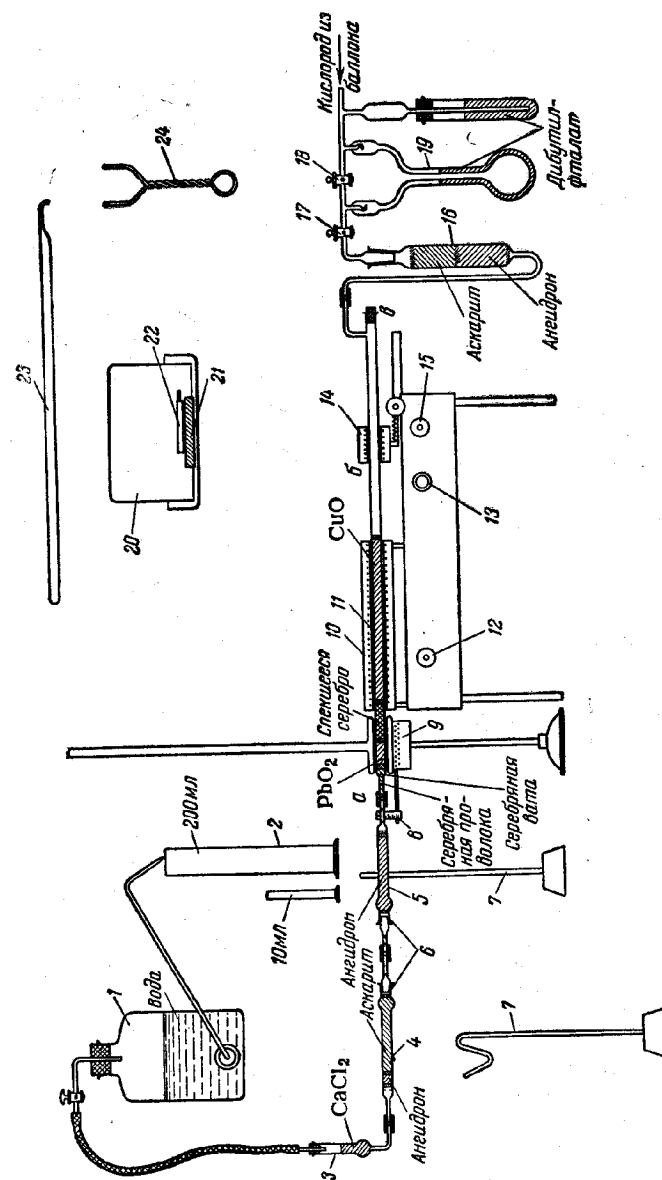


Рис. 64. Схема установки для определения углерода и водорода:

1—склянка Мариотта; 2—черная палочка; 3—осушительная трубка; 4—поглотительный аппарат для воды; 5—поглотительный аппарат для двуокиси углерода; 6—зажимные пинцеты; 7—штатив; 8—нагревательный аппарат; 9—декалиновый нагреватель; 10—неподвижная печь для сожжения; 11—трубка для соединения; 12—выключатель; 13—реометр; 14—передвижная печь; 15—выключатель передвижной печи; 16—трубка для осушки кислорода; 17—краны; 18—краны; 19—реометр; 20—латунная подставка; 21—круглая полированная латунная подставка; 22—фарфоровая лодочка; 23—стеклянная лодочка; 24—проволочные щипцы для поглотительных аппаратов.



пачкам можно прикасаться пальцами. Когда замша, резиновые пробки, соединительные трубки и колпачки не используются, их хранят в закрытом боксе. Аппарат (см. рис. 64) проверяют на герметичность; открывают кран склянки Мариотта и закрывают кран 17 на реометре: вода из склянки не должна выливаться.

Кран 17 открывают. Изменяя угол трубки склянки Мариотта, устанавливают скорость прохождения кислорода через

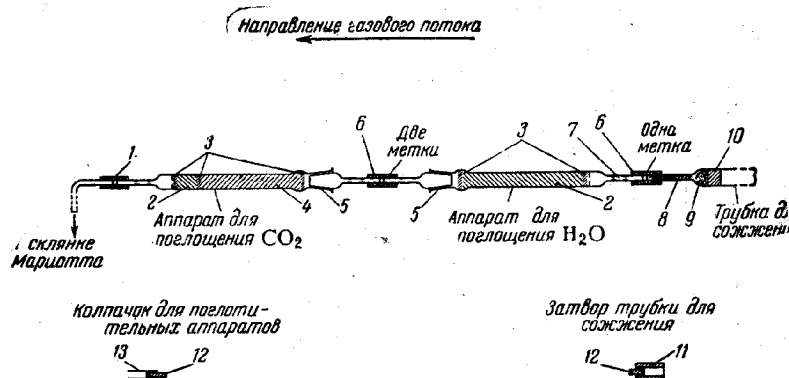


Рис. 65. Детали поглотительной части установки для сжигания:

1 — красная резина; 2 — ангидрон; 3 — вата; 4 — аскарит; 5 — шпифы герметизированные пчелиным воском; 6 — черная резина; 7 — место для нагревательного стержня; 8 — серебряная проволока; 9 — серебряная вата; 10 — асбестовая пробка; 11 — толстостенная красная резина; 12 — стеклянная палочка; 13 — тонкостенная красная резина. Метки нанесены для того, чтобы натягивать резиновые трубки одного и того же диаметра до одного и того же места. Это обеспечивает герметичность и облегчает сборку установки. Все стеклянные соединения должны быть выполнены в стык.

установку, равную 7—8 мл/мин. Кроме того, пользуясь краном 18, устанавливают разность уровней жидкости в реометре (дибутилфталат), равную 2—3 см. Через прибор продолжают пропускать кислород до тех пор, пока в цилиндре не соберется 30 мл воды. Затем кран склянки Мариотта закрывают и отключают поглотительные аппараты 4 и 5 (прикасаются только замшей). Закрывают конец *a* трубки для сжигания пробкой. Резиновые соединительные трубки кладут в закрывающийся стеклянный бокс. Поглотительные аппараты вытирают замшей, помещают в подставку и оставляют на 10 мин. рядом с весами для выравнивания температуры и влажности (закрывать резиновыми колпачками не следует).

Тем временем взвешивают на микровесах лодочку. Для перенесения лодочки с полированной латунной подставки 21, находящейся под стеклянной крышкой 20 (рис. 64), на чашку весов пользуются пинцетом (разновес хранят внутри шкафа

весов). Затем пинцетом снимают лодочку с чашки весов, ставят на стеклянную крышку перед весами и микрошпателем вносят в нее не менее 10 и не более 12 мг испытуемого вещества. Лодочку обмахивают кисточкой из верблюжьего волоса и еще раз взвешивают. Помещают лодочку на латунную подставку (пользуются пинцетом) и закрывают стеклянной крышкой.

По истечении 10 мин. после отсоединения поглотительных аппаратов устанавливают весы на нуль. Переносят поглотительный аппарат для двуокиси углерода 5 с подставки на крючки левой чашки весов, захватывая его щипцами 24 или кусочком замши. Аппарат закрепляют так, чтобы чашка весов не имела перекоса. Затем взвешивают поглотительный аппарат для воды 4. Поглотительные аппараты взвешивают с точностью до 0,01 мг.

Сжигание начинают не позднее чем через 30 мин. после взвешивания аппарата для поглощения воды.

Вынимают пробку, закрывающую трубку для сжигания, и присоединяют поглотительные аппараты точно таким же образом, как и ранее. Нагревательный стержень 8 закрепляют на краю поглотительного аппарата для воды 4. Удаляют резиновую пробку *b* с другого конца трубки для сжигания и пинцетом вводят в нее лодочку. Стеклянной палочкой с тупым концом проталкивают лодочку чуть дальше и устанавливают сразу за передвижной печкой 14 в положении 6. Трубку закрывают пробкой *a*. Открывают кран склянки Мариотта и включают передвижную печь 14. Через несколько минут постепенно начинают передвигать печь вперед по направлению к неподвижной печи 10. Вещество плавится, испаряется и может обуглиться. Печку передвигают очень медленно, так, чтобы высота уровней жидкости на реометре не изменялась. Во время сжигания и поглощения продуктов сжигания прекращается вытекание воды из склянки Мариотта (к этому времени вытекает примерно 90—100 мл). В этом случае приостанавливают продвижение печки вперед и, если нужно, немного отодвигают ее назад, чтобы поддерживать постоянными показания реометра. Через 2—3 мин. вновь начинают постепенно двигать печь 14 вперед, пока она не достигнет печи 10, и оставляют ее в таком положении до тех пор, пока из склянки Мариотта не вытечет 10 мл воды. Затем печь 14 отодвигают в исходное положение и опять постепенно двигают вперед по направлению к печи 10, пока не вытечет еще 50—60 мл воды (т. е. пройдет еще 50—60 мл газа). Затем выключают печь 14.

Когда пройдет 200 мл газа, закрывают кран склянки Мариотта. Отсоединяют поглотительные аппараты, прикасаясь к ним кусочками замши, и удаляют резиновые соединения.

Соединения складывают в закрытый бокс. Аппараты вытирают замшей и, не закрывая их, помещают на проволочной подставке рядом с весами. Конец *a* трубки для сжигания *11* закрывают. Через 10 мин. устанавливают весы на нуль и взвешивают поглотительные аппараты; в первую очередь взвешивают аппарат для поглощения двуокиси углерода.

Тем временем вынимают из трубки для сжигания *11* пробку *в* и стеклянной палочкой с крючком подвигают лодочку к краю трубки. Пинцетом переносят лодочку на латунную подставку и дают ей остыть под стеклянной крышкой. Закрывают трубку *11* пробкой *в*. После взвешивания поглотительных аппаратов в лодочку отвешивают вторую навеску той же пробы и повторяют определение.

После окончания определения выключают неподвижную печь *10* и декалиновый нагреватель *9*, закрывают главный вентиль кислородного баллона и кран *17* реометра. Поглотительные аппараты закрывают резиновыми колпачками и проверяют, закрыта ли трубка для сжигания со стороны конца *a*.

Результаты анализа записывают в следующей форме: найдено  $C \dots \%$ ,  $H \dots \%$ . Факторы пересчета (логарифмы):  $C$  в  $CO_2$  —  $\overline{1,4359}$ ,  $H$  в  $H_2O$  —  $\overline{1,0488}$ . Результаты двух определений должны расходиться не больше чем на 0,3% как для углерода, так и для водорода.

#### Наполнение поглотительных аппаратов и трубки для сжигания

Поглотительный аппарат для воды. Закрытый конец трубки осторожно нагревают, вращая его в маленьком пламени бунзеновской горелки (поглотительные аппараты выполнены из обычного стекла и могут трескаться при внесении в пламя). Когда воск размягчится, вынимают пробку. Муфту шлифа и пробку протирают ватой, смоченной бензолом. Поглотительный аппарат опорожняют, моют, если нужно, соляной кислотой, затем дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу. В конец аппарата помещают пробку из ваты (3—4 мм), наполняют аппарат гранулированным ангидроном для микроанализа (14—22 меш), чтобы до стеклянного шлифа оставалось расстояние в 5 мм, и кладут слой ваты. Пробку осторожно нагревают в маленьком пламени бунзеновской горелки и на поверхность ее наносят немного пчелиного воска. Тотчас же вставляют пробку в шлиф. Смазка должна получиться прозрачной. Избыток смазки, выступившей на ободке шлифа, вытирают ватой, смоченной бензолом. Если аппаратом не пользуются, его закрывают резиновыми колпачками (см. рис. 65).

Поглотительный аппарат для двуокиси углерода. Аппарат моют и сушат, как описано выше, кладут слой ваты, слой ангидрона в 2—3 см (чтобы задержать влагу, которая может быть вытеснена из аскарита), слой ваты и слой гранулированного аскарита (для микроанализа) и опять слой ваты. Аппарат хранят, как описано выше.

Трубки для сжигания. Если трубка для сжигания новая, ее моют хромовой смесью, дистиллированной водой и сушат. Трубку, бывшую в употреблении, дважды протирают ватой (смоченной 40%-ной плавиковой кислотой), намотанной на медную проволоку, промывают дистиллированной водой и сушат.

В суженный конец трубки помещают слой серебряной ваты толщиной в 2 мм и пробку из свежeproкаленной асбестовой ваты толщиной примерно в 5 мм. Эта пробка снижает скорость газового потока, проходящего через печь. Асбест уплотняют с помощью медной проволоки. Присоединяют трубку для сжигания к склянке Мариотта и наблюдают скорость вытекания воды из последней. Количество асбеста должно быть таким, чтобы скорость вытекания воды из склянки достигала 15 мл/мин.

Из коричневой перекиси свинца ч. д. а. и воды готовят пасту, высушивают ее на часовом стекле и размельчают шпателем получившееся твердое вещество на маленькие кусочки  $\approx 2 \text{ мм}^3$ . Полученную таким образом перекись свинца помещают в трубку для сжигания (слой 4 см) и слегка постукивают по трубке, чтобы перекись свинца улеглась плотным слоем. Затем кладут слой (2 мм) свежeproкаленной асбестовой ваты. Медной проволокой, конец которой обернут ватой, тщательно вытирают стенки свободной части трубки от приставших к ним частиц перекиси свинца.

Для получения спекшегося серебра растворяют 10 г нитрата серебра в возможно меньшем количестве воды, добавляют маленькими кусочками 4 г медной фольги; когда большая часть меди растворится (на это требуется несколько часов), пропускают смесь через фильтр и выделившееся кристаллическое серебро промывают на фильтре 1%-ной соляной кислотой. Оставшиеся кусочки меди удаляют. Серебро помещают в фарфоровую чашку и нагревают на маленьком пламени бунзеновской горелки, пока оно не превратится в спекшуюся губчатую массу. После того как масса остынет, ее измельчают шпателем. Кусочки спекшегося серебра помещают в трубку для сжигания слоем в 4 см, а затем кладут свежeproкаленную асбестовую вату слоем в 2 мм.

Гранулированную окись меди (для микроанализа), приготовленную из медной проволоки, прокаливают при температуре

около 600°. Свежепрокаленную окись меди загружают в трубку для сжигания слоем на 1,5 см меньше длины печи для сжигания, т. е. ~18 см. Таким образом, в главной печи будет находиться весь слой окиси меди и около 1/3 слоя спекшегося серебра. За окисью меди помещают слой свежепрокаленного асбеста.

В суженный конец трубки помещают серебряную проволоку (длина ~2,5 см) так, чтобы она соприкасалась с серебряной ватой.

Трубку для сжигания помещают в печь, как показано на рис. 64, соединяют с реометром, включают главную печь и декалиновый нагреватель и в течение 10 час. пропускают через трубку кислород со скоростью 7—8 мл/мин. Затем производят 4—6 сжиганий бензойной кислоты ч. д. а. Обычно только первые 2—3 сжигания дают неточные результаты. После этого трубка считается готовой к употреблению. Если приготовленной трубкой не пользуются, то ее следует держать закрытой.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Grant, Pregl's Quantitative Microanalysis, J. and A. Churchill, London, 1951, ch. 3.  
 Milton, Waters, Methods of Quantitative Microanalysis, Edward Arnold (Publishers), London, part 2, 1949.  
 Нидерль Дж., Нидерль В., Микрометоды количественного органического анализа, Госхимиздат, 1949.  
 Steyermark, Quantitative Organic Microanalysis, The Blakiston Co., New York, 1951.

## Глава 22

### МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА ПО КЬЕЛЬДАЛЮ

#### Введение

Азотсодержащие органические соединения разлагаются при нагревании с концентрированной серной кислотой, в присутствии катализатора селена и сульфатов меди и калия, с образованием сульфата аммония. К реакционной смеси добавляют избыток едкого натра, выделяющийся аммиак отгоняют с паром (см. рис. 66) и адсорбируют 2%-ной борной кислотой. Для определения количества аммиака аликвотную часть раствора титруют 0,01 н. соляной (или серной) кислотой в присутствии смешанного индикатора метилового красного и бромкрезолового зеленого. Метод ненадежен при анализе соединений, содержащих азот в окисленном виде, т. е. в виде  $\text{—NO}_2$ ,  $\text{—NO}$ ,  $\text{—N=N—}$  групп и т. п., а также гетероциклических азотсодержащих соединений, — таких, как пиридин.

Анализ должен быть выполнен в течение одного дня. Сперва проводят контрольные анализы, используя в качестве объекта аммониевые соли и стараясь получить для одной пробы три сходящихся результата. Разложение (сжигание) испытуемого органического соединения можно провести в середине дня, а отгонку и титрование — во второй половине дня.

#### Определение азота в аммониевых солях

Схема установки для отгонки аммиака приведена на рис. 66.

Растворяют в мерной колбе емкостью 250 мл в небольшом количестве дистиллированной воды навеску сульфата аммония порядка 100 мг и доводят раствор водой до метки. Тем временем, закрыв винтовые зажимы 1 и 6, пропаривают в течение 5—10 мин. установку. Затем открывают эти зажимы и убирают горелку из-под парообразователя 2. В воронку 7 из пипетки добавляют 5 мл раствора сульфата аммония, и, быстро поднимая затвор, дают стечь раствору в сосуд 5. Дважды промывают воронку 2,5 мл дистиллированной воды и спускают промывные воды в сосуд 5. Подставляют приемник 10, коническую колбу емкостью 100 мл, содержащую 5 мл 2%-ного рас-

творя борной кислоты и 4 капли смешанного индикатора (10 мл спиртового 0,1%-ного раствора бромкрезолового зеленого и 4 мл спиртового 0,1%-ного раствора метилового красного), так, чтобы трубка холодильника была погружена в раствор (см. рисунок). В воронку 7 вливают 5,0 мл 40%-ного раствора едкого натра и, на мгновение приоткрыв затвор воронки, дают стечь щелочи в сосуд 5. Подводят горелку под парообразователь 2 и закрывают зажимы 1 и 6. Периодически, осторожно открывая зажим 6, спускают собравшийся во внешнем сосуде 4 конденсат. Когда соберется примерно 25 мл конденсата, прием-

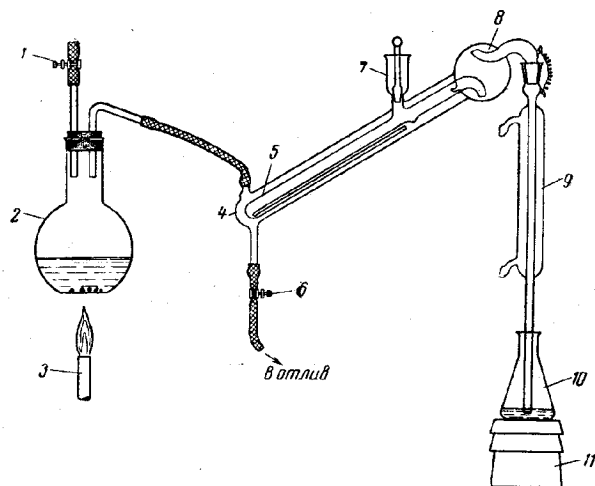


Рис. 66. Установка для отгонки аммиака (определение азота по Кьельдалю):

1, 6—винтовые зажимы; 2—парообразователь; 3—горелка; 4—внешний сосуд; 5—внутренний сосуд; 7—воронка; 8—брызгоуловитель; 9—конденсатор; 10—приемник; 11—подставка из корковых пластинок.

ник опускают (убирают одну из пробок, образующих подставку 11) с таким расчетом, чтобы трубка холодильника больше не соприкасалась с поверхностью жидкости, и для промывки системы собирают дополнительно еще 10 мл дистиллята. Конец трубки холодильника обмывают небольшим количеством дистиллированной воды и собирают ее в тот же приемник. В воронку 7 наливают 5 мл дистиллированной воды, убирают из-под парообразователя горелку. Немного спустя содержимое сосуда 5 перетекает в сосуд 4. Сразу же открывают винтовой зажим 6, дают стечь раствору и быстро закрывают зажим 6. Поднимают затвор в воронке 7 и дают воде быстро стечь в со-

сосуд 5 и затем перетечь в сосуд 4. Промывную воду сливают, открывая зажим, который потом снова закрывают. Таким же образом без задержки еще дважды промывают сосуд 5 двумя порциями дистиллированной воды по 5 мл каждая. После такой промывки установка без дополнительного пропаривания готова для следующего определения.

Содержимое приемника 10 оттитровывают 0,01 н. раствором соляной или серной кислоты из микробюретки на 10 мл. В точке эквивалентности синий цвет индикатора резко переходит в зеленый (в кислоте индикатор окрашен в розовый цвет).

Определение азота из других проб сульфата аммония повторяют до тех пор, пока не будут получены три сходящихся результата.

### Определение азота в органических соединениях

Отвешивают в два маленьких стаканчика (см. стр. 548) исследуемое вещество с точностью до 0,01 мг (чтобы каждая навеска содержала примерно 0,4 мг азота). Опускают эти стаканчики аккуратно в отдельные чистые, сухие круглодонные

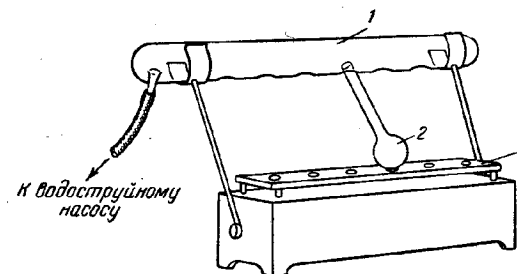


Рис. 67. Установка для сжигания проб при определении азота по Кьельдалю:

1—стеклянный вытяжной колпак; 2—колба; 3—электроплитка (на 6 колб).

колбы для сжигания. В каждую колбу добавляют около 3 мг порошкообразного селена, около 5 мг смеси сульфата меди и пентагидрата сульфата калия (3 : 1) и 1 мл серной кислоты ч. д. а. То же количество катализатора и серной кислоты помещают в каждую из двух других чистых сухих колб (контрольные пробы). Нагревают все четыре колбы на электроплитке со специальным вытяжным колпаком (рис. 67), следя за тем, чтобы кислота в колбах спокойно кипела. Стекло вытяжной колпак соединяют с водоструйным насосом. Кислота сначала темнеет, а затем обесцвечивается, после чего кипячение продол-

жают еще в течение 1 часа. Колбы охлаждают, добавляют каждую по 2 мл дистиллированной воды и вновь охлаждают.

Содержимое каждой колбы по очереди отгоняют, и определяют содержание аммиака в дистилляте.

Из числа миллилитров кислоты, пошедших на титрование каждой навески исследуемого соединения, вычитают количество кислоты, пошедшее на титрование контрольной пробы (берут среднее из двух определений). Содержание азота в органическом соединении рассчитывают по результатам анализа двух параллельных проб, которые должны сходиться в пределах 0,4 единицы.

#### ЛИТЕРАТУРА

Ma, Z u a z a g a, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 280 (1942).  
Ma g k h a m, Biochem. J., 36, 790 (1942).

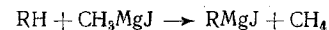
## Глава 23

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОГО ВОДОРОДА

#### Введение

Соединения, содержащие реакционноспособный атом водорода, как, например, в группах  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{CONH}_2$ ,  $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$  и т. д., реагируют с реактивом Гриньяра с образованием углеводородов. Эта реакция положена в основу метода определения активного водорода (разработанного Церевитиновым), имеющего большое значение для выяснения строения исследуемого соединения.

Испытуемое вещество обрабатывают избытком магнийиодметила в атмосфере инертного газа в сосуде, соединенном с газовой бюреткой (см. рис. 71, стр. 564).

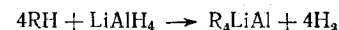


Объем выделившегося газа измеряют в бюретке.

Согласно приведенной реакции, на каждый атом активного водорода образуется 1 моль метана, т. е. 1 ммоль вещества на каждый атом активного водорода выделяет при нормальных условиях 22,4 мл газа.

Обычной реакционной средой являются: диамиловый эфир, анизол, ксилитол и пиридин; для полного завершения реакции требуется температура  $90^\circ$  (нагревание свыше  $90^\circ$  может повлечь за собой разложение растворителя под влиянием реактива Гриньяра). Если реакция протекает достаточно легко при  $20^\circ$ , то можно применять диэтиловый эфир, который легко подвергается очистке.

Вместо реактива Гриньяра для определения активного водорода может быть использован алюмогидрид лития, при взаимодействии с которым выделяется водород



В большинстве случаев результаты получаются такие же, как и при применении реактива Гриньяра; исключение составляют, например, амины и таутомерные кето-енолы.

Определение может быть осуществлено в том же простом аппарате, который применяется в методе Церевитинова

(рис. 71, стр. 564). Подходящими растворителями для проведения реакции с алюмогидридом лития являются дибутиловый эфир и N-этилморфолин, а также диоксан.

Описанные методы позволяют определять содержание активного водорода с точностью  $\pm 0,2$ .

### Метод Церевитинова

Получение реактива Гриньяра. Аппаратуру для получения реактива Гриньяра — двухколенчатый реакционный сосуд и реактивную склянку сушат в сушильном шкафу. В качестве термостата может быть использован стакан с водой емкостью 1,5 л.

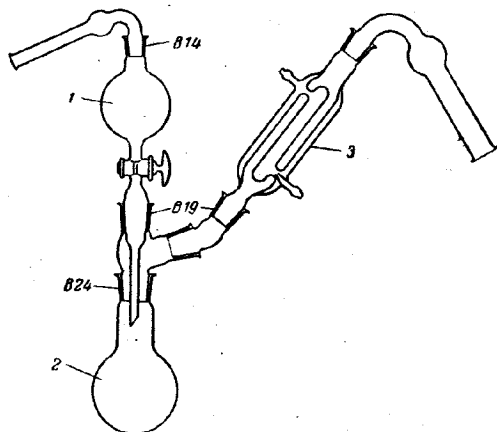


Рис. 68. Прибор для получения реактива Гриньяра (метилмагнийиодида):

1 — каплеуловительная воронка; 2 — реакционная колба (250 мл); 3 — охлаждающий змеевик с двойным охлаждением.

Прибор собирают, как показано на рис. 68. В колбу помещают 2 г магниевых стружек, высушенных в течение 10 мин. в сушильном шкафу. В каплеуловительную воронку наливают раствор 12 г (5,25 мл) иодистого метила в 50 мл сухого анизол\*, перегнанного над металлическим натрием. В колбу выливают сначала примерно четвертую часть раствора и стеклянной палочкой осторожно растирают стружки магния о дно колбы, в результате чего начинается реакция. Затем в течение 30 мин. до-

\* Анизол легко поддается очистке, но не так уж много соединений в нем растворимо. В этом смысле пиридин является более общим растворителем, но очистка его трудна.

бавляют оставшуюся часть раствора иодистого метила и нагревают реакционную смесь 1 час на паровой бане. После этого отгоняют избыток иодистого метила в токе азота, нагревая 15 мин. колбу на паровой бане (рис. 69). Азот предварительно

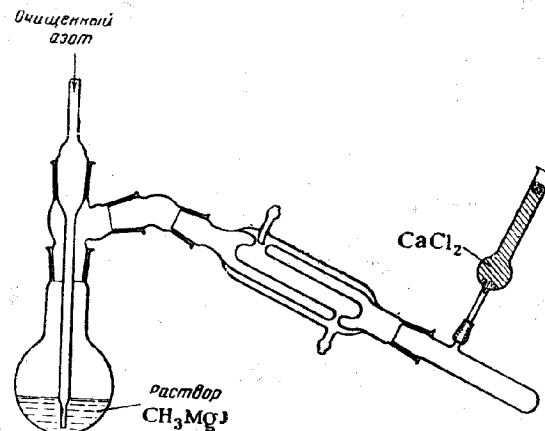


Рис. 69. Удаление избытка иодистого метила.

очищают от следов кислорода, пропуская его через раствор восстановителя [раствор 8 г гидросульфита натрия, 7,5 г едкого натра и 0,4 г натриевой соли антрахион-2-сульфоокислоты («се-

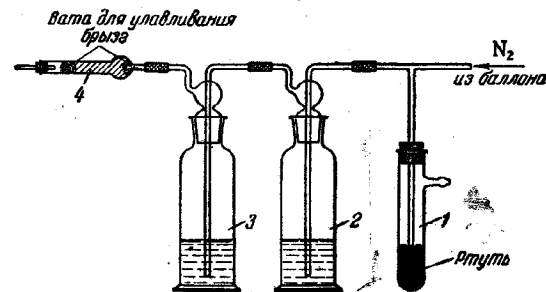


Рис. 70. Установка для очистки азота:

1 — предохранительный клапан; 2 — поглотительная склянка для улавливания  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ ; 3 — склянка с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 4 — хлоркальцевая трубка.

ребристая соль») в 50 мл воды], а затем сушат над концентрированной серной кислотой и безводным хлористым кальцием (рис. 70).

Раствор метилмагнийиодида охлаждают и фильтруют в реактивную склянку через неплотный комочек стеклянной ваты. Воздух из склянки предварительно вытесняют азотом, затем склянку закрывают резиновой пробкой.

Ход определения. Схема прибора для определения активного водорода показана на рис. 71. Высушенное испытуемое вещество (100—200 мг), растворимое в анизоле, точно

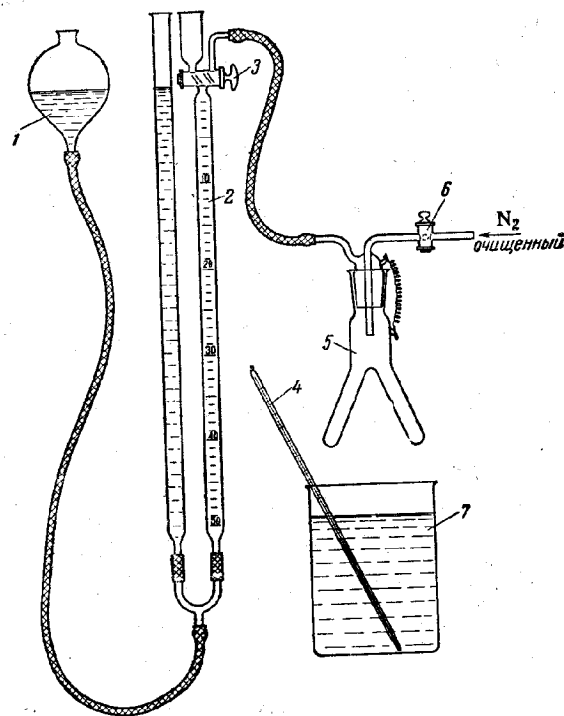


Рис. 71. Прибор для определения активного водорода:

1 — напорный резервуар с дибутилфталатом; 2 — бюретка; 3, 6 — краны; 4 — термометр на 100°; 5 — реакционный сосуд; 7 — стакан (1,5 л) с водой.

отвешивают в лодочке или ампуле. Лодочку или ампулу с содержимым помещают в одно из колен реакционного сосуда 5 и туда же отмеривают пипеткой 3,5 мл анизола. Когда вещество растворится (для этого нужно либо осторожное встряхивание, либо нагревание), воздух из сосуда вытесняют током азота и во

второе колено реакционного сосуда пипеткой вносят 10 мл раствора (или суспензию) метилмагнийиодида. Пипетку наполняют с помощью водоструйного насоса, к которому ее присоединяют трубкой из вакуумной резины, снабженной винтовым зажимом. Вставляют верхнюю часть реакционного сосуда, слегка смазав шлиф, и на обе части прибора надевают предохранительные пружины. Реакционный сосуд 5 соединяют с газовой бюреткой 2 отрезком трубки из вакуумной резины и вынимают пробку из крана 3. Открыв кран 6, через реакционный сосуд пропускают в течение нескольких минут азот. Закрыв кран 6, реакционный сосуд помещают в водяную баню комнатной температуры и через 10 мин., вставив на место пробку крана 3, соединяют бюретку 2 с атмосферой. Поднимая напорный резервуар 1, заполняют бюретку дибутилфталатом и закрывают кран 3. Опускают резервуар и поворачивают кран 3 таким образом, чтобы бюретка была соединена с реакционным сосудом. Убирают водяную баню и, осторожно покачивая из стороны в сторону реакционный сосуд, перемешивают растворы в обоих коленях до тех пор, пока не прекратится выделение газа. Для завершения реакции в случае надобности реакционный сосуд нагревают на горячей водяной бане до 90°.

После охлаждения реакционный сосуд помещают в водяную баню комнатной температуры; через 10 мин. уравнивают уровни дибутилфталата в бюретке и в напорном резервуаре и записывают объем собранного газа, температуру и барометрическое давление. Объем газа приводят к нормальным условиям.

Прибор моют и сушат после каждого определения. Для введения поправки определяют, какое количество газа выделяется из 3,5 мл анизола при взаимодействии последнего с 10 мл раствора реактива Гриньяра. Средний объем газа из двух контрольных опытов приводят к нормальным условиям. Вычитают этот объем из объема газа, выделившегося при испытании вещества, и рассчитывают содержание активного водорода в каждой пробе. Если известен молекулярный вес соединения, можно рассчитать содержащееся в нем число активных атомов водорода.

#### Определение активного водорода по реакции с алюмогидридом лития

Приготовление реактива. Растирают под слоем дибутилового эфира, высушенного перегонкой над металлическим натрием, 2—3 г измельченного алюмогидрида лития. Образующуюся кашку смывают дибутиловым эфиром (всего 200 мл) в реактивную склянку емкостью 250 мл. Склянку закрывают

резиновой пробкой, снабженной бунзеновским клапаном (рис. 72), и механически встряхивают ее в течение 15—60 мин.

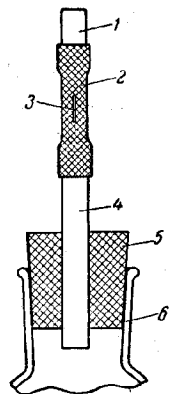


Рис. 72. Клапан Бунзена:  
1—стеклянная палочка; 2—резиновая трубка; 3—разрез, сделанный изнутри кончиком остроотточенного лезвия перочинного ножа; 4—стеклянная трубка; 5—резиновая пробка; 6—горло склянки.

Раствор декантируют через пористый стеклянный фильтр (диаметр 10 см) в чистую и сухую реактивную склянку. Воздух над раствором вытесняют азотом и склянку закрывают пробкой, снабженной клапаном Бунзена.

Ход определения. Определение проводят аналогично определению с реактивом Гриньяра, но в этом случае отвешивают примерно 50 мг испытуемого вещества, растворяют его в 3—3,5 мл сухого дибутилового эфира и добавляют 4,0 мл раствора алюминогидрида лития. В контрольном опыте определяют количество газа, выделяемое растворителем, и вносят соответствующую поправку при расчете результатов анализа.

После работы прибор моют и сушат.

## ЛИТЕРАТУРА

### Метод Церевитинова

- Braude, Stern, J. Chem. Soc., 1946, 404.  
Fuchs, Ishler, Sandhoff, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 507 (1940).  
Lehman, Basch, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 428 (1945).  
Sudborough, Hibbert, J. Chem. Soc., 95, 477 (1909).  
Zerewitinoff, Ber., 40, 2027 (1907).  
Tschugaeff, Ber., 35, 3912 (1902).

### Метод с алюминогидридом лития

- Hochstein, J. Am. Chem. Soc., 71, 305 (1949).  
Krynitsky, Johnson, Carhart, J. Am. Chem. Soc., 70, 486 (1948).  
Lieb, Schöniger, Mikrochemie, 35, 400 (1950).

## Глава 24

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

### Введение

Определение молекулярного веса имеет большое значение для установления строения вещества. Существует много различных методов, дающих возможность определять молекулярные веса веществ органических соединений любого класса.

В настоящем пособии рассмотрены три простых метода, основанных на осмотических свойствах растворов.

Метод Раста. Этот метод применим для веществ, растворимых в расплавленной камфаре, устойчивых до 190° и имеющих молекулярный вес до 300—400. Метод состоит в определении понижения температуры плавления камфары при растворении в ней определенного количества испытуемого вещества. Поскольку криоскопическая постоянная камфары велика (примерно 40000), то для определения понижения температуры пригоден термометр с делениями в 0,2°. Точность определения молекулярного веса 5—10%; для проведения определения требуется всего 1—5 мг вещества.

Эбуллиоскопический метод. Повышение температуры кипения растворителя, обусловленное введением определенного количества испытуемого вещества, измеряют термометром Бекмана. С помощью этого термометра можно производить отсчеты температуры с точностью до <0,01°. Видоизмененный прибор Коттрелла (см. рис. 75, стр. 571) предотвращает перегрев раствора. Метод применим для исследования стойких веществ с молекулярным весом примерно до 550; для проведения определения требуется 25—50 мг вещества; точность метода находится в пределах  $\pm 15\%$ .

Метод изотермической дистилляции (метод Барджера). Помещают в три капиллярные ампулы два раствора, разделенные небольшой воздушной прослойкой, и запаивают ампулы. Одним из растворов каждой пары является раствор неизвестного соединения определенной концентрации. Другим раствором является раствор вещества с известным молекулярным весом и известной концентрации, отличной для каждой ампулы. В результате различной молярности растворов



возникает разность давлений пара между растворами каждой пары и происходит медленная перегонка растворителя из одного раствора в другой, сопровождающаяся изменением положения мениска. По кривой зависимости движения мениска от молярности известного раствора интерполяцией определяют молярность раствора неизвестного вещества; далее по концентрации рассчитывают молекулярный вес. Метод более точен и может быть более широко использован, чем предыдущие два метода. Он применим для веществ с молекулярным весом до 1000.

Для малоустойчивых соединений он более прост и более точен, чем криоскопический метод Бекмана, описанный в другом месте.

### Метод Раста (полумикрометод)

Чистую и высушенную пробирку размером 15×1,8 см из легкоплавкого стекла вытягивают в остром пламени горелки в тонкостенную трубку (диаметр ~5—6 мм). Один из концов тонкой трубки запаивают, избегая образования толстого наплыва стекла. Избыток стекла может быть снят; для этого к нагретому стеклу прижимают стеклянную палочку и быстро оттягивают ее вместе с приставшим к ней небольшим количеством стекла.

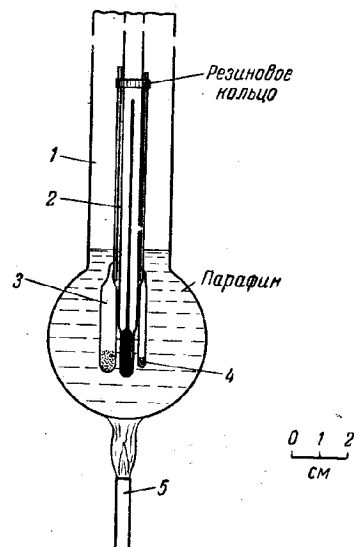


Рис. 73. Прибор для определения температуры плавления (определение молекулярного веса по Расту): 1—колба; 2—термометр 145—205°; 3—ампула с камфарой и испытуемым веществом; 4—ампула с камфарой; 5—микрогорелка. Ампулы должны быть полностью погружены в парафин.

В трубке с поршнем (стр. 548) точно отвешивают около 5 мг вещества и затем примерно 50 мг камфары (для микроанализа). Трубку сразу же отпаивают в пламени микрогорелки примерно в 3 см от основания и к кончику образовавшейся ампулы припаивают трубку длиной 5—10 см (рис. 73). Ампулу погружают в колбу с медицинским парафином, нагретым до 185°, и вращают там для того, чтобы перемешать содержимое. Этот процесс плавления и перемешивания повторяют несколько раз.

На дно широкого капилляра для определения температуры

плавления (диаметр 2—3 мм) помещают немного камфары и капилляр запаивают с таким расчетом, чтобы получилась маленькая ампула длиной 3 см. К кончику ампулы припаивают в виде ручки капилляр.

Ручки ампул с помощью маленького резинового кольца прикрепляют к термометру (145—205°) с делениями на 0,1° или 0,2°. Ампулы должны находиться на одном уровне с шариком термометра. Термометр погружают в колбу с медицинским парафином и начинают подогрев, причем по достижении температуры, близкой к температуре плавления, следят за тем, чтобы температура парафина поднималась медленно.

Наблюдают через лупу за содержимым ампул и в момент плавления последних кристаллов смеси записывают температуру. Подобным же образом определяют температуру плавления камфары.

Молекулярный вес испытуемого вещества рассчитывают по формуле

$$M = \frac{w M' (k - d)}{W d}$$

где  $w$  — вес вещества, г;

$W$  — вес камфары, г;

$M'$  — молекулярный вес камфары (152);

$d$  — понижение температуры плавления, °C;

$k = K/M'$  (где  $K$  — обычная криоскопическая постоянная).

Если требуется, определяют  $K$  для камфары, используя в качестве эталона чистый нафталин (мол. в. 128).

### Эбулиоскопический метод<sup>1</sup>

Для каждого испытуемого вещества подбирают соответствующий растворитель (например, ацетон, бензол, диоксан, толуол или нитробензол). Нагревают 100 мл медицинского парафина в стакане емкостью 150 мл до температуры кипения выбранного растворителя; термометр Бекмана настраивают таким образом, чтобы при погружении шарика термометра в парафин столбик ртути находился на нижнем отрезке главной шкалы. Особенно просто удастся настраивать дифференциальный термометр Эллиотта (типа Бекмана, фирмы «Эллиотт»), показанный на рис. 74.

Термометр переворачивают шариком ртути вверх и один-два раза покачивают его вперед и назад, при этом ртуть про-

<sup>1</sup> Cottrell, J. Am. Chem. Soc., 41, 721 (1919); Davis, J. Chem. Educ., 10, 47 (1933); Gordon, там же, 10, 489 (1933); Menzies, Wright, J. Am. Chem. Soc., 43, 2314 (1921).



метру и производят отсчет, как описано ранее. Из показаний двух определений рассчитывают повышение температуры кипения. Отмечают барометрическое давление. К раствору в сосуде 3 добавляют новую порцию испытуемого вещества (примерно 50 мг) и вновь определяют повышение температуры кипения.

По каждой серии полученных данных рассчитывают значение  $M$  для растворенного вещества по формуле

$$M = \frac{Kw}{e'W}$$

где  $w$  — вес вещества, г;  $W$  — вес растворителя, г;  $e$  — повышение температуры кипения, °C и  $K$  — эбулиоскопическая постоянная, приведенная в табл. 3. Для определения эбулиоскопической постоянной растворителя лучше всего применять чистый нафталин.

ТАБЛИЦА 3  
Эбулиоскопические постоянные некоторых растворителей\*

Растворитель	Т. кип. при 760 мм °C	$K^{**}$
Ацетон . . . . .	56,3	1720
Бензол . . . . .	80,2	2570
Диоксан . . . . .	101	3200
Нитробензол . . . . .	210,9	5270

\* Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Springer-Verlag, Berlin.

\*\* Приведена эбулиоскопическая константа (молекулярное повышение температуры кипения), увеличенная в 1000 раз. Прим. ред.

Если во время определения температуры кипения барометрическое давление значительно меняется, то  $M$  рассчитывают по формуле

$$M = Kw/e'W$$

где  $e' = e - (dBK)/(BM')$ , а  $dB$  — повышение барометрического давления, мм рт. ст.;  $B$  — среднее барометрическое давление, мм рт. ст. и  $M$  — молекулярный вес растворителя в паровой фазе при температуре кипения.

#### Метод изотермической дистилляции (метод Барджера)<sup>1</sup>

Готовят 0,015—0,045  $M$  раствор испытуемого вещества в метиловом спирте или ацетоне, для чего в мерной колбе на 10 мл растворяют 50 мг вещества или в мерной колбе на 1 мл 5 мг вещества (для веществ с мол. в. 110—330).

<sup>1</sup> Neiderl, Kasanof, Subba Rao, Mikrochemie, 34, 132 (1949).

В мерной колбе на 50 мл растворяют в метиловом спирте 455 мг азобензола (для хроматографии), что соответствует 0,05  $M$  раствору. Из этого 0,05  $M$  раствора разбавлением готовят 0,025  $M$  и 0,01  $M$  растворы. Эти растворы используют для целой серии определений.

Подбирают отрезок трубки (36 см) с одинаковым диаметром по всей длине\* (внутренний диаметр 1,0—1,5 мм) так, чтобы она плотно входила в другую трубку с более широким каналом. Узкую трубку (капилляр) разрезают на 6 отрезков длиной 6 см, а широкую — на 3 отрезка длиной 8 см. Один из концов каждой трубки запаивают.

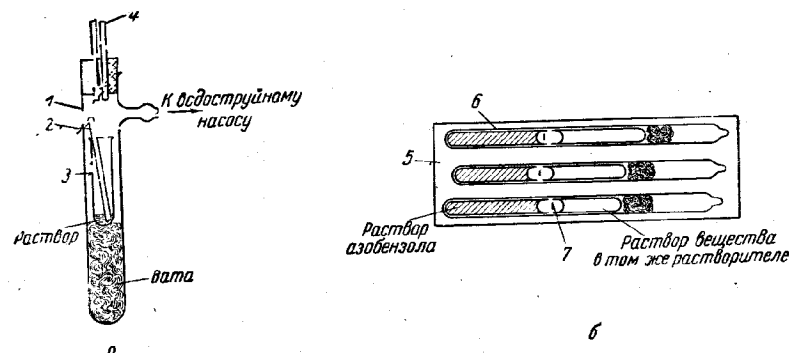


Рис. 76. Некоторые приспособления для определения молекулярного веса методом изотермической дистилляции:

а — приспособление для наполнения жидкостью капилляров, запаиваемых с одного конца; б — предметное стекло с капиллярами, подготовленными для наблюдения перемещения менисков; 1 — пробирка с отводом для отсасывания; 2 — капилляр; 3 — пробирка с растворителем (5×1,2 см); 4 — стеклянная трубка, закрываемая пальцем при засасывании; 5 — предметное стекло; 6 — широкая ампула, содержащая два более узкие капилляра; 7 — метка.

В каждый капилляр с помощью капиллярной пипетки либо всасыванием (рис. 76, а) на высоту 2,5 см вводят раствор испытуемого соединения и центрифугируют, чтобы дать жидкости стечь. Открытый конец капилляра запаивают. Аналогичным образом в каждый из трех оставшихся капилляров вводят растворы азобензола различной концентрации. Верх капилляра, содержащего раствор исследуемого вещества, обрезают (с помощью острого черенка) на 3—4 мм выше мениска жидкости, и капилляр запаиваемым концом опускают в более широкую трубку. Точно так же вскрывают один из капилляров с раствором азобензола и как можно быстрее опускают его от-

\* Для проверки диаметра трубки внутренний диаметр ее промеряют с обоих концов с помощью, например, шкалы, градуированной до десятых долей миллиметра и снабженной увеличительным стеклом. Метод достаточно точен.

крытым концом в эту же широкую трубку (рис. 76, б). (Важно, чтобы внутренние более узкие трубки входили как можно более плотно во внешние, и чтобы открытый конец каждой внутренней трубки был бы срезан ровно.) Для закрепления трубок на месте помещают небольшой кусочек стеклянной ваты и быстро запаивают открытый конец более широких внешних трубок на узком горячем пламени таким образом, чтобы не нагревались растворы. Алмазным резцом на поверхности трубок между менисками жидкостей наносят метку. Каждую трубку двумя каплями раствора жидкого стекла (уд. в. 1,7) прикрепляют к предметному стеклу. Таким образом прикрепляют на одно стекло три трубки, каждая из которых содержит более тонкие трубки с раствором исследуемого соединения и раствором азобензола (см. рис. 76, б).

Подготовленные трубки выдерживают при примерно постоянной комнатной температуре.

Спустя 24 часа предметное стекло рассматривают под микроскопом. Пользуются микроскопом с подвижным столиком и окуляром с перекрестом нитей либо передвигающимся микроскопом. Для каждой трубки измеряют расстояние от вершины мениска до метки. Измерение повторяют спустя 48 часов (для растворителей с более высокой температурой кипения интервал между наблюдениями должен быть увеличен примерно до нескольких недель).

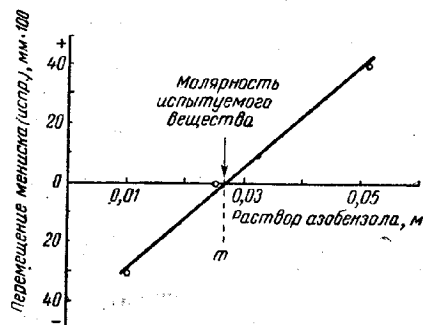


Рис. 77. Определение молекулярного веса  $M$  методом изотермической дистилляции:

$M = c/m$ , где  $c$  — концентрация неизвестного вещества, г/л;  $M$  — его молярность.

Для каждой трубки отмечают изменения мениска раствора испытуемого вещества и изменение положения мениска раствора азобензола, прибавляя соответствующие знаки: «+» для изменений в направлении метки и «—» в обратном от нее

направлении. Вычитают одну величину из другой и разность делят на 2. Наблюдения записывают в виде таблицы (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

№ трубки	Изменение положения мениска испытуемого вещества	Изменение положения мениска раствора азобензола	Исправленное значение сдвига мениска	Концентрация азобензола $M$
1	$+x$	$-y$	$\frac{1}{2}[x - (-y)]$	0,01
2	0	0	0	0,025
3	$-p$	$+q$	$\frac{1}{2}[-p - (+q)]$	0,05

Вычерчивают график (рис. 77), откладывая на оси ординат исправленные значения сдвига менисков, а на оси абсцисс — молярную концентрацию азобензола. Молярность исследуемого раствора находят по абсциссе для сдвига, равного нулю; зная молярность, рассчитывают молекулярный вес.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Findlay, Practical Physical Chemistry, Longmans, Green and Co., London, 1954.  
 Cheranis, Technique of Organic Chemistry, Interscience Publishers, Inc., New York, 1954, vol. VI, ch. 4.

## Глава 25

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

## Введение

Изменение концентрации водородных ионов при нейтрализации кислоты или основания лучше определять потенциометрически, нежели с помощью индикатора. При этом рН раствора (который может быть и не водным)<sup>1</sup> определяют периодически во время титрования путем измерения электронным потенциометром э. д. с. элемента, состоящего из стеклянного электрода (потенциал пропорционален рН), испытуемого раствора и стандартного каломельного электрода (с постоянным потенциалом). Потенциометр откалиброван в единицах рН. По кривой зависимости рН от количества миллилитров добавляемого стандартного раствора можно точно определить точку эквивалентности (см. ниже). В области точки эквивалентности рН изменяется быстро и на кривой отчетливо виден перегиб (см. рис. 79).

Потенциометрическое титрование широко применяется в органической химии. Метод этот может быть легко приспособлен для микротитрования<sup>2</sup> и дает возможность титровать либо очень слабые кислоты и основания<sup>3</sup>, либо очень сильно разбавленные растворы кислот и оснований, а также эти кислоты в присутствии окрашенных веществ, окислителей и коллоидов. По кривой титрования можно установить также и число оттитрованных групп. По точке эквивалентности можно определить эквивалентные веса, а следовательно, и вероятные молекулярные веса органических кислот или оснований, силу кислоты или основания и, наконец, степень ионизации функциональных групп. Определение эквивалентных весов необходимо в исследованиях, посвященных определению строения вещества, а также может быть использовано для определения чистоты веще-

<sup>1</sup> Fritz, Acid-Base Titrations in Non-aqueous Solutions, Frederick Smith Chemical Co., Columbus, 1952; Prelog, Wiesner, Ingold, Häf-liger, Helv. Chim. Acta, 31, 1325 (1948); Ruehle, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 130 (1938).

<sup>2</sup> Catch, Cook, Kitchenier, J. Chem. Soc., 1945, 319; Ingold, Helv. Chim. Acta, 29, 1929 (1946); Stock, Analyst, 73, 321 (1948).

ства<sup>4</sup>. Знание величин рК оказалось очень полезным при изучении таутомерии и при установлении строения азотистых оснований<sup>2</sup>. Эти величины имеют большое значение при установлении ароматического характера ненасыщенных азотистых гетероциклов<sup>3</sup>, а также при установлении связи между строением некоторых веществ и их терапевтической активностью<sup>4</sup>.

## Титрование органических кислот и оснований

Прибор для потенциометрического титрования. Прибор для потенциометрического титрования (рН-метр 44239, Кембридж) со стандартным каломельным электродом 42526/6 и запаянным стеклянным электродом 42518/2 показан на рис. 78.

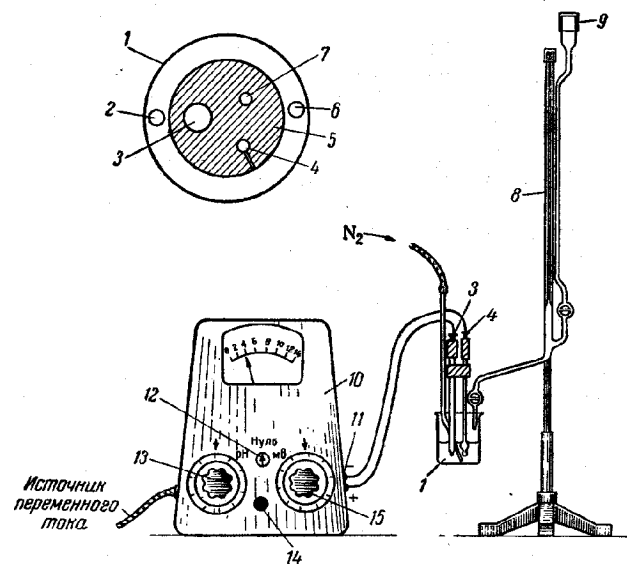


Рис. 78. Аппарат для потенциометрического титрования:

1—стакан (50 мл); 2—трубка для впуска очищенного азота; 3—каломельный электрод; 4—стеклянный электрод; 5—каучуковый держатель; 6—отверстие для носика бюретки; 7—термометр; 8—бюретка (2,00 мл); 9—колпачок; 10—рН-метр; 11—гнездо для подключения электродов; 12—переключатель; 13—регулятор температуры раствора; 14—регулятор установки на нуль; 15—регулятор установки рН буфера.

<sup>1</sup> Albert, Quart. Rev. Chem. Soc. (London), 6, 197 (1952).

<sup>2</sup> Angyal and Angyal, J. Chem. Soc., 1952, 1461.

<sup>3</sup> Albert, Goldacre, Phillips, J. Chem. Soc., 1948, 2240.

<sup>4</sup> Albert, Chem. Ind., 1951, 922.

Если стеклянный электрод хранят сухим, то перед употреблением его выдерживают 24 часа в 0,1 н. растворе соляной кислоты. Электрод очень хрупок, поэтому особое внимание следует обратить на то, чтобы не коснуться стеклянным резервуаром стенок или дна химического стакана.

Убедившись, что переключатель 12 рН-метра стоит на нуле, прибор соединяют с источником питания. Спустя 5 мин. поворачивают регулятор установки на нуль 14 таким образом, чтобы стрелка прибора была точно на нуле (нуль обычно отвечает рН 4). Стеклянный электрод ополаскивают дистиллированной водой, снимают с каломельного электрода резиновый колпачок и устанавливают электроды вместе с маленьким термометром в резиновом держателе; у одного из отверстий резину разрезают для того, чтобы легче было вставлять стеклянный электрод. Основание электрода заземляют (например, соединяют с водопроводной трубой).

Калибровка прибора. В чистый химический стакан емкостью 50 мл наливают примерно 20 мл буферного раствора с рН 4 (0,05 М раствор бифталата калия) и при помощи корковых подставок устанавливают его на такой высоте, чтобы наплавленный кончик стандартного каломельного электрода и низ резервуара стеклянного электрода были погружены в раствор.

Электроды соединяют с рН-метром 10, для чего соответствующие клеммы электродов вставляют в находящееся справа гнездо 11. Регулятор температуры раствора 13 устанавливают на температуру буферного раствора и поворачивают переключатель 12 с положения «нуль» на положение «рН». Регулятор установки рН буфера 15 ставят таким образом, чтобы стрелка рН-метра указывала рН 4,00. Затем переключатель 12 возвращают в положение «нуль». Стакан снимают и ополаскивают его и электроды дистиллированной водой. Помещают в стакан примерно 20 мл буферного раствора с рН 9,27 (0,05 М раствор бората натрия) и вновь помещают в него электроды. Переключатель 12 поворачивают в положение «рН», а регулятор температуры раствора 13 ставят на показание температуры буферного раствора, при этом стрелка рН-метра указывает правильное значение рН. Регулятор установки рН буфера 15 перемещать нельзя. Переключатель 12 возвращают в положение «нуль», стакан убирают и ополаскивают электроды и термометр (термометр на рис. 78 не показан). Осторожно осушают кончики электродов и термометр фильтровальной бумагой.

Прибор следует калибровать ежедневно.

Титрование. Примерно 5 мг органической кислоты или основания помещают в чистый стакан на 50 мл, растворяют в 20 мл дистиллированной воды (если необходимо, нагревают),

выдерживают раствор при комнатной температуре и погружают в него электроды (см. рис. 78). В центре стакана, между электродами, имеется капиллярная трубка, через которую пропускают постоянный ток очищенного азота для перемешивания раствора и вытеснения растворенной двуокиси углерода. Переключатель 12 переводят в положение «рН», настраивают регулятор 13 на температуру раствора и через 1 мин. отмечают показание рН-метра. Из микробюретки на 2,0 мл (бюретка должна легко наполняться и иметь хорошо оттянутый кончик, из которого бы вытекали микрокапли) добавляют 0,1 мл либо 0,05 н. раствора едкого натра, либо 0,05 н. раствора соляной кислоты. Кончик бюретки не должен касаться стенок стакана. Через 1 мин. производят отсчет рН. Добавляют следующие порции титрованных щелочи или кислоты (0,1 мл или меньше) и через 1 мин. после каждого добавления снова записывают рН. По мере проведения титрования строят кривую зависимости рН от количества добавленного стандартного раствора и изменяют объем добавляемого раствора щелочи или кислоты так, чтобы расстояние между точками было примерно равномерным (рис. 79). Титрование продолжают до тех пор, пока рН не перестанет изменяться от дальнейшего добавления титрованного раствора.

Прекращают подачу азота. Переключатель 12 (см. рис. 78) переводят на «нуль» и отключают источник питания и электроды от рН-метра. Стакан убирают, электроды и термометр промывают дистиллированной водой, на кончик каломельного электрода надевают колпачок, а стеклянный электрод помещают (осторожно) в дистиллированную воду. Опорожняют и ополаскивают бюретку. Прикрывают все впуски колпачками.

**Определение точки (или точек) эквивалентности.** Существует несколько других методов определения точки (или точек) эквивалентности, более точных, нежели наблюдение перегибов на кривой титрования.

а) **Определение точки эквивалентности по изменению наклона кривой титрования.** Выбрав 4—5 точек по обе стороны предполагаемой точки эквивалентности, строят кривую зависи-

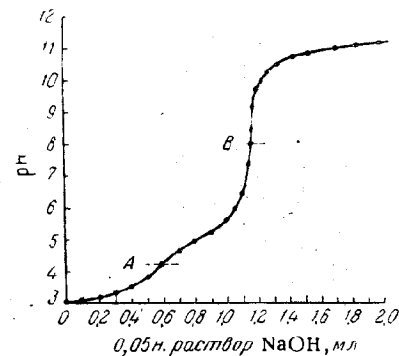


Рис. 79. Кривая потенциометрического титрования фталевой кислоты (5 мг) в воде (20 мл). Точки эквивалентности расположены приблизительно в А и В.

мости  $\Delta \text{pH}/\Delta V$  от  $V$ , как показано на рис. 80, а. В качестве  $\Delta V$  выбирают небольшой объем, например 0,04 мл. Точка пересечения перпендикуляра, опущенного из максимума на ось абсцисс, и дает точку эквивалентности в единицах  $V$ .

Четкость максимума, а следовательно, точность метода, непосредственно зависит от четкости перегиба кривой титрования.

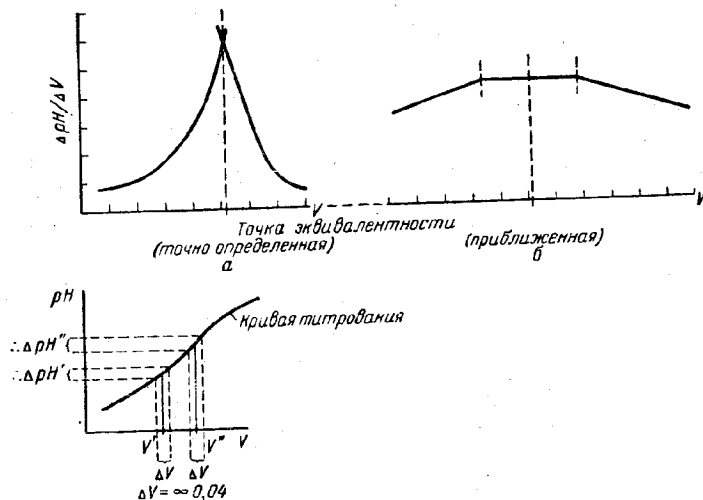


Рис. 80. Графический метод нахождения точек эквивалентности по кривым титрования.

б) *Способ Грэна*<sup>1</sup>. Строят график соответствующих функций от  $V$ .

Например, для титрования сильной кислоты сильным основанием

$$\begin{aligned} \text{до точки эквивалентности} & \dots \dots \dots (V_0 + V)10^{k-\text{pH}} \\ \text{после точки эквивалентности} & \dots \dots \dots (V_0 + V)10^{\text{pH}-k} \end{aligned}$$

Для титрования слабой кислоты сильным основанием:

#### Одноосновная кислота

$$\begin{aligned} \text{до точки эквивалентности} & \dots \dots \dots V \cdot 10^{k-\text{pH}} \\ \text{после точки эквивалентности} & \dots \dots \dots (V_0 + V) \cdot 10^{\text{pH}-k} \end{aligned}$$

<sup>1</sup>Analyst, 77, 661 (1952); Acta chem. scand., 4, 559 (1950).

#### Двухосновная кислота

$$\begin{aligned} \text{до первой точки эквивалентности} & \dots \dots V \cdot 10^{k-\text{pH}} \\ \text{после первой точки эквивалентности} & \dots (V_{e2} - V) \cdot 10^{\text{pH}-k} \\ \text{до второй точки эквивалентности} & \dots \dots (V - V_{e1}) \cdot 10^{k-\text{pH}} \\ \text{после второй точки эквивалентности} & \dots (V_0 + V) \cdot 10^{\text{pH}-k} \end{aligned}$$

где  $V$  — количество стандартного раствора щелочи, мл;  
 $V_0$  — количество испытуемого исходного раствора, мл;  
 $V_e$  — количество титрованного раствора щелочи, добавленного для достижения точки эквивалентности (оцениваемой по наблюдению), мл;  
 $k$  — произвольный коэффициент (обычно ближайшее к значению pH целое число в приблизительно установленной точке эквивалентности).

Графически зависимость выражается двумя прямыми линиями. Абсцисса, соответствующая точке их пересечения, и выражает точку эквивалентности в единицах  $V$  (рис. 81).

Способ Грэна несколько более широко применим, нежели способ а, но он не пригоден для очень слабых кислот и оснований. Во многих случаях приближенное значение точки эквивалентности может быть найдено по зависимости  $\Delta \text{pH}/\Delta V$  от  $V$  и деления пополам длинного плато максимума (см. рис. 80, б). Обычно лучше выбрать другой растворитель, повышающий кислотность или основность титруемого соединения.

Устанавливают число протитрованных функциональных групп и точное значение точки (или точек) эквивалентности и рассчитывают эквивалент (или эквиваленты) органической кислоты или основания.

**Определение значений рК.** Значение рК кислотных или основных функций, соответствующих точке (или точкам) эквивалентности или нейтрализации, находят по одному из следующих методов.

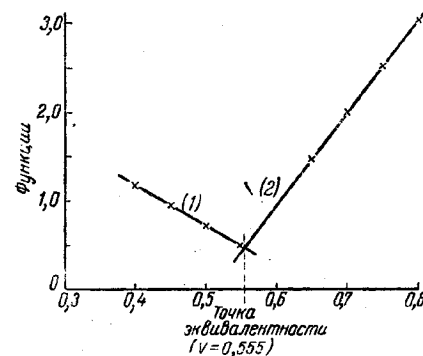


Рис. 81. Определение точек эквивалентности по способу Грэна. Кривая для первой точки эквивалентности (см. рис. 79, точка А).

Функция (1)  $V \cdot 10^{k-\text{pH}}$ ; функция (2)  $\sim (V_{e2} - V) \cdot 10^{\text{pH}-k}$ , где  $V_{e2} \approx 1,15$  (по рис. 79), а  $k=4$  (выбрано произвольно).

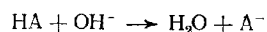
а) *Кислоты (сильные и сравнительно слабые) при титровании сильным основанием.* Из точно определенной точки эквивалентности и по кривой титрования определяют рН в точках полунейтрализации. При полунейтрализации [соль]=[органическая кислота]. Подставляя в уравнение Гендерсона

$$\text{pH} = \text{p}k_a + \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{органическая кислота}]} \quad (1)$$

получаем, что  $\text{p}k_a = \text{pH}$ .

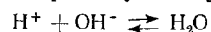
Этот метод дает хорошие результаты для не слишком разбавленных растворов в интервале рН 4—10;  $k_a$ , выраженная в величинах  $\text{p}k_a = -\lg k_a$ , представляет собой классическую константу диссоциации органической кислоты.

Реакцию титрования можно записать следующим образом:

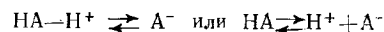


когда  $[\text{A}^-] = [\text{соль}]$  и  $[\text{HA}] = [\text{органическая кислота}]$ .

Добавляемые ионы гидроксила расходуются сразу же, и таким образом ионы  $\text{OH}^-$  возникают только в результате диссоциации воды. Вычитая из предыдущего уравнения уравнение



получаем



(т. е. уравнение диссоциации органической кислоты). Отсюда

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = k_a = \frac{[\text{H}^+][\text{соль}]}{[\text{органическая кислота}]}$$

Логарифмической формой этого уравнения является уравнение Гендерсона.

Символы  $K_a$  и  $\text{p}K_a$  употребляются для более распространенной формулировки понятия кислоты.  $K_a = k_a$ , но  $K_a$  имеет более широкое значение в том смысле, что относится к диссоциации не только свободных, но также и конъюгированных кислот, т. е. солей слабых оснований и сильных кислот.

б) *Основания (сильные и сравнительно слабые) при титровании сильной кислотой.* Аналогично вышеизложенному рН полунейтрализации находят по точно определенной точке эквивалентности и по кривой титрования. При полунейтрализации  $[\text{сол}] = [\text{органическое основание}]$ , откуда из уравнения

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{органическое основание}]}{[\text{соль}]} \quad (2)$$

находим

$$\text{p}K_a = \text{pH}$$

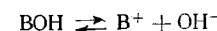
$K_a$  (выраженная в величинах  $\text{p}K_a$ ) представляет собой кислотную константу органического основания при диссоциации сопряженной кислоты



(т. е. процесс, обратный реакции титрования), откуда

$$\frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]} = K_a = \frac{[\text{органическое основание}][\text{H}^+]}{[\text{соль}]}$$

С другой стороны, для сильных оснований сила их обозначается величиной  $K_b$  и  $\text{p}K_b$ , где  $K_b$ —константа равновесия диссоциации гидроокиси



где В, например,  $\text{NH}(\text{CH}_3)_3$  и т. д.

Отсюда

$$K_b = [\text{B}^+] \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

По отношению к реакции нейтрализации (см. раздел а)

$$\text{p}K_b = \text{pOH} - \lg \frac{[\text{B}^+]}{[\text{BOH}]} = \text{p}k_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pH} + \lg \frac{[\text{BOH}]}{[\text{B}^+]}$$

или

$$\text{p}K_b = \text{p}k_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pH} + \lg \frac{[\text{основание}]}{[\text{соль}]}$$

В точке полунейтрализации  $[\text{основание}] = [\text{соль}]$  и таким образом

$$\text{p}K_b = \text{p}k_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pH} \approx 14 - \text{pH}$$

в) *Очень слабые кислоты или основания*<sup>1</sup>. Величины в уравнениях (1) или (2) соответственно заменяют значениями 3—5 точек, выбранных на кривой титрования по обе стороны от приближенной точки эквивалентности. Для нахождения подходящего значения  $\text{p}K$  берут среднее значение из 6—10 резуль-

<sup>1</sup> Morley, Simpson, J. Chem. Soc., 1949, 1014



татов. Для уточнения  $pK$  вводят поправку на гидролиз; так, например, для очень слабых оснований может быть использовано уравнение

$$pK_a = pH + \lg \frac{\left\{ \frac{1}{2} c - [H^+] \right\}}{\left\{ \frac{1}{2} c + [H^+] \right\}}$$

#### ЛИТЕРАТУРА

- Furman, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 367 (1942).  
 MacInnes, The Principles of Electrochemistry, Reinhold Publishing Corp., New York, 1939.  
 Вайсбергер А., Физические методы органической химии, т. 4, Издательство М., 1955, стр. 380.  
 И. М. Кольтоф, Г. А. Лайтинен, Определение концентрации водородных ионов и электротитрование, Перев. с англ. Гос. изд., иностр. лит., 1947.

## Глава 26

### ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

#### Введение

Органические соединения, содержащие группы, которые могут подвергаться электролитическому восстановлению (например,  $-\text{CHO}$ ,  $>\text{CO}$ ,  $-\text{NO}_2$ , галогид в алифатических соединениях, а также группы  $>\text{C}=\text{C}<$  или  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ , сопряженные с карбонильной группой), могут быть идентифицированы и количественно определены с помощью полярного графического анализа.

Раствор испытуемого соединения ( $10^{-2}$ — $10^{-4}$  М) в воде или в смеси воды и смешивающегося с ней органического растворителя (низший спирт или диоксан), содержащий в качестве электролита какой-либо хлорид, например хлорид аммония, подвергают электролизу в ячейке с очень маленьким катодом и ртутным анодом. Выделение хлор-иона на аноде приводит к осаждению хлорида ртути (II) и тем самым к образованию каломельного электрода (постоянный потенциал). Катодом может служить либо капельный ртутный электрод (капли не более 0,5 мм в диаметре), либо платиновый микроэлектрод. К катоду прикладывают различное напряжение и измеряют силу тока, проходящего через электролизер, например, с помощью гальванометра с большим периодом затухания. Или, иначе, соотношение сила тока — напряжение можно наблюдать на экране катодного осциллографа.

Для веществ, содержащих одну восстанавливаемую группу, кривая сила тока — напряжение (для капельного ртутного электрода) имеет обычно вид, изображенный на рис. 82. При напряжениях ниже потенциала разложения вещества через электролит проходит слабый ток (остаточный ток). Этот ток возрастает линейно с увеличением прикладываемого напряжения. При достижении потенциала разложения начинается электролиз и концентрация вещества на поверхности капельного ртутного катода уменьшается. Начинается диффузия вещества из основного объема раствора по направлению к катоду, и ток, проходящий через электролизер, увеличивается. При дальнейшем увеличении напряжения концентрация вещества на поверхности ртути становится настолько малой, что разница между концентрациями на поверхности ртути и в объеме раствора приближается к постоянной величине, приблизительно равной кон-

центрации раствора. Скорость диффузии вещества к катоду становится почти постоянной, и ток, который может быть перенесен электролитом, достигает максимума. Этот предельный или «диффузионный» ток фактически пропорционален концентрации вещества в растворе. В случае органических веществ это, правда, не всегда так.

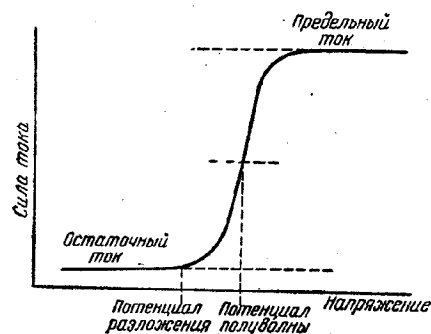


Рис. 82. Поларографическая кривая сила тока — напряжение.

Кривая сила тока — напряжение для различных концентраций одного и того же вещества располагается симметрично относительно их средних точек (см. рис. 82), расположенных на почти вертикальной линии. Пересечение этой линии с абсциссой отвечает потенциалу полу волны, который фактически не зависит от концентрации и поэтому характерен для данного вещества.

### Определение ацетофенона и бензофенона

В мерной колбе на 50 мл растворяют в этиловом спирте точно отвешенное количество ацетофенона (~10 мг). В другую мерную колбу на 50 мл помещают 5 мл этого раствора и туда же добавляют 5 мл 1 М раствора хлорида аммония, доводят раствор до метки 50%-ным (по объему) водным спиртом. По отношению к ацетофенону раствор  $10^{-4}$  М, а по отношению к хлориду аммония — 0,1 М. Аналогичным образом готовят  $10^{-4}$  М раствор бензофенона.

Штатив капельного ртутного электрода поларографа «Кембридж» (рис. 83) устанавливают таким образом, чтобы капилляр 1 находился над химическим стаканом емкостью 100 мл, частично наполненным дистиллированной водой. Резервуар 3 наполняют до метки чистой ртутью (дважды перегнанной в соответствующем приборе при пониженном давлении) и поднимают резервуар на верх штатива. Через 5 мин. конец капилляра поворотом винта 4 опускают в воду; спустя 10 мин. устанавливают скорость отрыва капель ртути, равную 1 капле в 2—3 сек. Если скорость падения капель другая, капилляр промывают концентрированной азотной кислотой, либо заменяют его новым.

Небольшое углубление в подставке электролитической ячейки заполняют ртутью, сам сосуд ставят на место и во внутрен-

нее его отделение 6 добавляют 3 мл раствора ацетофенона. Опускают капилляр в раствор настолько, чтобы кончик его на 0,5 см был погружен в раствор, а во внешнее отделение 5 наливают дистиллированную воду (высота столба примерно 1 см).

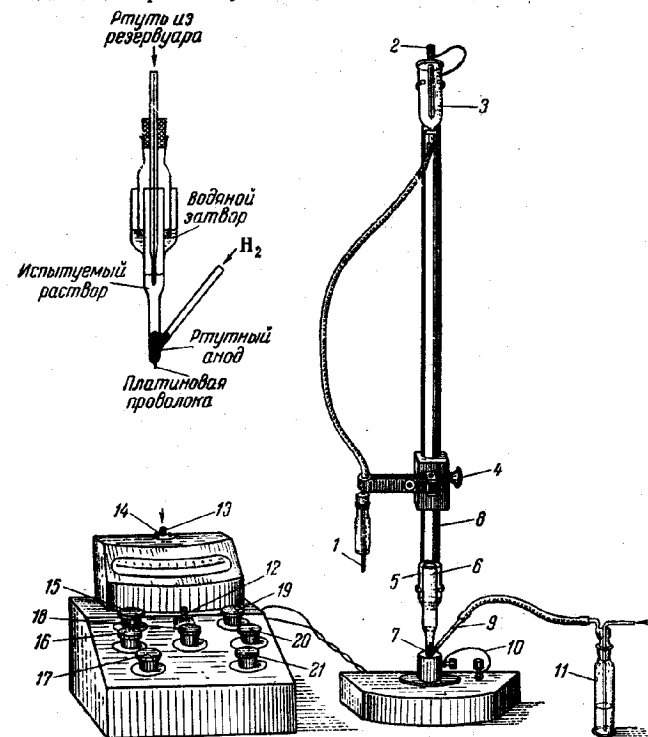


Рис. 83. Поларограф «Кембридж»:

1 — ртутный капиллярный электрод; 2 — соединение катода; 3 — резервуар для ртути; 4 — винт; 5 — внешнее отделение электролитической ячейки; 6 — внутреннее отделение электролитической ячейки; 7 — ртутный анод; 8 — штатив; 9 — боковой отвод; 10 — соединение с анодом; 11 — промывная склянка; 12 — переключатель; 13 — нуль-регулятор гальванометра; 14 — арретир; 15 — регулятор затухания; 16 — регулятор калибровки; 17 — регулятор приложенного напряжения; 18 — регулятор чувствительности; 19 — нуль-регулятор; 20 — регулятор тока смещения; 21 — регулятор тока электролизера.

Боковой отвод 9 присоединяют к промывной склянке 11, в которую помещают 20 мл раствора кетона (ацетофенона или бензофенона). Через склянку в раствор электролита пропускают в течение 10 мин. водород со скоростью 2 пузырька в секунду.

Одновременно включают прибор, освобождают арретир 14 гальванометра и, перемещая переключатель 12 на положение

«гальванометр выключен», регулятором 13 ставят на нуль световой зайчик. При переключателе 12 в положении «калибровка» нуль-регулятор поворачивают до тех пор, пока больше не будет наблюдаться отклонений. Если не удастся настроить гальванометр на нуль, то в качестве нулевой точки на шкале гальванометра выбирают произвольный отсчет. (Если основной источник переменного тока дает меньше 48 пер/мин., то прибор не работает.) Калибровку периодически проверяют и при необходимости настраивают прибор.

Регулятор приложенного напряжения 17 устанавливают в положение 0,4 в; регулятор чувствительности 18 на 1/20 и регулятор тока смещения 20 на нуль. Прекращают подачу водорода и переключатель 12 переводят в положение «работа». Регулятором 13 устанавливают гальванометр на нуль и уменьшают периодические колебания светового зайчика с помощью регулятора затухания 15. Во время опыта нельзя изменять положение регулятора чувствительности 18 и регулятора затухания 15.

Регулятор приложенного напряжения 17 устанавливают на 0,5 в, а вращением регулятора тока электролизера 21 устанавливают гальванометр на нуль. Записывают прилагаемое напряжение и ток электролизера. Аналогичным образом записывают ток электролизера при изменении напряжения в интервале от 0,1 в до 2,0 в. Графически изображают кривую сила тока — напряжение. Повторяют измерение с раствором бензофенона (соответственно помещают его в промывную склянку 11) и вычерчивают кривую сила тока — напряжение на том же графике, на котором вычерчивалась кривая для ацетофенона. Для обоих кетонов определяют потенциал полуволны и предельный ток (см. рис. 82). Аналогичным образом находят кривую зависимости сила тока — напряжение для раствора неизвестного испытуемого кетона (концентрация в интервале  $0,8 \cdot 10^{-4}$ — $1,4 \cdot 10^{-4} M$ ). По потенциалу полуволны идентифицируют кетон, а по предельному току определяют его концентрацию.

Прибор выключают, арретируют гальванометр, моют и сушат электролитический сосуд и промывную склянку. Ртуть выливают в специальную склянку для отработанной ртути.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Heyrovsky, Polarographie, Springer-Verlag, Vienna, 1941.  
 Heyrovsky, Shikata, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 44, 496 (1925) и последующие статьи.  
 Колытлоф И. М., Лингей и Дж. Дж. Полярография, Госхимиздат, 1948.  
 Page, Quart. Rev. Chem. Soc., London, 6, 262 (1952).  
 Вайсбергер А., Физические методы органической химии, т. 4, Издательство, М., 1955, стр. 463—577.

## Глава 27

### КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

#### Введение

Колориметрические методы анализа являются удобными и быстрыми и приобретают все большее значение, например в биохимических исследованиях, так как почти любая цветная реакция может быть относительно легко приспособлена для определения весьма малых количеств вещества. Так как интенсивность окраски не всегда пропорциональна концентрации вещества, то строят калибровочную кривую, охватывающую требуемый интервал концентраций.

Интенсивность окраски выражается погашением (экстинкцией)  $E = \lg I_0/I$ , где  $I_0$  — интенсивность подающего света, а  $I$  — интенсивность света после прохождения через окрашенный раствор.

Погашение будет максимальным, если длина волны падающего света будет близка к максимуму поглощения окрашенного раствора. Поэтому на пути падающего света помещают светофильтры.

Приборы для визуального измерения значения  $E$  относительно просты по конструкции, но для сопоставления интенсивности окрашивания от исполнителя требуется известный навык. Поэтому обычно предпочитают работать с фотоэлектрическими приборами. Существуют два основных типа фотоколориметров.

а) Абсорбциометр Хильгера «Спеккер» (рис. 84) является примером прибора с двумя фотоэлементами (двухплечий прибор), в котором используется принцип компенсации электрического тока одного фотоэлемента другим. Момент компенсации определяется по прекращению тока, проходящего через нуль-гальванометр. Кроме того, показания таких фотоколориметров меньше зависят от колебаний интенсивности источника света.

Слева от центрального источника света расположен фотоэлемент и ирисовая диафрагма, справа находится второй фотоэлемент, вперед которого помещают окрашенный раствор. Между раствором и источником света находится переменная щелевая диафрагма, откалиброванная в единицах погаше-

ния  $E$ . Электрический ток на выходе фотоэлементов компенсируют путем регулирования ирисовой диафрагмой интенсивности света, падающего на левый фотоэлемент. Затем на место раствора с правой стороны прибора на пути луча света помещают растворитель и снова производят компенсацию регулировкой диафрагмы. Значение  $E$  и является мерой поглощения окрашенного раствора.

б) С помощью абсорбциометра с одним фотоэлементом (одноплечий абсорбциометр фирмы «Голленкемп», см. рис. 86, стр. 593) в быстрой последовательности измеряют токи, возникающие в фотоэлементе под действием падающего и проходящего света. Стрелка гальванометра отрегулирована так, что дает максимальное отклонение (0 на шкале) при прохождении луча света через кювету с чистым растворителем. Показания стрелки при прохождении света через испытуемый раствор дают  $E \cdot 100$ .

### Определение ароматических аминов

Растворы испытуемого ароматического амина различной концентрации диазотируют и сочетают с Н-кислотой (1-амино-8-оксинафталин-3,6-дисульфокислота) или с 1-диметиламинонафталином в определенных условиях. Измеряют интенсивности окрасок полученных растворов и графически выражают их зависимость от концентрации амина. Затем измеряют интенсивность окраски раствора промежуточной концентрации («неизвестный» раствор) и по калибровочной кривой определяют его концентрацию. Полученный результат должен совпадать с истинной концентрацией раствора в пределах 1—2%.

Точно взвешивают 12,5 мг амина (сульфаниламида, арсаниловой, *n*-аминобензойной или сульфаниловой кислот) и растворяют в 1 н. растворе соляной кислоты в мерной колбе на 50 мл. Из полученного раствора, содержащего примерно 25 мг/мл амина, приготавливают с помощью 1 н. раствора соляной кислоты три более разбавленных раствора, соответственно содержащих 0,2; 0,15 и 0,1 мг/мл вещества, а также четвертый раствор промежуточной концентрации в качестве «неизвестного».

Охлаждают во льду в течение 10 мин. 2 мл каждого из четырех растворов и 2 мл 1 н. соляной кислоты, помещенных в отдельные конические колбы на 50 мл. Затем в каждую колбу при перемешивании добавляют по 1 мл свежеприготовленного 0,1 н. раствора нитрита натрия. Растворы выдерживают во льду еще 20—30 мин., после чего в каждый добавляют по 2,0 мл 2%-ного раствора сульфата аммония для разложения избытка азотистой кислоты. Растворы время от времени энер-

гично перемешивают и оставляют во льду. Спустя 10—15 мин. добавляют раствор второго компонента, с которым предполагают провести сочетание. Для этого добавляют 4 мл 1 н. раствора едкого натра и затем 2 мл 1%-ного водного раствора Н-кислоты, либо 4 мл 50%-ной уксусной кислоты и затем 2 мл 1%-ного спиртового раствора 1-диметиламинонафталина. Колбы закрывают и, хорошо перемешав растворы, помещают в холодильник при 0—2° (на 2—3 часа в случае сульфамидного препарата или арсаниловой кислоты и на ночь в случае амида

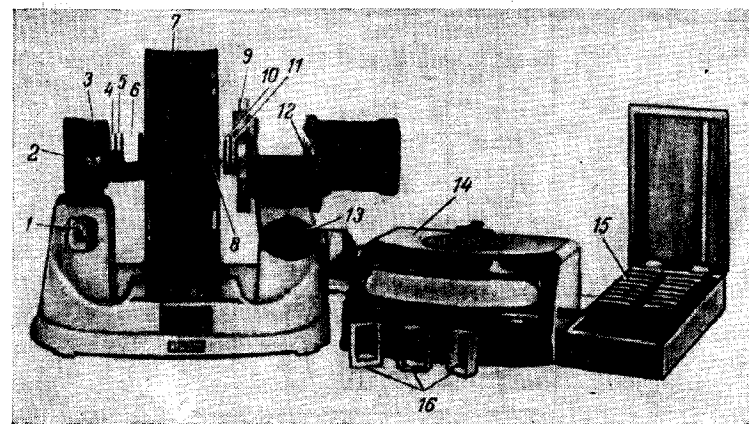


Рис. 84. Абсорбциометр Хильгера «Спеккер»:

1—кнопка; 2—винт точной настройки; 3, 8—рычаг; 4, 11—гнезда для фильтров, задерживающих тепловые лучи; 5, 10—гнезда для светофильтров; 6, 12—держатели кювет; 7—лампы в кожухе; 9—барабан оптических плотностей; 13—регулятор чувствительности; 14—гальванометр; 15—футляр со светофильтрами; 16—кюветы.

*n*-аминобензойной или сульфаниловой кислот) и затем измеряют интенсивность окраски, пользуясь либо абсорбциометром Хильгера «Спеккер», либо абсорбциометром «Голленкемп».

**Измерение на абсорбциометре Хильгера «Спеккер».** Помещают кювету (длина 1 см), наполненную дистиллированной водой, в держатель 6 с левой стороны прибора (рис. 84), нейтральный фильтр, задерживающий тепловые лучи (Н-503), в каждое из внешних гнезд 4 и 11, а желтый светофильтр 606 в каждое из внутренних гнезд 5 и 10. Фильтры помечают П (правый) и Л (левый) и помещают их на соответствующих сторонах от лампы 7. Фильтры с правой стороны помещают перпендикулярно лучу света, а с левой стороны — под углом в 45°.

Кювету (длина 0,5 см) наполняют первым (наиболее концентрированным) окрашенным раствором, а другую — рас-

твором, не содержащим амина (контрольная проба), и помещают их в держатель кювет 12 с правой стороны.

Присоединяют прибор к электросети, освобождают арретир гальванометра и включают прибор. Держатель кювет передвигают таким образом, чтобы окрашенный раствор оказался против фотоэлемента, устанавливают барабан оптических плотностей 9 на нуль, открывают световую шторку поворотом рычага 8 налево и перемещением рычага 3 в крайнее положение полностью открывают ирисовую диафрагму.

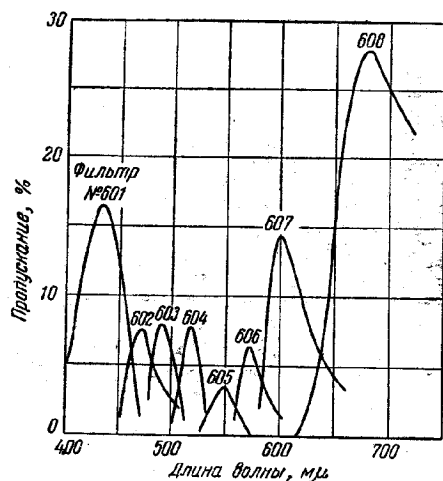


Рис. 85. Оптическая характеристика светофильтров, употребляемых при работе с абсорбиметром «Спеккер».

Нажатием кнопки 1 присоединяют гальванометр 14, а рукоятку регулятора чувствительности 13 поворачивают до тех пор, пока зайчик гальванометра не остановится на нуле в левом краю шкалы. Затем регулируют положение ирисовой диафрагмы рычагом 3 и винтом точной настройки 2 таким образом, чтобы зайчик возвратился на нуль в центре шкалы, и отпускают кнопку 1. Кювету с раствором помещают на пути прохождения света, нажимают кнопку 1 (гальванометр отклоняется) и поворачивают барабан оптических плотностей 9 таким образом, чтобы снова возвратить зайчик гальванометра в центр, на нуль. Отпускают кнопку 1 и закрывают световую шторку рычагом 8. Отмечают величину погашения, указанную на барабане 9. Аналогичным образом определяют погашение других окрашенных растворов.

Вычерчивают калибровочную кривую (зависимости погашения  $E$  от концентрации амина в  $мг/мл$ ) и по ней определяют концентрацию амина в «неизвестном» растворе. Полученные результаты сравнивают с величиной истинной концентрации.

Для того чтобы убедиться в правильности выбора фильтра, строят кривую поглощения для данного азокрасителя. Для этого определяют погашение наиболее интенсивно окрашенного раствора, используя по очереди каждый из светофильтров. Кривые пропускания светофильтров приведены на рис. 85. Вычерчивают график зависимости  $E$  от длины волны.

Прибор выключают и арретируют гальванометр. Кюветы опорожняют, промывают дистиллированной водой и помещают в футляр, фильтры кладут в коробку 15 (см. рис. 84), прибор закрывают крышкой.

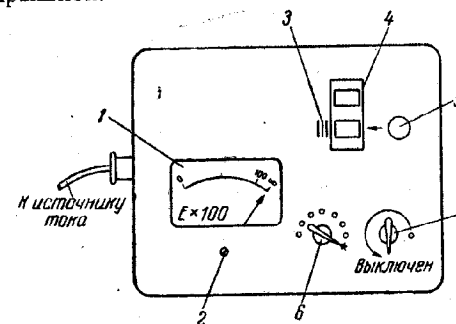


Рис. 86. Абсорбиметр фирмы «Голленкемп».

1—гальванометр; 2—винт гальванометра; 3—гнезда для фильтров; 4—держатель для кювет; 5—красный колпак лампы; 6—грубая настройка; 7—тонкая настройка.

**Измерение на абсорбиметре «Голленкемп».** Прибор (рис. 86) присоединяют к электросети, и если необходимо, стрелку гальванометра поворотом регулировочного винта переводят в положение  $\infty$ . Фильтр, задерживающий тепловые лучи, помещают в гнездо справа (наиболее близкое к лампе), а зеленый фильтр (Илфорд 624) в гнездо слева. Обе кюветы наполняют дистиллированной водой и устанавливают в держатель. Заднюю кювету помещают на пути прохождения луча света и устанавливают гальванометр на нуль с помощью регуляторов грубой, а затем тонкой настройки.

После этого сразу передвигают переднюю кювету, чтобы она находилась на пути прохождения луча света, и записывают показания гальванометра. Этот «контрольный» отсчет дает возможность установить различие в прозрачности кювет.

Винт грубой настройки возвращают в нейтральное положение.

ние, отмеченное звездочкой. В этом положении винт грубой настройки должен находиться, если прибор не работает, а также при смене фильтров и в конце эксперимента. Заднюю кювету наполняют «контрольным» раствором, а кювету, находящуюся спереди, одним из окрашенных растворов. Заднюю кювету помещают на пути луча света и устанавливают гальванометр на нуль. Отсчет проверяют повторением измерения.

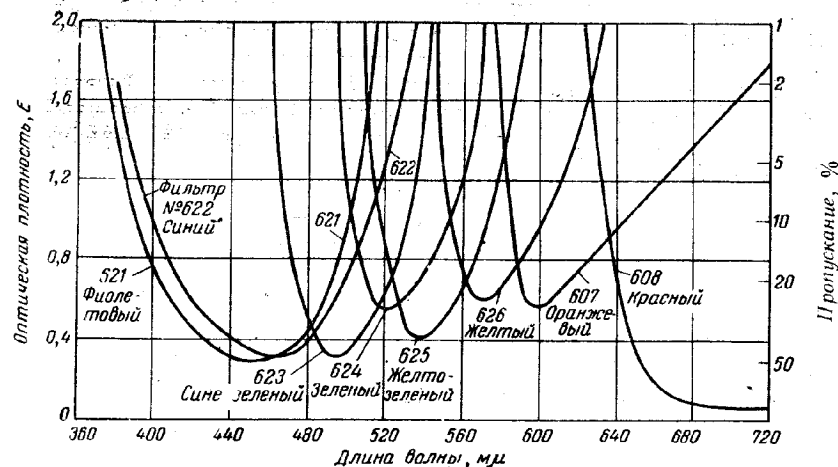


Рис. 87. Оптические характеристики «широкополосовых» светофильтров «Илфорд», используемых для абсорбциометра «Голленкемп».

Винт грубой настройки возвращают в нейтральное положение.

Таким же путем производят отсчет по гальванометру для трех других стандартных растворов и для раствора «неизвестной» концентрации. Винт грубой настройки переводят в нейтральное положение, отмеченное звездочкой, и выключают ток.

Из значений, найденных для окрашенных растворов, вычитают показания, соответствующие контрольному опыту, и строят кривую зависимости погашения ( $E \cdot 100$ ) от концентрации амина. По этой калибровочной кривой определяют концентрацию «неизвестного» раствора.

Строят приближенную кривую поглощения для азокрасителя. Для этого включают прибор и определяют  $E \cdot 100$  для наиболее окрашенного раствора, применяя по очереди каждый из светофильтров; перед сменой фильтра переводят винт грубой настройки в нейтральное положение, отмеченное звездочкой. На рис. 87 показаны максимумы поглощения фильтров. Строят кривую зависимости  $E \cdot 100$  от длины волны.

В конце работы выключают прибор, промывают кюветы дистиллированной водой и помещают кюветы и фильтры в соответствующие футляры.

#### ЛИТЕРАТУРА

- King, Microanalysis in Medical Biochemistry, J. and A. Churchill, London, 1946.  
 Milton, Waters, Methods of Quantitative Microanalysis, Edward Arnold and Co., London, 1949, part IV.  
 Вайсбергер А., Физические методы органической химии, т. 4, Издательство М., 1955, стр. 625.

## Глава 28

АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ  
(ВИЗУАЛЬНЫЙ ПРИБОР)

## Введение

Определение способности вещества поглощать свет является очень важным методом качественного и количественного анализа вещества, а также имеет значение при изучении его строения. Принципы измерения и использования данных поглощения света одни и те же при работе в ультрафиолетовой ( $\lambda$  2000—4500 Å), видимой ( $\lambda$  4500—7500 Å) и инфракрасной области спектра ( $\lambda$  20 000—150 000 Å или в волновых числах 4000—6000  $\text{см}^{-1}$ ), но экспериментальные методы исследований существенно отличаются друг от друга.

Для разбавленных растворов веществ, в которых частицы, поглощающие свет, не изменяются с изменением концентрации, справедлив закон Ламберта—Бера: поглощенная часть падающего света пропорциональна числу поглощающих молекул ( $n$ ), находящихся на его пути. Это может быть выражено уравнением

$$\lg \left( \frac{I_{\lambda_0}}{I_{\lambda}} \right) = nk = E$$

где  $J_{\lambda_0}$  — интенсивность падающего света с длиной волны  $\lambda$ ;  
 $J_{\lambda}$  — интенсивность проходящего света;

$E$  — «поглощение» или «плотность». При постоянной температуре  $n$  пропорционально  $cl$ , где  $c$  — концентрация частиц, поглощающих свет, находящихся в кюветах длиной  $l$  см. Следовательно,  $E = cl \cdot K$ , где  $K$  — коэффициент пропорциональности. Наиболее часто коэффициентом пропорциональности служит коэффициент молекулярного поглощения  $\epsilon$  при концентрации  $c$ , выраженной в г-моль/л, или коэффициент  $E_{1\text{ см}}^{1\%}$ , для которого  $c$  выражено в г/100 мл. Эти коэффициенты связаны между собой следующим образом:

$$E_{1\text{ см}}^{1\%} = \frac{E}{cl}; \quad \epsilon = \frac{EM}{10 cl} = \frac{E_{1\text{ см}}^{1\%} M}{10}$$

где  $c$  — концентрация, выраженная в г/100 мл;  $M$  — молекулярный вес светопоглощающих частиц.

Способность вещества поглощать свет в определенной области спектра количественно выражают кривой погашения или кривой поглощения: графически выражают зависимость  $\lambda$  от  $\epsilon$  или  $\lg \epsilon$ , или, если  $M$  неизвестен, от  $E_{1\text{ см}}^{1\%}$ .

## Визуальный спектрофотометр Хильгера—Наттинга

С принципом абсорбционной спектрометрии, пожалуй, легче всего познакомиться, работая на визуальном спектрофотометре Хильгера — Наттинга (рис. 88), который предназначен для из-

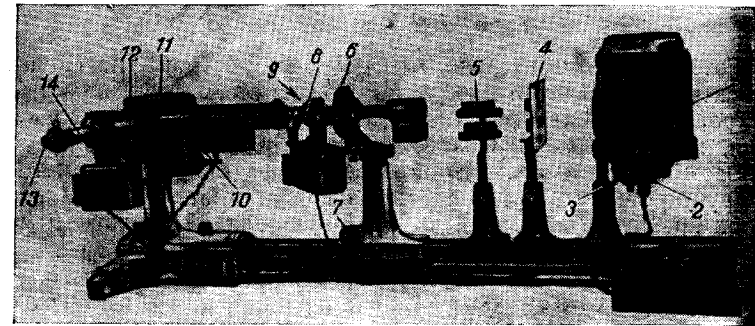


Рис. 88. Визуальный спектрофотометр Хильгера—Наттинга:

1—кожух лампы; 2, 3—винты; 4—линзы; 5—держатель для кювет; 6—фотометр; 7—рукоятка; 8, 14—щели; 9—шторка; 10—барaban измерения длины волны; 11—призма с постоянным отклонением; 12—регулятор; 13—окуляр.

мерений в видимой области спектра (4500—7500 Å). Прибор снабжен стеклянной призмой, дающей очень хорошее рассеяние.

Свет от точечного источника — лампы «Пойнтолайт»\*, помещенной внутри кожуха 1, разделяется линзами 4 на два параллельных световых пучка. Нижний пучок проходит через испытуемый раствор в точке 5 и отражается в щель 8. Верхний пучок также проходит через испытуемый раствор, но, прежде чем попасть в щель, проходит через две коаксиальные призмы Николя в фотометре 6. При повороте одной поляризационной призмы по отношению к другой уменьшается интен-

\* В лампе находятся два расположенных близко друг к другу маленьких вольфрамовых шарика, которые нагреваются до белого каления возникающей между ними электрической дугой. Шарика расположены на оси прибора один за другим так, что в окуляр виден только один из них, вследствие чего можно рассматривать лампу как точечный источник.

сивность света верхнего пучка. Барабан фотометра 6, который поворачивают рукояткой 7, имеет шкалу, градуированную в единицах  $E$ . Пучки света после прохождения через щель 8 и шторку 9 пересекают призму 11 с постоянным отклонением, которую можно поворачивать с помощью барабана 10, изменяющего длину волн. Затем пучки рассеянного света проходят непосредственно один над другим через объектив и окуляр 13. Ширина видимой в окуляре области спектра может быть сужена регулировкой щели окуляра (регулятор 12). Показания шкалы барабана 10 дают длину волны света в центре щели.

#### Снятие кривых поглощения малахитового зеленого и кристаллического фиолетового

Готовят приблизительно 0,0005%-ные растворы названных красителей. Для этого в мерной колбе на 50 мл отвешивают на микроаналитических весах около 12 мг измельченного красителя, например малахитового зеленого, растворяют его в метиловом спирте и доводят объем раствора спиртом до метки. В другую мерную колбу на 50 мл вносят пипеткой 1 мл раствора красителя и 1 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты и метиловым спиртом доводят объем раствора до метки.

Так же готовят раствор кристаллического фиолетового.

Определение показаний прибора в контрольном опыте. Включают вольфрамовую лампу визуального спектрофотометра и источник тока. Поворачивают переключатель сопротивления в положение «1», через 5 сек. переводят его в положение «2», еще через 5 сек. — в положение «3». Ни в коем случае нельзя оставлять переключатель сопротивления в положении «1» или «2» больше чем на 5 сек. Включают осветительные лампы шкалы фотометра 6 и барабана длин волны 10. Открывают шторку 9 и щели 8 и 14. Если нужно, устанавливают окуляр 13 так, чтобы спектр находился в фокусе — одна очень тонкая горизонтальная линия, пересекающая центр поля зрения. (Регулировать объектив регулятором 12 не следует). Сужают щель 14 окуляра до ширины в 2 мм и интенсивность света регулируют размером щели 8. (Наиболее точные измерения получаются при минимальной интенсивности). Устанавливают барабан длин волн 10 на 5000 Å и рукояткой 7 поворачивают барабан фотометра 6 до тех пор, пока интенсивность верхнего и нижнего пучков, наблюдаемая в окуляр 13, не станет одинаковой. Записывают величину погашения по шкале фотометра. Таким же образом определяют величину погашения при 5500, 6000 и 6500 Å. Эти показания, полученные на приборе без кювет и растворов, являются контрольными и почти

не зависят от длины волны (обычно они не превышают 0,1).

Наполнение абсорбционных кювет. Отвинчивают крышку с кюветы размером в 2 см. Пипеткой в кювету вводят раствор малахитового зеленого и осторожно накладывают стеклянную пластинку, добавляя, если нужно, раствор, чтобы в кювете не оставалось пузырьков воздуха. На пластинку кладут резиновую прокладку и плотно, от руки, привинчивают металлическую крышку. Другую кювету таким же образом наполняют метиловым спиртом.

Определение кривых поглощения. Кюветы, содержащие испытуемый раствор и растворитель, помещают соответственно в нижний и верхний держатели кювет. Затем описанным выше методом определяют значения  $E$  для раствора (показания записывают через каждые 100 Å для интервала длин волн от 5000 до 6500 Å).

Из каждой величины  $E$  вычитают показание контрольного опыта, исправленную величину  $E$  пересчитывают в величину  $\epsilon$  (см. стр. 596) и строят кривую зависимости  $\epsilon$  от  $\lambda$ .

Аналогичным образом проводят измерения для раствора кристаллического фиолетового и на том же графике вычерчивают кривую зависимости  $\epsilon$  от  $\lambda$ . Молекулярный вес хлорида малахитового зеленого равен 365, а хлорида кристаллического фиолетового 408.

Идентификация «неизвестного» красителя. Определяют кривую погашения раствора неизвестного красителя, строят кривую зависимости  $E_{1\text{см}}^{\%}/l$  от  $\lambda$  на том же графике, на котором нанесены другие кривые. Из полученных кривых делают выводы относительно идентичности и концентрации ( $c'$ ) красителя.

Весьма удобно выражать зависимость  $E/cl$  известного вещества от  $E/l$  неизвестного при одной и той же длине волны. Так как величины  $E_{1\text{см}}^{\%} = (E/cl)$  для различных длин волн являются характерными для данного соединения (т. е. величина  $E_{1\text{см}}^{\%}$  для каждой длины волны не зависит от индивидуальных величин  $c$  и  $l$ ), то для одинаковых красителей на графике получится прямая линия, а по ее наклону можно будет определить концентрацию раствора «неизвестного» вещества.

#### Некоторые дополнительные сведения относительно настройки визуального спектрофотометра Хильгера—Наттинга

Установка лампы и линз. Предполагается, что кожух лампы, фотометр и призмы в оптической части прибора установлены правильно и находятся на требуемой высоте.



1) Удаляют держатель коллиматорных линз. Вставляют лампу «Пойнтолайт» в патрон внутрь кожуха 1 и положение патрона регулируют так, чтобы вольфрамовые шарики находились на главной оси прибора один позади другого. Ослабляют один или оба винта 2 и 3 и устанавливают лампу так, чтобы вольфрамовые шарики были на уровне центра отверстия кожуха лампы, если смотреть со стороны фотометра.

2) Ставят на место держатель линз 4 и помещают закрепляющую пластинку с линзами на расстоянии 19 см от центра затора между шариками лампы. Включают точечную лампу и устанавливают высоту держателя линзы в соответствии с высотой линз фотометра 6 так, чтобы на линзы фотометра падали два симметричных пучка света.

3) Удаляют окуляр 13, открывают шторку 9 и щель 14 окуляра, устанавливают барабан 10 со шкалой длин волн приблизительно на  $6200 \text{ \AA}$  и открывают щель 8. Ослабляют винт 3 и окончательно регулируют высоту вольфрамовой лампы так, чтобы в поле зрения окуляра 13 (без окуляра) появились одно над другим два изображения вольфрамового шарика. Если лампа была установлена неправильно, то появляются четыре изображения, вследствие того что вольфрамовые шарики на главной оси прибора находятся не точно друг за другом. В этом случае вновь повторяют установку ламп, начиная с пункта (1). Для центрирования изображения слегка поворачивают кожух 1 лампы.

4) Ставят на место окуляр 13, частично закрывают щель 8, сужают щель 14 окуляра до 2 мм и проверяют холостые показания прибора при разных длинах волн (см. стр. 598). Если средняя величина показания шкалы погашения больше 0,1, настройка прибора должна быть еще раз тщательно проверена в описанном порядке.

Установка призм спектрофотометра. Маленькую отражательную призму ставят впереди щели 8 и сужают эту щель. Позади прибора в точке 8 на уровне маленькой призмы помещают натриевую лампу. Включают лампу.

Открывают щель 14 окуляра и с помощью регулятора 12 фокусируют объектив. Устанавливают барабан 10 длин волн на  $5890 \text{ \AA}$ . С призмы 11 спектрофотометра снимают крышку и устанавливают ее так, чтобы D-линия натрия находилась в центре поля зрения окуляра 13. Положение призмы проверяют, сужая ширину щели 14 окуляра. Прочно укрепляют призму и осторожно ставят на место крышку призмы 11. Еще раз проверяют положение D-линии натрия.

Выключают натриевую лампу и поворачивают маленькую

призму около точки 8 в положение «покой». Включают вольфрамовую лампу и с помощью регулятора 12 фокусируют объектив. Выключают вольфрамовую лампу.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Беллами Л., Инфракрасные спектры молекул, Издательство, М., 1957  
 Graue, Rep. Progr. Chem. (App. Reports), 42, 105 (1945).  
 Гиллем Л., Штерн Е., Электронные спектры поглощения органических соединений, Издательство, М., 1957.  
 Вайсбергер А., Физические методы органической химии, т. 4, Издательство, М., 1955, стр. 7.

## Глава 29

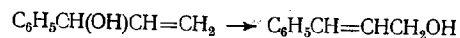
# ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ (ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПРИБОР)

## Введение

Измерение скоростей органических реакций оказывает существенную помощь при изучении механизма реакций и при установлении оптимальных условий их выполнения. Вообще физические методы исследования хода реакций имеют преимущество перед химическими (такими, например, как объемное определение одного из компонентов реакции), так как они меньше мешают ходу реакции, для их осуществления часто требуются меньшие количества вещества и, наконец, они более применимы к органическим реакциям (например, к молекулярным перегруппировкам).

Абсорбционная спектрометрия является одним из наиболее удобных и разносторонних методов изучения органических реакций. Изменения светопоглощения в ультрафиолетовой или видимой области, возникающие при прохождении многих реакций ненасыщенных соединений, могут быть легко измерены даже в очень разбавленных растворах.

## Определение констант скорости аниотропной перегруппировки фенилаллилового спирта в коричный спирт<sup>1</sup>



Реакция сопровождается значительным усилением светопоглощения в области 2500 Å вследствие образования коричневого спирта, содержащего сопряженные двойные связи.

Для проведения реакции готовят в мерной колбе на 100 мл реакционную среду. Смешивают 59,2 мл очищенного диоксана с 10,2 мл 1 н. раствора соляной кислоты и доводят объем до метки дистиллированной водой. (Диоксан очищают, нагревая его с обратным холодильником над металлическим

натрием, и после отгонки хранят в темноте в атмосфере азота). Содержимое колбы хорошо перемешивают. При добавлении

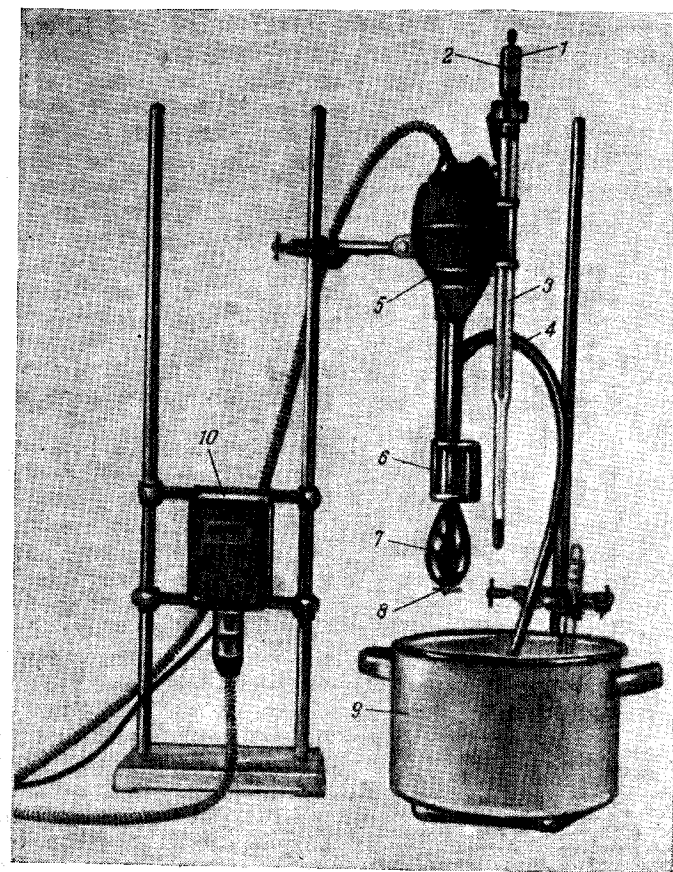


Рис. 89. Термостат с терморегулятором «Циркотерм» фирмы «Шендон»:

1—постоянный магнит, вращением которого поднимают или опускают проволоку контакта; 2—запорный винт; 3—контактный термометр; 4—отвод от насоса; 5—электрический мотор; 6—электрический нагреватель погружного типа; 7—циркуляционный насос; 8—пропеллерная мешалка; 9—водяная баня; 10—реле, регулирующее нагреватель.

к 50 мл этого раствора 1 мл диоксана (см. ниже) получается точно 0,1 М раствор по отношению к HCl в 60%-ном по объему водном диоксане.

<sup>1</sup> Braude, Jones, Stern, J. Chem. Soc., 1946, 396. Braude Quart. Rev. Chem. Soc., London, 4, 404 (1950).



Вычисляют среднее значение  $k^{500}$ .

Если позволяет время, проводят второй опыт при 60° и определяют величину  $k^{600}$ . Полупериод реакции перегруппировки будет теперь равен примерно 1 часу, так что пробы можно отбирать примерно через каждые 20 мин. По двум значениям констант скоростей рассчитывают энергию активации  $E$  для данной реакции, пользуясь уравнением

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_2} \right)$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура в абсолютных градусах.

### Инструкция для работы со спектрофотометром (модель «SP 500, Уникем»)

Внешний вид прибора показан на рис. 91.

Свет от водородной лампы (ультрафиолетовая область спектра) или вольфрамовой лампы (видимая область спектра) проходит через кварцевую призму монохроматора и затем,

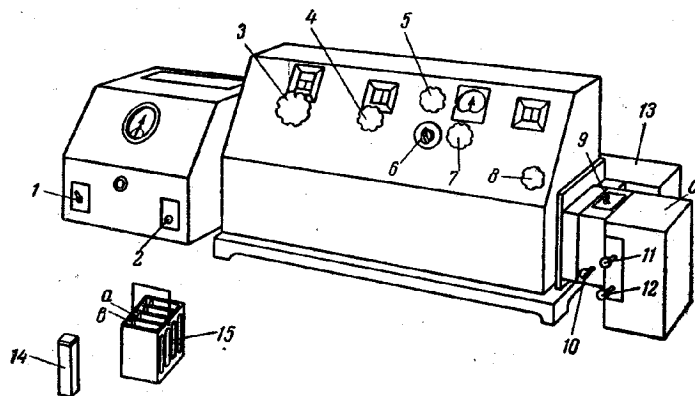


Рис. 91. Спектрофотометр, модель SP 500, Уникем:

1 — выключатель; 2, 12 — кнопки; 3 — шкала длин волн; 4 — гальванометр; 5 — регулятор; 6 — главный переключатель; 7 — переключатель темного тока; 8 — регулятор ширины щели; 9 — крышка отделения кювет; 10 — регулятор держателя кювет; 11 — кнопка темного тока; 13 — водородная лампа; 14 — кювета; 15 — держатель кювет.

пройдя через раствор или растворитель, попадает на фотоэлемент. Для областей длин волн 2000—6250 Å и 6250—10000 Å пользуются различными фотоэлементами (для переключения

пользуются кнопкой 12). Усиленный выходной ток фотоэлемента компенсируют ползунковым потенциометром, который регулируется рукояткой плотности, прокалиброванной в величинах  $E$  и в процентах пропускания.

1) Главный штепсель переставляют из гнезда с надписью «зарядка» в гнездо с надписью «прибор включен» (если имеются два гнезда и прибор оборудован четырехконтактным штепселем, то нельзя одновременно присоединять прибор к сети и для зарядки; такая предосторожность целесообразна).

2) Поворотом переключателя 6 на положение «контроль» включают прибор, а опусканием выключателя 1 включают водородную лампу. Через две минуты нажимают кнопку 2. Амперметр должен показывать около 300 *ма*. Если показания будут иными, то выключают водородную лампу (выключатель 1) и вызывают техника. Убеждаются, что рукоятка у водородной лампы повернута вправо до отметки «Н».

3) Если нужно, регулируют чувствительность поворотами регулятора 5 — от крайнего положения на три оборота против часовой стрелки. Удобно к оси регулятора привязать шнур, часть которого окрашена в красный цвет, с тем чтобы этот отрезок полностью наматывался, когда регулятор достигнет оптимального положения.

4) Снимают крышку 9 с отделения кювет и кладут ее на прибор в месте с (а не на стол). Вынимают держатель с кюветами. Ополаскивают одну из кварцевых кювет 1 *мл* «контрольного» раствора и затем наполняют ее так, чтобы уровень жидкости был на 1 *см* ниже верхнего края. Таким же образом наполняют реакционной смесью вторую кювету. Наружные стенки кювет вытирают мягкой тканью, закрывают крышкой и помещают кювету с «контрольным» раствором в положение в, а с испытуемым раствором в положение а таким образом, чтобы прозрачные стенки кювет были видны через окна держателя. Чтобы убедиться в отсутствии потеков на наружных стенках кювет, держатель ставят против света и тщательно просматривают кюветы. Осторожно вдвигают держатель в отделение кювет так, чтобы имеющиеся на ней штифты вошли в предназначенные для них гнезда.

5) Ставят на место крышку 9 и смотрят, чтобы кнопка 12 была вдвинута.

6) Вращением регулятора темного тока 7 устанавливают гальванометр на нуль.

7) Устанавливают шкалу длин волн 3 на 3510 Å.

8) Вытягивают до отказа кнопку 11 «темновой ток».

9) Поворотом регулятора ширины щели 8 устанавливают гальванометр на нуль.

10. Поворачивают главный переключатель 6 прибора в положение «1» и одновременно оттягивают регулятор 10 держателя с кюветами до первой зарубки.

11) Поворотом рукоятки устанавливают гальванометр 4 на нуль.

12 Нажимая на регулятор 10, возвращают держатель с кюветами в исходное положение и одновременно переводят переключатель 6 в положение «контроль».

13) Если стрелка гальванометра не возвратится на нуль, снова регулируют ширину щели (регулятор 8) и повторяют настройку, начиная с пункта 10.

14) Записывают длину волны (по шкале 3) и погашение  $E$  (по нижней шкале указателя оптической плотности гальванометра 4).

15) Повторяют операции 9—14 с каждой пробой в кювете в положении  $a$ .

Время от времени проверяют темновой ток, нажимая кнопку 11, и, если необходимо, устанавливают нулевую точку гальванометра, поворачивая регулятор темнового тока 7. Повторяют операцию 8 и продолжают операции 9—14.

Чтобы выключить прибор, поступают следующим образом:

16) Вдвигают кнопку 11.

17) Выключают водородную лампу (выключатель 1) и прибор (переключатель 6).

18) Основной штепсель прибора ставят в гнездо с надписью «зарядка».

19) Снимают крышку 9 и вынимают держатель с кюветами. Выливают содержимое кювет, ополаскивают их спиртом и помещают в специальные коробки. Держатель ставят на место и закрывают крышкой.

## ЛИТЕРАТУРА

- Braude, Rep. Progr. Chem. (Ann. Reports), 42, 105 (1945).  
Гиллем А., Штерн Е., Электронные спектры поглощения органических соединений, Издательство М., 1957.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аббе рефрактометр 491, 492  
Абразивный порошок 320  
Абсорбциометр  
«Голленкемп» 590, 592 сл.  
Хильгера «Спеккер» 589 сл.  
Абсорбционная спектрометрия 200—  
203, 206, 209, 212, 214, 216,  
436, 596 сл., 602 сл.  
Автоклав 283, 284, 517, 519  
Адамса катализатор 509, 510  
Адибиновая кислота 122 сл., 447  
Адсорбенты 117, 432, 434, 435,  
см. Окись алюминия  
Адсорбционная хроматография 432 сл.  
Азеотропные смеси 25, 28, 333, 367  
перегонка 28  
температура кипения 25  
тройные 25  
Азидоспирты 385  
Азиды 385  
Азлактоны 148, 149, 359  
 $\alpha, \alpha'$ -Азонизобутират 403  
Азокрасители 223 сл.  
Азосоединения  
идентификация 227  
окраска 266  
реакция с бисульфитом 227  
Азот 338  
двуокись 344  
микроопределение по Кьельдалю  
557 сл.  
обнаружение 266, 268  
определение в аммониевых солях  
557  
— в органических соединениях  
559  
осушка 338  
очистка 338, 563  
Азотистая кислота—уксусная кислота 344  
Азотистоводородная кислота 344  
Азотистый ангидрид 344  
Азотная кислота 345  
Азотноватый ангидрид 345  
Азотный ангидрид 345  
Азулены 381, 413  
Акрилонитрил 345  
Аланилаланин 164  
Аланилглицин 164  
Аланиллейцин 164  
Аланин 161, 162, 163, 453;  
 $\alpha$ -Аланин 446  
 $\beta$ -Аланин 445  
 $d, l$ -Аланин 148, 151  
Алкилгидроперекиси 345  
Алкилирование 351, 360  
Алкилмеркаптаны 372  
Алкилметансульфонаты 346;  
Алкилнитриты 392  
Алкилсульфаты 346  
Алкилсульфиты 346  
Алкилы хлористые 405  
Алкоголиз 133  
Аллил бромистый 309  
Аллофонаты 416, 417  
Аллунд 320  
Алоксит 320, 321  
Альбумин, выделение и очистка  
442, 465 сл.  
Альдегиды 348, 420, 522  
восстановление 390  
идентификация 108 сл., 360, 363  
отличие от кетонов 109  
сульфирование 365  
Алюминий  
амальгама 346  
*трет*-бутилат 346  
изопропилат 346  
окись см. Окись алюминия  
сульфат 525  
хлористый 185, 187, 188, 328, 347,  
357, 385  
Алюмогидрид лития 329, 378, 397, 534  
сл., 561, 565.  
Амальгама  
алюминия 346.

- Амальгамы**  
 магния 129  
 натрия 386  
 цинка 208, 418
- Амберлиты** 371
- Амиды** 384  
 идентификация 271  
 калия 371  
 лития 379  
 натрия 387
- п*-Аминобензальдегид** 390
- п*-Аминобензолсульфамид (Стрептоцид)** 178 сл.
- β*-Аминоизомасляная кислота** 445
- α*-Аминокетоны** 348
- Аминокислоты**  
 ацилирование 377  
 ацетилирование 148, 149  
 выделение из хлоргидратов 169  
 идентификация 152, 153, 159, 160 сл., 441 сл.  
 молекулярный поток 162  
 обнаружение свободных 169  
 разделение 152, 160 сл., 441 сл., 448 сл., 451 сл., 462 сл.  
 растворимость 269  
 скорость перемещения 161 сл.  
 «справочные карты» для идентификации 445, 447  
 хроматография на бумаге 152, 160 сл., 441 сл., 448 сл., 462
- Аминомасляная кислота** 161, 445
- 1-Аминонафтол-2** 239, 240
- 2-Амино-1,4-нафтохинон** 259, 260, 263, 344
- 4-Амино-1,2-нафтохинон** 259, 260, 264
- 2-Амино-1,4-нафтохинонимин**  
 диацетат 259, 260, 262  
 хлоргидрат 259, 260, 262
- 1-Амино-8-оксинафталин-3,6-дисульфокислота (Н-Кислота)** 590
- Аминопиридины** 354
- Аминоспирты** 385
- 3-Аминофеноксазоны** 375
- 5-Аминофталазидон-1,4 (Люминол)** 231 сл.
- Амины**  
 ацетильные производные 138, 178, 182  
 вторичные 137  
 диазотирование 223—225, 229, 590  
 идентификация 136 сл., 270, 271  
 первичные 137, 138, 358  
 производные 138  
 сочетание 590  
 третичные, идентификация 138
- Амины**  
 фотоколориметрическое определение 590 сл.
- Аммиак**  
 газообразный 339  
 жидкий 379, 529
- Аммония персульфат** 348
- Аммонолиз**  
*п*-ацетиламиносульфохлорида 179, 184  
 янтарного ангидрида 133
- Ампулы, запавание** 498
- Анализ**  
 качественный органический 265 сл.  
 количественный 547 сл.  
 колориметрический 589 сл.  
 полярографический 585 сл.  
 элементарный 266 сл., 483, 550 сл.
- Ангидрон** 551, 554, 555
- «Ангидрит растворимый»** 337
- Анизол** 562
- Анилиды ацетоуксусной кислоты** 362
- Анилин** 133, 134, 137, 138, 181, 348, 351, 515
- Антранол** 187, 188
- Антрахинон** 187, 190, 191, 193, 389
- Антрахинонсульфокислоты-2** натриевая соль 563
- Антрахинон-*β*-сульфонат натрия** 338
- Антрацен** 185, 186, 192, 273
- очистка азеотропной перегонкой** 367  
 — методом хроматографии 432 сл.  
 перегонка с паром 83
- Антрон** 187 сл., 356, 389
- Аппарат**  
 для диализа 468  
 — микроперегонки 494 сл.  
 — электрофореза на бумаге 462, 463
- Кофлера** 288, 485
- Сокслета** 75
- Арабиноза** 141
- Аргинин** 162, 163, 445
- Арилгидразины** 408
- Аскарит** 551, 555
- Аспарагин** 445
- Аспаргиновая кислота** 162, 163, 445, 453
- Ацетальдегид** 348
- Ацетальдоксим** 348
- Ацетамид** 348
- п*-Ацетаминосульфохлорид** 178, 183
- Ацетанилд** 44, 178, 182
- N*-Ацетил-*d,l*-аланин** 148, 149
- 2-Ацетиламино-1,4-нафтохинон** 259, 260, 263

- Ацетилацетон** 366
- Ацетилен** 349
- Ацетиленид натрия** 529, 530  
 взаимодействие с карбонильными соединениями 531
- Ацетилирование** 237, 259, 260, 329, 351, 377, 382, 403, 405, 414
- d,l*-аланина** 148, 149, 279
- аминов** 138, 178, 182
- аминокислот** 414
- анилина** 139, 178, 182
- восстановительное** 205
- холестерина** 117, 119
- Ацетилсалициловая кислота** 237
- Ацетилхлорид** 133—135, 206, 348, 357
- Ацетилхризены** 382
- Ацетоллиз** 280
- Ацетон** 55, 283, 323  
 восстановление 129, 130  
 очистка 323  
 производные 114  
 физические свойства 33, 56, 114  
 эбуллиоскопическая постоянная 572
- Ацетона циангидрин** 349
- Ацетонитрил** 323
- Ацетоуксусные эфиры** 362
- Ацетофенон** 110, 112, 114, 586
- Ацилаза** 148, 150
- Ацилирование** 350, 356, 377, 382, 387, 409
- Ацилтиогидантоин** 365
- Байера и Виллигера реактив** 376
- Бактерициды** 358
- Бани**  
 масляные 281  
 обогревающие 281  
 охлаждающие 282  
 солевые 282
- Барджера метод** определения молекулярного веса 567, 572
- Бария**  
 окись 329  
 перманганат 349
- Бейльштейна проба** на галогены 269
- Бекмана термометр** 43, 567, 569 сл.
- Белковый гидролизат** 171, 174 442, 445 сл.
- Бензальдегид** 114, 126, 127, 198, 199, 201, 213, 234, 235, 251, 349
- Бензантрон** 330
- Бензгидрильные эфиры** 365
- Бензгидрол** 196
- Бензил** 198, 202—206, 345
- Бензилтриметиламмония гидрат окиси** 407
- Бензилфосфаты** 366
- Бензилхлорид** 185
- Бензилхлороформат** 349
- Бензоат серебра, комплекс с иодом** 349
- Бензоила перекись** 349, 385
- о*-Бензоилбензойная кислота** 187—189  
 декарбоксилирование 193, 194
- Бензоилизотиоцианат** 349
- Бензоилтиомочевина** 349
- Бензоилхлорид** 235, 332, 349, 350
- Бензоин** 198—204, 208, 210, 345
- Бензойная кислота** 234, 235  
 отделение экстракцией 73, 75  
 этерификация по Фишеру 102
- Бензол** 55, 74  
 нитрование 178, 179, 279  
 очистка 325  
 перегонка 25, 81  
 понижение температуры замерзания 42  
 свободный от тиофена 323  
 сульфирование 175  
 физические свойства 33  
 эбуллиоскопическая постоянная 572
- Бензолсульфокислоты ангидрид** 350
- Бензолсульфонаты фенолов** 350
- Бензолсульфохлорид** 137, 350
- Бензофенон** 44, 193 сл., 586
- о*-Бензохинон** 266, 401, 402
- Бензпинаколин** 196
- Бензпинакон** 193 сл., 196
- Бентонит** 433, 545
- Бергмана реактив** 375
- Берца восстановитель** 379
- Бис-(трифенилфосфин)-дикарбонил-никель** 350
- Бисульфитные производные** 112, 126, 359
- Блоки для**  
 определения температуры плавления 287, 289  
 сушки посуды 21, 22
- Бор трехфтористый** 237, 350
- эфират** 243, 350, 418
- Боросиликатное стекло** 313
- Бром**  
 водный раствор 98  
 в неводном растворителе 89
- п*-Броманилин** 351
- N*-Бромацетамид** 351
- п*-Бромбензилхлороформат** 351
- Бромдиоксановый комплекс** 351
- Бромирование** 89 сл., 153, 158, 348, 351, 368, 395, 406
- Бромистоводородная кислота** 98, 106
- Бромистый *n*-бутил** 98 сл.

Бромистый водород 340, 354, 362  
*n*-Бромкарбобензоксихлорид 351  
 Бромкрезоловый зеленый 442, 448  
 Бромная вода 89, 272  
 2-Бром-2-нитрондандион-1,3 152, 153, 158  
*N*-Бромсукцинимид 91, 351  
 Бромфенацил бромид 352  
 Бутадиен 352  
 Бутанона этиленкеталь 352  
 Бутен-2 379  
*трет*-Бутил хлористый 354  
*трет*-Бутила гидроперекись 345, 352  
*n*-Бутилбутират 353  
*трет*-Бутилгипохлорит 352  
 Бутилкарбитол 326  
*n*-Бутилитий 311  
*трет*-Бутиловый спирт 74, 99, 352, 354, 445 сл.  
 Бутилхлорформаты 353  
 Бутиролактон 133  
*Бюхнера* воронка 58

**Вакуумные**  
 насосы 250  
 установки 503 сл.

«Вакуустат» Эдвардса 496  
 Валин 161—163, 445  
 Вата хлопковая 338  
 Вес веществ, определение по объему 46, 47  
 Весы микроаналитические 547  
 Взвешивание  
 летучих веществ 549  
 малых количеств 547 сл.  
 стойких веществ 549

*Видмера* колонка 290  
 Винилметилентрифенилфосфоририд 383  
 Витамин  $K_1$  239, 242  
 Вода  
 давление паров при разной температуре 83, 250  
 поверхностное натяжение 33  
 растворимость в эфире 73  
 скрытая теплота испарения 33

Водород  
 бромистый 340, 354, 362  
 микроопределение 550 сл.  
 определение активного с алюмогидридом лития 561, 565  
 — — по Церевитинову 329, 561 сл.  
 перекись см. Перекись водорода  
 фтористый 355  
 хлористый 357  
 цианистый 357

Возгонка см. Сублимация  
 Воронка  
*Бюхнера* 58  
 делительная 72  
 Хершберга 304, 305  
 Хириша 58, 487  
 Швингера 297  
 Восстановитель Берча 379  
 Восстановительное ацелирование 205  
 Восстановление  
*трет*-бутилатом алюминия 346  
 алюмогидридом лития 329, 534 сл.  
 амальгамой магния 129, 130  
 — натрия 387  
 — цинка 208, 418  
 ацетатом хрома 414  
 боргидридом натрия 205, 209, 210  
 восстановителем Берча 379  
 гидразином 231, 280, 358, 359  
 гидроокисью железа (II) 367  
 гидросульфидом натрия 389  
 гидросульфитом натрия 191, 226  
 231, 232, 239, 240, 242, 260  
 261, 273, 338, 389  
 избирательное 534, 536  
 изопропилатом алюминия 346  
 нодистоводородной кислотой 283  
 литием 379  
 муравьиной кислотой 384  
 натрий триметоксиборгидридом 390  
 по Вольфу-Кижнеру 358  
 по Мартину 191  
 по Мишеру и Биллетеру 128  
 по Хуанг-Минлону 358  
 цинковой пылью 182, 191, 206  
 цинком 348, 417  
 фотохимическое 193, 195, 196  
 хлоридом олова 106, 178, 181, 190, 226, 273, 394  
 электролитическое 585

Вымывающая способность растворятеля 117  
 Выпаривание  
 в центрифужной пробирке 297  
 растворителей в вакууме 70, 299 сл., 521  
 ВЭТТ 471

Галактоза 141, 143  
 Галловая кислота 457 сл.  
 Галогены, обнаружение 266, 268  
 Галонирование 408  
*Гаттермана* синтез 357  
*цис*-Гексагидрофталимид 438 сл.  
 Гексакозан 539

Гексаметилентетрамин 357  
*n*-Гексан 33, 114, 432, 433  
 Гександиона-2,5 производные 114  
 Гентизиновый альдегид 374  
 Генциобиоза 141  
*n*-Гептала производные 114  
 Гептанола-2 производные 114  
 Гептанола-3 производные 114  
 Гераниол 243  
 Гиамин «1622» 358  
 Гидразиды  
*N,N*-диметилглицина 358  
 карбоновых кислот 358  
 никотиновой кислоты 391  
 Гидразин 231, 280, 358, 359  
 $\alpha$ -Гидринден 356  
 Гидрирование  
 алюмогидридом лития 534  
 анилина 515, 517 сл.  
 каталитическое при высоком давлении 515 сл.  
 — — низким давлением 378, 509 сл.  
 малеиновой кислоты 510  
 фенола 515, 517 сл.  
 Гидрированные масла 281  
*d,l*-Гидробензонин 204, 219 сл.  
*мезо*-Гидробензонин 204, 205  
 Гидрогенолиз 395, 398  
 Гидролиз  
 амидов 273  
 белков 164, 171, 442, 466  
 дисахаридов 145  
 Гидрокориный спирт 535  
 Гидроксилламин солянокислый 132  
 Гидроксильное 352, 354, 368, 384, 394, 409  
*Гильмена* катализатор 308  
 Гипохлорит 358  
 Гиппуровая кислота 358  
 Гистамин 445  
 Гистидин 445, 453  
*транс*-Гликоли 349, 354, 384, 385  
*цис*-Гликоли 352, 373, 384, 385, 403  
 Гликоли вицинальные 388  
 Гликоля бисульфитное производное 359  
 Глицерин 164  
 Глициллейцин 164  
 Глицин 161—163, 172, 174, 445  
 Глобулины 465  
 Глутамин 445  
 Глутаминовая кислота 162, 163, 445  
 Глутаровой кислоты ангидрид 133  
 Глутаровый диальдегид 388  
 Глюкоза 140, 141  
 Горелки газовые 34, 313

Графит 281  
*Гриньяра*  
 реактивы 307 сл., 311, 507, 561, 562  
 «обратная реакция» 309  
 реакция 102, 306 сл., 378  
*Гроссе* колба 284

Давление, установка для регулирования 474 сл.  
*Даклина* реакция 354  
*Дальтона* закон 82  
 Даукес 50, 371  
*Даффа* реакция 357  
 Двуокись углерода см. Углерод двуокись

Дебензилирование 529  
 Дебромирование 321, 389, 414, 418  
 Дегидратация 98, 130, 133, 187, 190, 355, 371, 376, 386, 413  
 Дегидрирование 282, 354, 401, 523, 528  
 Дегидробромирование 371, 372, 387, 402  
 Дегидрогалонирование 212, 280, 378, 387, 407  
 Дегидрохлорирование 380, 387  
 7-Дегидрохолестерин (провитамин  $D_3$ ) 92—94  
 Дегидроциклизация 397, 409  
 Дегидроэргостерин 399  
 Дезаминирование 360, 392  
 Дезилхлорид 209, 210  
 Дезодорирующее средство 358  
 Декалиновый нагреватель 550, 551  
 Декарбокслирование 193, 194, 216, 234, 324, 376, 381

*Делепина* реакция 357  
 Дегозилирование 387  
 Дехлорирование 372, 389, 406  
 Диазокрасители 226  
 Диазометан 359  
 Диазония  
 соли 228, 229  
 фторбораты 359  
 Диазотирование 223—225, 228, 229, 359, 590  
 Диализ 151, 468  
 Диаллилкарбинол 421  
 Диальдегиды 382  
 4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенил 439  
 2,4-Диамино-1-нафтол 259—261  
 1,2-Дианилинометан 360  
 Диарилдиазометаны 402  
 2,4-Диацетиламино-1-нафтол 259, 260, 263

- о-Дибензилбензол 186  
 п-Дибензилбензол 186  
 Дибензилфосфат 360  
 Дибензилхлорфосфат 360  
 Дибромид холестерина 93, 94  
 2,2-Диброминдандион-1,3 152, 153, 159  
 Дибутиловый эфир 99, 378  
 Ди-*трет*-бутиловый эфир  
   малоновой кислоты 361  
   янтарной кислоты 361  
 2,6-Ди-*трет*-бутилпиридин 361  
 1,4-Дигидронафталин 379  
 Дигидропиран 361  
 Диенофилы 362  
 1,3-Диминоизоиндолин 519, 521  
 3,5-Диодотирозин 445  
 Дикетон 362  
 α-Дикетоны 266, 348, 381  
 β-Дикетоны 350  
 Дикмана реакция 372, 388  
 Дильса-Альдера реактив 362  
 Димедон 362, 363  
 Димезилаты 389  
 Димеризация 350  
 N,N-Диметиламиды 363  
 1-Диметиламинонафталин 590  
 Диметиланилин 225, 362  
 2,3-Диметилбутадие-1,3 130, 362  
 Диметиловый эфир этиленгликоля 333  
 Диметилсульфат 346, 363  
 Диметилформамид 324, 363  
 Диметилфталат 152, 155  
 5,5-Диметилциклогександрон-1,3 (ди-  
   медон) 362, 363  
 Диметоксизтан 363  
 2,4-Динитробензальдегид 365  
 3,5-Динитробензоаты 273  
 2,4-Динитробензойная кислота 365  
 Динитробензол 180  
 2,4-Динитробензолсульфенлхлорид  
   365  
 2,4-Динитро-1-нафтола аммониевая  
   соль (Желтый Марциуса) 65,  
   67, 78, 259—261  
 3,4-Динитротолуол 345  
 2,4-Динитрофенилгидразин 108, 110,  
   364, 434, 511, 545  
 2,4-Динитрофенилгидразоны 108, 110,  
   114  
   бензальдегида 434  
   диэтилкетона 111  
   температуры плавления 545  
   циклогексана 434  
 2,4-Динитрофторбензол 365  
 Диоксан 324, 325  
   очистка 325, 602  
   эбулиоскопическая постоянная 572

- Диоксан—серный ангидрид 365  
 Диолдиацетаты стибена 198, 205 сл.  
 1,3-Дион-2-ол 153, 154  
 Дипептиды 164, 353  
 Дисахариды 141, 145  
 Дитозилаты 389  
 Дифенил 333  
   отделение от магнийбромфенила 102  
   отделение от нафталина 68  
 Дифенилацетилен (Толан) 198, 211  
 α,α-Дифенилгидразин 365  
 Дифенилдиазометан 365  
 Дифенилметан 185  
 Дифениловый эфир 75 сл. 329  
 Дифениловый эфир изотиоцианата фос-  
   форной кислоты 364  
 N,N'-Дифенилформамидин 366  
 Дифенилфосфорной и бензилфосфори-  
   стой кислоты смешанный ан-  
   гидрид 366  
 2,3-Дифенилхиноксалин 202 сл.  
 Дифенилхлорфосфат 364, 367  
 Дифеновые кислоты 354  
 Дифенолы 373  
 Диформазан 144  
 о-Дихлорбензол 326  
 Дихлорэтан 74, 326  
 Дициклогексилкарбодинимид 367  
 Дициклогексимочевина 367  
 N,N'-Дициклогексилтиомочевина 36  
 Диэтиланилин 251  
 Диэтилацеталь акролеина 420  
 Диэтилацеталь α-кетосфира 420  
 Диэтилацеталь фенилпропаргилаль-  
   дегида 420  
 Диэтиленгликоля эфиры 326  
 Диэтиленгликоль 367  
 Диэтилкетон 109, 114  
 Диэтиловый эфир этиленгликоля 33  
 Диэтилсульфат 346  
 Диэтилфосфонат 389  
 Диэтилхлорфосфит 367  
 Диэтилцеллозольв 333  
 Драйерит 337

- Железные опилки 281  
 Железо  
   гидроокиси (II) 367  
   сульфат (II) 268, 335, 354  
   хлорид (III) 259, 260, 262—263, 361  
 Желтый Марциуса 65, 67, 78, 259—26  
 Жирара реактивы 115, 358, 368

- Задержка 471  
 Закон  
   Дальтона 82  
   Ламберта—Бера 596

- Зандмейера реакция 229  
 Затворы для мешалок 302  
 Золотохлористоводородная кислота  
   368

- Изатин 450  
 Изоамиламинитрит 347  
 Изолейцин 445  
 Изопропенилацетат 368  
 Изопропиллитий 311  
 Изопропиловый спирт 193, 195  
 Имидазолы 411  
 Индандион-1,3 152, 153, 156, 157  
 Индантрион-1,2,3 152, 153, 158  
 Индикатор смешанный 442  
 Индикаторы pH 223, 368  
 Инфракрасные спектры поглощения  
   201, 203, 206, 596  
   бензонна 203  
   дифенилацетилена 212  
   стильбена 210  
   стильбен-α,β-диолдиацетатов 206,  
   207  
   α-фенилкоричных кислот 214  
 Иод 112, 368  
   бромистый 368  
   хлористый 369  
 Иод—ацетат серебра—уксусная кис-  
   лота 368  
 Иод—пиридин 368  
 Иод—сульфат серебра—серная кис-  
   лота 369  
 Иодбензолдихлорид 369  
 Иодирование 369, 371, 400  
 Иодистоводородная кислота 106, 283  
 Иодистые алкилы 369  
 Иодная кислота 370  
 о-Иодозобензойная кислота 369  
 Иодозобензол 370  
 Иодозобензола диацетат 370  
 Иодоформная реакция 108, 112  
 N-Иодсукцинимид 371  
 Ионобменные смолы 371, 451  
   обменная способность 451

- Калибровка  
   пипеток 50, 51  
   пробирок 48, 51  
   термометров 25

- Каллий 371  
   амид 371  
   бисульфат 372  
   боргидрид 372  
   трет-бутилат 372  
   гидроокись 336, 372, 377  
   гидросульфид 372  
   натрий виннокислый 142

- Калий  
   нитрозодисульфат 373  
   перманганат 90, 122, 124, 170, 234  
   сл., 323, 331, 341, 373, 236, 373  
   персульфат 373, 375  
   сплавление с органическими веще-  
   ствами 266  
   тиоацетат 374  
   тиоцианат 374  
   углекислый 336  
   феррицианид 375  
   фталимид 324  
   цианид 126  
 Каломельный электрод 585  
 Кальций  
   гидрид 335, 378  
   карбонат 434—436  
   сульфат 335, 337  
   хлористый 336  
 Камера для хроматографии на бума-  
   ге 443, 444  
 Камфара 43, 44, 130, 567—569  
   криоскопическая постоянная 43,  
   567, 569  
 Капельный ртутный электрод 585 сл.  
 Капилляры для определения темпе-  
   ратуры плавления 37, 39, 45,  
   485  
 Каприловый спирт 375  
 Карбазол 433  
 Карбобензоксиклорид 375  
 о-Карбоксикоричная кислота 385  
 Карбонильные соединения  
   восстановление 279  
   действие ацетиленида натрия 531  
   идентификация 108 сл., 270, 360,  
   363  
   получение озонлизом 541 сл.  
 Карбоновые кислоты  
   ангидриды 133, 353, 383  
   идентификация 270, 272, 352, 448  
   разделение 447 сл.  
 Карборунд 320  
 Карбоэтоксилирование 387  
 Каруса трубки 519 л.  
 Каро кислота 375  
 Каротины 436  
 Катализ газофазный 522 сл.  
 Катализаторы  
   Адамса 509, 510  
   алюминий хлористый 185, 187, 188,  
   328, 347, 357, 385  
   бор трехфтористый 350  
   гидрирования 378, 509 сл., 515 сл.  
   Гильмена 308  
   дегидратации 376  
   дегидрирования 522 сл.



## Катализаторы

- декарбосилирования 376, 381
- Линдлара 377, 378
- медные 216, 380, 522, 523
- никель Ренея 374, 398, 515
- окись алюминия—окись кремния 522
- окись алюминия—окись цинка 525
- осмий четырехокись 352, 354
- основной фосфат алюминия 522, 525
- палладиевые 378, 395, 509, 510
- платиновые 377, 397, 509, 510
- регенерация 525, 528
- рутениевый 400
- сульфат железа (II) 354
- л-толуолсульфокислота 361
- фосфорная кислота на носителе 522
- фтористый водород 355, 356
- Хейнса 377
- Кетали 352
- Кетен 133, 377
- Кетилхлорид 421
- $\alpha$ -Кетоны 144, 145, 348, 373
- Кетомалоновый эфир 344
- Кетон Михлера 258, 309
- Кетоны 108 сл., 348, 368, 376
- $\alpha$ -Кефалины 410
- Кизельгур 433, 545
- Н-Кислота 590
- Клайзена
  - колба 246, 247
  - конденсация 380, 388, 407
  - щелочь 377
- Клапан
  - Бунзена 566
  - для выравнивания давления 60
- Классификация соединений по растворимости 269 сл.
- Кневенгаеля реакция 409
- Кобальт хлористый 378
- Колбы
  - выдувание 318
  - Гроссе 284
  - для перегонки с паром 293
  - для реакции Гриньяра 307
  - Клайзена 246, 247
  - трехгорлые 304
- Симм-Коллидж 167, 173, 378, 447
- Колонки
  - Вигре 524
  - Видмера 290
  - для фракционной перегонки 247, 472 сл.
  - — — эффективность разделения 31, 33

## Подбильяка 290

- хроматографические 118, 432, 435, 438, 452
- влажный способ заполнения 433
- сухой способ заполнения 432, 435
- Колориметрический анализ 589 сл.
- Кольбе реакция 538
- Копго красный 256
- Конденсатор типа «охлаждающий палец» 115, 318, 319
- Конденсация
  - по Дикману 388, 407
  - по Клайзену 380, 388, 407
  - по Михаэлю 363, 407
  - по Ульману 324
  - по Шоллю 385
  - Штоббе 388
- Константы скорости, реакции, определение 602 сл.
- Конформации стильбендибромида 216, 217
- Коричная кислота 41
- Коричный альдегид 111, 535, 536
- производные 114
- Коричный спирт 536, 602
- Коробка для хранения пробирок и пипеток 52
- Кортизон 352
- Корунд 320
- Коттрела, прибор для определения изменений температур кипения 566, 571
- Кофенин 326
- Кофлера микрометод определения температуры плавления 288, 485, 486
- Коэффициент
  - погашения 200, 596, 605
  - распределения 73, 438, 455, 457
- Красители 255 сл.
- кубовый красный 191
- прямой для шерсти и шелка 255, 256
- синтезы 258
- трифенилметановые 256, 258
- Крахмал, нитрование 345
- Крашение 255 сл.
- Кренке реакция 393
- Кривые
  - потенциометрического титрования 579
  - сила тока—напряжение 585, 586
  - спектров поглощения 436, 592, 593, 598, 599
- Криоскопические постоянные 43, 567, 569

- Кристаллизация 53 сл., 57
- Кристаллический фиолетовый 258, 598
- Крокус 321
- Ксантофиллы 436
- $\alpha$ -Лактоза 141, 143
- Лактоны 37, 133, 375, 385
- Ламберта—Бера закон 596
- Лампа «Пойнтолайт» 597
- Латостерол 92 сл., 95
- Лейцилаланин 164
- Лейцилглицин 164
- Лейциллейцин 164
- Лейцин 161—163, 172, 174, 445
- Лепидин 382
- $\alpha$ -Лецитины 410
- Либермана—Бурхарда проба на холестерин 94
- Лигроин 55, 56, 74, 89, 90, 326
- Лизин 163, 445
- Лимонное масло 84
- Линдлара катализатор 377
- Линстеда приемник 532, 533
- Литий
  - алюмогидрид 329, 378, 534 сл., 561, 565
  - амид 379
  - диэтиламид 379
  - Н-метиламин 379
  - порошкообразный 312
  - приемы работы 311
  - органические соединения 310 сл.
  - хлорид 360, 379
- Литий—этиловый спирт—жидкий аммиак 379
- Литийалкилы 310, 311
- Ловушки для газов 304
- 2,6-Лутидин 350, 366
- 3,5-Лутидин 378
- 2,6-Лутидинкарбоновой-3,5-кислоты дигидразид 379
- Льюиса кислота см. Бор трехфтористый
- Люминол (5-Аминофталаздион-1,4) 231 сл.
- Магний 307, 380
- амальгама 129, 130
- бромид, эфират 380
- окись 380
- органические соединения см. Реактивы Гриньяра
- стружки 307, 327, 334
- сульфат 337, 434
- этилат 334
- Магнийбромметил 307 сл.
- Магнийбромфенил 102, 104, 329, 378
- Магнийиодметил 329, 380
- Малахитовый зеленый 598
- Маленовая кислота 510 сл.
- Малоновая кислота 447
- ангидрид 133
- нитрил 80
- Манноза 141, 143
- Манометры 291, 292, 496, 497
- Мак-Леода 504
- Маностат 472 сл.
- картезианский 495, 496
- Марганца двуокись 380
- н-Масляный альдегид 114
- Медно-хромитный катализатор 216, 376, 380, 522, 523
- Медь
  - аммиакат 380
  - ацетат 381
  - карбонат 193, 194
  - нитрат (II)—уксусный ангидрид 381
  - окись 550, 551, 555
  - сульфат 142, 191, 203, 228, 381
  - хлорид (I) 228, 229
  - хромит 523
- Мезилхлорид (Метансульфохлорид) 346, 382
- Меркаптаны
  - дсодорирование 358
  - окисление 370
- $\beta$ -Меркаптоэтанол 381
- Метансульфохлорид (Мезилхлорид) 346, 382
- Метафосфорная кислота 382
- Метил бромистый 308
- Метил нодистый 369, 370
- Метил хлористый 309
- Метилаль 411
- Метиламин 137
- Метиланилин 138
- Метилбензоат 102, 103
- Метилвиниловый эфир 382
- Метилен хлористый 327, 382
- Метилентрифенилфосфорилд 382
- Метилирование сахаров 363, 370
- Метилкарбитол 326
- Метилкетоны 368
- Метиллаурат 472 сл.
- Метиллитий 383
- Метилмагнийиодид 561—563
- Метилмиристат 477, 478
- 2-Метилнафталин 239, 241
- 2-Метил-1,4-нафтогидрохинон 242, 243
- 2-Метил-1,4-нафтохинон 239, 241
- N-Метил-N-нитрозо-N'-нитрогуанидин 359

Метиловый оранжевый (*n*-Сульфобензолазо-4-диметиланилина натриевая соль) 223, 225  
 Метиловый спирт 55, 327  
 абсолютный 327  
 очистка 327  
 физические свойства 33  
 2-Метил-3-окси-1,4-нафтохинон (Фтикол) 244  
 2-Метил-3-фитил-1,4-нафтохинон (Витамин K<sub>1</sub>) 239, 242  
 Метилформанилид 326, 383  
 Метилфосфиновой кислоты дихлорангидрид 383  
 2-Метилхромон 368  
 Метилцеллозольв 333  
 Метилциклогексан 328, 383  
 Метилэтилкетон 328  
 Метионин 162, 163, 171, 445  
 Метоксиацетилден 383  
 Метоксильные группы, определение 396  
 Мешалки 301  
 магнитная 303  
 проволоочная Хершберга 301, 302, 306  
 Микроперегонка 494 сл.  
 Микроскоп 289, 469  
 Микросублимация 479 сл.  
 Микрофилтрование 295  
 Миндальная кислота 126 сл., 234 сл.  
 Миристиновая кислота 539  
 Молекулярная перегонка 481, 500  
 Молекулярный вес, определение 567 сл.  
 криоскопическим методом 568  
 методом изотермической дистилляции 567, 572  
 по Раути 42, 51, 266, 567, 568  
 эбуллиоскопическим методом 567, 569  
 Монобутиловый эфир диэтиленгликоля (Бутилкарбитол) 326  
 Монометиланилин 362  
 Монометилирование 370  
 Монометиловый эфир диэтиленгликоля (Метилкарбитол) 326  
 Монометиловый эфир  
 этиленгликоля 333  
 янтарной кислоты 133  
 Мононадсерная кислота (Каро кислота) 375  
 Мононафталевая кислота 384  
 Моносахариды 141  
 Морин (2', 3, 4', 5, 7-Пентаоксифлавон) 447  
 Мочевина 41, 384  
 Муравьиная кислота 384

Надбензойная кислота 385  
 Надванадиевая кислота 354  
 Надвольфрамовая кислота 354  
 Надуксусная кислота 385  
 Насадки  
 для выпаривания 298  
 для фракционной колонки 33  
 неопреювая защитная 155, 156  
 Седмена 471—473  
 Феяске 290  
 Натрий 152, 154, 155, 196, 267, 325, 385, 529, 530, 539  
 азид 344, 385  
 амальгама 386  
 амид 387, 529, 530  
 ацетилены 529, 530  
 бисульфит 227  
 бихромат 113, 122, 123, 203, 387  
 боргидрид 205, 209, 210, 388  
 бромид 98 сл.  
 в виде проволоки 336  
 висмутат 388  
 гидрид 388  
 гидросульфид 389  
 гидросульфит 191, 226, 231, 232, 239, 240, 242, 260, 261, 338, 389, 563  
 диэтилфосфат 389  
 измельчение 154  
 иодид 389  
 нитроприсуд 268  
 перборат 384  
 полисульфид 390  
 сплавление с органическими веществами 266  
 сульфат 180, 337  
 тиосульфат 390  
 триметоксидборгидрид 390  
 хлорат 390  
 хлорид, насыщенный раствор 75  
 этилат 390, 391  
 Натрий-2-карбометоксиндандион-1,3 152, 154  
 Натрийкетил 338, 339  
 Нафтазарин 385, 402  
 Нафталин 333, 433  
 отделение от дифенила 68  
 перегонка с паром 81  
 пикрат 68, 69  
 сульфирование 175  
 Нафталин-β-сульфокислота 391  
 α-Нафталдегид 357  
 β-Нафтиламин 137, 175  
 α-Нафтилизацианат 272, 391  
 α-Нафтилуретаны 272, 391  
 1-Нафтол 259—261  
 2-Нафтол 75, 224

2-Нафтохинон 239, 240, 344, 368  
 Никель Ренея 321, 358, 374, 398, 515  
 Никотин 326  
 Нингидрин 152 сл., 159, 167, 170, 394, 442, 445  
 Нитрат-нитритная баня 282  
 Нитраты  
 малой кислоты 80  
 миндальной кислоты 126, 127  
 пропионовой кислоты 525  
 фталевой кислоты 519  
 Нитроалканы 328  
 4-Нитро-2-амино-1-*n*-пропоксибензол 141  
 Нитробензилбромид 272  
*n*-Нитробензиловые эфиры 272  
 Нитробензол 178—180, 328  
 перегонка с паром 83, 292  
 эбуллиоскопическая постоянная 572  
 Нитрование 381  
 азуленов 381  
 бензола 178 сл., 279  
 крахмала 345  
 Нитрозил хлористый 391  
 Нитрозирование 391, 392  
*n*-Нитрозо-*N,N*-диметиланилин 393  
 Нитрозометилмочевина 359  
 Нитрозометилуретан 359  
 Нитрозосоединения 354  
 2-Нитроиндандион-1,3 152, 153, 157  
*n*-Нитрокарбобензоксидхлорид 393  
 Нитрометан 328, 393  
 Нитрон 393  
 3-Нитро-4-нитрозотолуол 345, 375  
 Нитропиридины 354  
 Нитросоединения 266, 354  
 Нитрофталазидион 231, 232  
 3-Нитрофталева кислота 231, 232, 280  
 Нитроэтан 328  
 Нитроэфиры альдоновых кислот 345  
 Норвалин 161, 445  
 Норит 53, 65 сл., 71  
 расчет поверхности 65  
 Норлейдин 161  
 Обессеривание 374, 398  
 Обесцвечивание  
 животным углем 486  
 норитом см. Норит  
 фталевой кислоты 65 сл., 68  
 Объемы  
 измерение 47 сл.  
 рабочих сосудов 47  
 Озоны 140, 141, 145  
 Озон 393, 541 сл.

Озонатор, калибровка 546  
 Озониды 541, 542  
 Озонолиз 641 сл.  
 2,4,4-триметилпентена-1 542  
 2,4,4-триметилпентена-2 544  
 Окисление  
 азотной кислотой 283, 345  
 азотной и уксусной кислотами 203  
 бихроматом 113, 122, 123, 203, 387  
 двуокисью марганца 380  
 двуокисью свинца 400  
 висмутатом натрия 388  
 золотохлористоводородной кислотой 368  
 подоксидбензойной кислотой 370  
 мононадсерной кислотой 375  
 надкислотами 385, 409  
 нитрозодисульфатом калия 373  
 окисью ртути 211  
 перекисью водорода 232, 233, 244, 345, 346, 354, 356  
 — — и феррицианидом 232, 233  
 перманганатом 90, 122, 124, 170, 234—236, 373  
 персульфатом калия 373  
 сульфатом меди в пиридине 203  
 феррицианидом калия 375  
 хлоратом натрия 390  
 хлоридом железа (III) 240, 259, 262, 263, 368  
 хромовым ангидридом 241, 415  
 четырехокисью рутения 400  
 Окись алюминия 117, 325, 326, 335, 362, 402, 432, 434, 435, 447  
 Окраска соединений 266  
 Оксалилхлорид 393  
 Оксальдегиды 357  
*n*-Оксибензойная кислота 457 сл.  
*n*-Оксизобутиронитрил 349  
 α-Оксиминокетон 348  
 α-Оксикислоты 127, 388  
 Оксими 108, 132  
 Оксипролин 161, 445, 449, 450  
 α-Оксисульфаты 374  
 24-Оксихолестерия 93  
 2-Оксоазолидины 419  
 Δ<sup>9</sup>-Окталин 379  
 Октанон-2, производные 114  
 Олово  
 хлорид (II) 106, 178, 181, 190, 226, 273, 394  
 хлорид (IV) 394  
 Оптическая активность 151  
 Оранжевый II (1-*n*-сульфобензолазонафтола-2 натриевая соль) 223, 224, 256  
 восстановление 239, 240

- Орнитин 162, 163, 445  
Осмия четырехокись 352, 354, 394, 403  
Очистка  
  кристаллизацией 53 сл., 485 сл.  
  перегонкой 494 сл., см. Перегонка  
Палладиева чернь 509  
Палладиевые катализаторы 378, 395 509, 510  
Палладий  
  на карбонате кальция или стронция 378, 510  
  на угле 510  
Пантетенин 390, 412  
Пар перегретый 293  
Паранитроанилин красный 257  
Пентандиол-1,3, 355  
2',3,4',5,7-Пентаоксифлавои (Морин) 447  
Пептиды 353, 367, 375, 404  
Перегонка 22 сл., 30 сл.  
  бензола 26, 81  
  в вакууме 128, 245 сл., 290, 470  
  лимонного масла 84  
  смесей 24, 30 сл.  
  с паром 81 сл., 181, 230, 292, 543, 544  
  — — расчет расхода воды 83  
  твердых веществ 252 сл.  
  фракционная см. Фракционная перегонка  
  четырёххлористого углерода—толуола 30  
  чистой жидкости 23  
Перегруппировка  
  аниотропная 602  
  пинаколиновая 196  
  по Тиффено 379, 380  
  Фриза 331, 385  
Перенасыщение раствора 54  
Перекись  
  бензонла 403  
  водорода 232, 233, 244, 345, 346, 352, 354 сл., 376  
Переангидрирование 349  
Перкина реакция 213, 214  
Петролейный эфир 55, 56, 74, 117, 119, 326  
Пигменты зеленых листьев 434  
Пикраты 68, 69, 138, 139  
Пикриновая кислота 139, 255, 395  
Пинаколин 129 сл.  
Пинаколиновая перегруппировка 196  
Пинакон 129 сл. 362  
Пинакон гидрат 129, 130  
Пиперидин 395  
Пиперилен 395  
Пипетки капиллярные 50, 493  
Пиридин 137, 329  
  пербромид 395  
  хлоргидрат 396  
Пиридин—серный ангидрид 395  
Пиридиний бромид пербромид 90, 158, 211, 217, 396  
Пиридиний-иодиды 368  
Пировиноградная кислота 396  
N-Пирролидиленамины 397  
Пирролидин 397  
Платиновые катализаторы 377, 397, 509  
Плитка электрическая 62  
Погашение (экстинкция) 589, 596, 599, 605  
Подбильника колонка 290  
Показатель преломления, определение 491, 492  
Полифосфорная кислота 397  
Полумакрометоды 19  
Полумикрометоды 19  
Полярограф «Кембридж» 586 сл.  
Полярографический анализ 585 сл.  
Потенциал  
  полуволны 586, 588  
  разложения 585, 586  
Потенциометрическое титрование 576 сл.  
  кислот 578 сл.  
  оснований 583  
Предельный ток 586, 588  
Приборы для  
  адсорбционной хроматографии 432—435  
  восстановления алюмогидридом лития 535, 536  
  выпаривания растворителей 300  
  газофазного превращения карбоновых кислот в нитрилы 526, 527  
  дегидрирования спиртов 523, 524  
  ионообменной хроматографии 452  
  микромолекулярной перегонки 500  
  микроопределения температуры кипения 494  
  микрофилтрования 294 сл.  
  определения активного водорода 563, 564  
  — изменения температуры кипения Коттрелла 567, 571  
  — температуры плавления 37, 39 сл., 285, 288, 484  
  перегонки без колонки 23, 26  
  — в вакууме 245 сл., 290, 291  
  — с паром 181, 292, 543, 544

- Приборы для  
  получения газообразного аммиака 339  
  — двуокиси углерода 340  
  — никеля Ренея 516  
  — органических соединений лития 310 сл.  
  — реактива Гриньяра 306, 562  
  — хлористого водорода 342  
  потенциометрического титрования 577 сл.  
  проведения реакций Гриньяра 306  
  радиальной хроматографии 448  
  распределительной хроматографии 117, 438, 439  
  сублимации 479 сл.  
  сушки вымораживанием 468, 469  
  филтрования с помощью центрифугирования 298  
  — через уголь 487  
  фракционной многократной экстракции 454  
  — перегонки в вакууме 247 сл.  
  — сублимации 481  
  хранения и отмеривания фильтровальной бумаги 165, 166  
  хроматографического разделения карбоновых кислот 447  
Приемник Линстада 542, 543  
Примулин 257  
Приспособления для  
  введения реагентов 303  
  взвешивания малых количеств 78, 548, 549  
Пробирки калиброванные 48, 49  
  — центрифужные 29, 466  
Прогестерон 379  
Продолжительность реакции 279 сл.  
Пролин 162, 163, 170, 172—174, 445  
  желтый 172  
  красный 172, 174  
Промывалка 61  
  «Калькутта» 27, 61  
Пропандитиол-1,3 398  
Пропилен γ-окись 398  
β-Пропиолактон 398  
Проционитрил 525  
Пропионовая кислота 525  
Проявление хроматограмм 161, 436, 441, 451, 453  
Разделение  
  адсорбционной хроматографией 117, 325, 326, 335, 347, 402, 433 сл.  
  аминокислот 152, 160 сл., 441 сл., 448 сл., 451 сл., 462 сл.

- Разделение  
  веществ кислотного и нейтрального характера 75 сл.  
  галловой и л-оксибензойной кислот 457—460  
  2,4-динитрофенилгидразонов 433 сл., 545 сл.  
  карбоновых кислот 446 сл.  
  кристаллизацией 68 сл., 206  
  метиллаурата и метилмеристита 472 сл.  
  нафталина и дифенила 68  
  перегонкой см. Перегонка  
  пигментов зеленых листьев 434  
  распределительной хроматографией 117, 438 сл.  
  флуорена от флуорепона 113, 115, 117, 120  
  фракционной перегонкой см. Фракционная перегонка  
  фталевой кислоты и желтого Марциуса 65 сл.  
  холестерина и ацетата холестерина 117, 119  
  экстракцией 72 сл., 455 сл.  
Раст., определение молекулярного веса 42, 51, 266, 567, 568  
Растворимость  
  аминов 136, 140  
  диазокрасителей 226  
  диэтилкетона в воде 109  
  исследование 269  
  определение 63, 71  
  сахаров 140  
  эфира в воде 73  
Растворители 55 сл., 64, 323 сл.  
  выпаривание 70, 299 сл., 521  
  «вытесняющие» 86, 132  
  горючесть 56, 74  
  для хроматографии на бумаге 160  
  — экстракции 72, 74, 161  
  — элюирования 117  
  физические свойства 33, 56  
Расчет расхода воды для перегонки с паром 83  
Расщепляющие агенты 398  
Реагенты, способы добавления 303  
Реактив  
  Басйра и Виллигера 376  
  Бергмана 375  
  Гриньяра 102, 104, 307 сл., 311, 325, 329, 507, 561, 562  
  Дильса—Альдера 362  
  Жиара 115, 358, 368  
  «П» 368  
  «Т» 368

- Реактивы  
 Толленса 144  
 Фентона 354  
 Фишера 411
- Реакции  
 в жидком аммиаке 529 сл.  
 в запаянных трубках 283, 284  
 в трубках Кариуса 519 сл.  
 Гаттермана 354  
 Гриньяра 102, 306 сл., 378  
 Дакина 354  
 Даффа 357  
 Делепина 357  
 Дикмана 372, 388  
 Зандмейера 229  
 Клайзена 380, 388, 407  
 Кневенагеля 409  
 Кольбе 538  
 Кренке 393  
 «обратная» Гриньяра 309  
 Перкина 213, 214  
 при повышенном давлении 283, 519 сл.  
 продолжительность 279  
 расширения цикла 359  
 Соммеле 357  
 Тиле 206, 351  
 Фишера 102, 214  
 Фриделя—Крафца 185, 188, 328  
 Шиманна 360  
 Штоббе 361, 372  
 Эльбса 374  
 Этарда 415
- Резка стеклянных трубок 314  
 Рейнке соль 398  
 Ренея  
 никель 324, 358, 374, 398, 515  
 сплав 399  
 Рефрактометр Аббе 491, 492  
 Родан 399  
 Ртутный затвор 286, 302, 307  
 Ртуть  
 ацетат 399  
 окись 211, 400  
 сульфат 400  
*n*-толуолсульфамид 400  
 Рутений 400  
 четырехокись 400
- Салициловая кислота 237  
 Саркозин 445  
 Сахара 140 сл.  
 метилирование 363, 370  
 редуцирующая способность 141, 142 сл.  
 Сахарин 141  
 Сахароза 141, 143, 435
- Светофильтры, оптические характе-  
 ристики 592—594  
 Свинец  
 ацетат 359  
 двуокись 400  
 перекись 550, 551, 555  
 тетраацетат 401  
 тетрабензоат 401  
 Сегнетова соль 142  
 Селен 401, 559  
 двуокись 355, 401  
 Селенистая кислота 96, 401  
 Семикарбазид хлоргидрат 111, 402  
 Семикарбазоны 108, 111, 114  
 Сера  
 двуокись 98, 340  
 обнаружение 266, 268  
 полуторная окись 402  
 «Серебристая соль» 563  
 Серебро  
 галогениды 268  
 дифенилфосфат 402  
 нитрит 402  
 окись 144, 370, 402  
 спекниееся 550, 551, 555  
 хлорат 403  
 Серин 162, 163, 445  
 Сернистый газ 98, 340  
 Сероуглерод 329  
 Силикагель 438  
 Синильная кислота 127, 357  
 Сокслета аппарат 76  
 Соль  
 Бунте 390  
 Фреми 373  
 Соммеле реакция 357  
 Сосуды для реакций под давлением 283 сл., 356, 517, 519 сл.  
 Спектрофотометр  
 визуальный Хильгера—Наттин-  
 га 597 сл.  
 модель SP 500, Уникем 605, 606  
 Спираль нагревательная, намотка 62 сл.  
 Спирты, дегидрирование 523  
 Сплавы  
 Вуда 281  
 натрия и калия 339  
 натрия со свинцом 337  
 Рения 399  
 Розе 281  
 Сплавление с натрием 266  
 Справочная литература 275 сл.  
 Стекло 313, 320  
 Стеклодувные работы 313 сл.  
 Стеклянные трубки  
 запайвание 316
- Стеклянные трубки  
 резка 314  
 сгибание 315  
 Стеклянный электрод 577, 578  
 транс-Стильбен 198, 206—211  
 цис-Стильбен 198, 209, 216, 217  
 мезо-Стильбендибромиды 198, 211, 217, 219, 220, 280  
 Стрептоцид 178 сл.  
 Сублимация  
 в вакууме 479 сл.  
 препаративная 480  
 фракционная 481  
 Сукцинанилид 134, 135  
 Сукцинаниловая кислота 134  
 Сульфамиды 137  
 Сульфаминовая кислота 403  
 Сульфан В 365  
 Сульфаниламид 178 сл.  
 Сульфаниловая кислота 223  
 Сульфирование 175, 176, 365, 396  
 Сульфированный уголь 451  
 Сульфоксиды 354  
 Сульфоны 350, 354, 370, 382  
 Сульфоуксусная кислота 403  
 Сульфохирирование ацетанилида 178, 183  
 Сульфурил хлористый 403  
 Сурепное масло 281  
 Сухой лед 283, 284  
 Сушильный  
 блок 20, 21, 23  
 пистолет 489  
 Сушка 489  
 в высоком вакууме 490  
 вымораживанием 468, 469  
 посуды 21, 22
- Таурин 445  
 Температура замерзания 37  
 понижение 42 сл.  
 Температура кипения 23  
 зависимость от давления 25, 83, 250  
 микроопределение 493  
 смесей 81  
 чистой жидкости 23, 266  
 растворителей 33  
 Температура плавления 37 сл., 484  
 неизвестного вещества 42  
 прибор для определения 37, 39 сл., 285, 484  
 смесей 37, 38, 42  
 Температура реакции 279 сл.  
 Термометры  
 Аншютца 285, 286  
 Бекмана 43, 567, 569 сл.  
 введение поправок 38
- Термометры  
 калибровка 25  
 Элиотта 569  
 Терморегулятор  
 обычного типа 604  
 «циклотерм» 603, 604  
 Термостат для определения скорости  
 реакций 604  
 Тетраацетат тритилглюкозы 147  
 Δ'-Тетрагидрофталимид 438 сл.  
 Тетрагидрофуран 329, 359, 378  
 Тетразоловый красный 144, 404  
 Тетразоловый синий 404  
 Тетралин 354  
 α-Тетралон 354, 356  
*n,n'*-Тетраметилдиминобензофенон  
 (кетон Михлера) 258  
 Тетранитрометан 96, 404  
*симм*-Тетрахлорэтан 86, 330  
 Тетразилпирофосфит 404  
 Тиле  
 реакция 206, 351  
 трубка 285, 286  
 Тиокетали 398  
 Тиолы 351, 374  
 Тиомочевина 349  
 Тионил  
 бромистый 404  
 хлористый 209, 210, 235, 405  
 Тиоуксусная кислота 405  
 Тиофен 324, 400  
 Тиоэфиры 354  
 Тирозин 162, 163, 170, 446  
 Титан четыреххлористый 406  
 Титрование 51  
 потенциометрическое 576 сл.  
 Тозилаты 374, 389  
 Тозилхлорид 406  
 α-Токоферилхинон 368  
 α-Токоферол 368  
 Толан (Дифенилацетилен) 198, 211  
 o-Толидин 439  
 Толленса реактив 144  
*n*-Толундин 137  
 Толуол 330  
 очистка 176, 330  
 свободный от серы 330  
 сульфирование 175 сл.  
 физические свойства 24, 33  
*n*-Толуолсульфокислота 361, 368, 404  
*n*-Толуолсульфокислоты натриевая  
 соль 175, 177  
*n*-Толуолсульфонилгидразид 406  
 Толуолсульфонилметилнитрозамид 359  
*n*-Толуолсульфохлорид 406  
 Толухинон 380

- Точка эквивалентности, определение 579 сл.
- Треонин 162, 163, 445
- Триацетилборат 331
- α-Трибромацетофенон 406
- Три-*n*-бутиламин 407
- 2,4,4-Триметилпентен-1,542
- 2,4,4-Триметилпентен-2 544
- 2,4,6-Триметилпиридин (*симм*-Кол-лидин) 167, 173, 378, 447
- Триметилуксусная кислота 130
- 2,4,7-Тринитрофлуоренон 407
- Триптофан 445
- Тритилбромид (Трифенилбромметан) 146, 147, 280, 407
- 6-О-Тритилглюкоза 146
- Тритилирование 146, 407, 408
- Тритон В 407
- Трифенилбромметан 146, 147, 280, 407
- Трифенилкарбинол 118, 120
- идентификация 106, 107
- получение 102, 105
- Трифенилметановые красители 256, 258
- Трифенилметилнатрий 407
- Трифенилтетразолийхлорид 404
- Трифенилфосфин 407
- Трифенилфосфит 408
- Трифенилфосфитодметилат 408
- Трифенилхлорметан 408
- Трифторацетилгипогалиты 408
- Трифторнадуксусная кислота 409
- Трифторуксусный альдегид 409
- 1,2,4-Трихлорбензол 330
- Трихлоруксусная кислота 409
- Трихлорэтилен 283
- Триэтаноламин 138, 409
- Триэтиламин 409
- Триэтиламина бензоат 409
- Триэтиламинохлорплатинат 398
- Триэтиленгликоль (триглицоль) 280, 331
- Трубки
- для каталитических реакций 523, 526
- Карнуса 519 сл.
- Тиле 285, 286
- тугоплавкие для реакций под давлением 283, 284
- Углеводороды
- ненасыщенные, испытание 89 сл.
- Углерод
- двуокись газообразная 340, 505
- твердая 283, 284
- микроопределение 530 сл.
- окись 341
- Уксусная кислота 331
- ангидрид 133, 134, 149, 206, 237, 409
- бесводная 331
- отделение экстракцией 73
- с меченым атомом углерода 505
- физические свойства 42, 56
- Ультрафиолетовые спектры поглощения 598
- бензила 200
- 2,4-динитрофенилгидразона бензояна 201
- дифенилацетилена 212
- цис*- и *транс*-стильбенов 209
- α*-фенилкоричных кислот 214
- Упаривание в вакууме 521
- Уретаны 272, 391
- Уротропин 357
- Установка для
- возгонки в вакууме 481
- каталитического гидрирования 511 сл.
- озонирования 542, 543
- определения углерода и водорода 550 сл.
- отгонки аммиака 557, 558
- очистки азота 563
- получения меченой уксусной кислоты 505
- сжигания проб при определениях азота 559
- создания высокого вакуума 503 сл.
- Фелинга* жидкость 142, 191
- Фенантрен 367
- Фенантренхинон 354
- Фенетол 410
- Фенилаланин 162, 163
- α*-Фенилаланин 449, 450
- β*-Фенилаланин 445
- Фенилаллиловый спирт 602
- Фенилгидразин 108, 109, 145, 236, 410
- Фенилгидразоны 108, 109
- бензальдегида 236
- фенилглиоксиловой кислоты 236
- Фенилглиоксиловая кислота 234, 236
- Фенилдихлорфосфат 410
- o*-Фенилендиамин 202 сл., 411
- очистка 204
- Фенилизотианат 411
- Фенилоддихлорид 369
- Фенилодозоацетат 370
- Фенилкоричные кислоты 198, 213 сл.
- Фениллитий 311, 383
- Фенилсозоны 145
- Фенилуксусная кислота 128, 198, 213

- Фенол 160, 161, 166, 444 сл., 453
- идентификация 270—273
- сульфирование 175
- этерификация 377
- Фенолацетат 368
- Фенолфталеин 258
- Фенске* насадка 290
- Фентона* реактив 354
- Фибрин 465
- Фильтровальная бумага 160
- для хроматографии 160 сл., 165
- Фильтровальная колба 58—60
- Фильтровальные палочки 295 сл.
- Фильтрование 58, 294, 487
- микроколичеств 295
- с помощью центрифугирования 297, 298
- Фильтры стеклянные для горячего и холодного фильтрования 488
- Фитол 239, 242
- Фишера* реактив 411
- Флуорен 113, 116, 120
- Флуоренон
- получение 113, 120
- свойства 116
- Флуоресценция 258
- Формазан 144, 404
- Формальдегид 411
- Формальдоксим 348
- Формамид 411
- Форминаты 412
- Формиламины 412
- Формилирование 363, 384
- Фосфиновая кислота 389
- Фосфор
- гептасульфид 412
- двуиодистый 412
- пятиокись 337
- треххлористый 412
- хлорокись 258, 326, 412
- Фосфорилирование 360, 367, 382, 402
- Фосфорная кислота 412
- Фосфорновольфрамовая кислота 169, 171
- Фотоколориметры 589 сл.
- Фракционная перегонка 30 сл., 491
- метилового спирта—воды 34
- микроколичеств 494
- неизвестной смеси 35
- приборы 31, 33, 247 сл.
- при пониженном давлении 247 сл., 470 сл.
- четырёххлористого углерода—толуола 35
- Фракционная сублимация 481
- Фракционная экстракция 455 сл.

- Фриделя—Крафца* реакции 185, 187, 328 330, 394, 406
- Фриза* перегруппировка 385
- Фруктоза 140, 141
- Фталевая кислота
- ангидрид 133, 188, 258, 384
- кривая потенциометрического титрования 579
- очистка 65 сл.
- этиловый эфир 334
- Фталилхлорид 413
- Фталимид калия 324
- Фтикокол (2-Метил-3-окси-1,4-нафтохинон) 244
- Фторбораты диазония 359
- Фторборная кислота 359
- Фтористый водород 385
- Фторсульфоновая кислота 413
- Фурфурол 114, 327
- Хейнса* катализатор 377
- Хемилюминесценция 231
- Хериберга*
- воронка 304, 305
- мешалка 301, 302, 306, 320
- прибор для определения температуры плавления 285
- холодильник 299
- Хильгера—Наттинга* визуальный спектрофотометр 597 сл.
- Хингидрон 273
- Хинолин 216, 217, 331
- Хинонимы 368, 401
- Хиноны 239 сл., 266, 270, 273, 373, 388
- Хинсберга* проба на амины 137
- Хирша* воронка 58, 487
- Хлор 341
- Хлорангидриды
- 3,5-динитробензойной кислоты 365
- получение 350, 393, 413
- Хлорацетилхлорид 414
- Хлорбензол 331
- Хлоргидрины 415
- Хлорид гидразида триметиламиноуксусной кислоты (реактив Жирара) 115, 358, 368
- Хлорирование 353, 403
- Хлористый водород 342, 357
- Хлористый тионил 210
- α*-Хлорнафталин 332
- Хлорная кислота 413
- Хлорноватистая кислота 413
- Хлорофиллы 436
- Хлороформ 56, 74, 322, 332
- N*-Хлорсукцинимид 360, 414
- Хлорсульфоновая кислота 414

- n-Хлортолуол 228 сл.  
 Хлоруксусной кислоты хлорангидрид 414  
 Хлоруксусный ангидрид 414  
 Холестанол 92, 93, 95  
 Холестерина ацетат, получение 119  
 Холестерин  
   ацетилирование 117, 119  
   бромирование 93, 94  
   выделение из желчных камней 92 сл.  
   идентификация 94 сл.  
   очистка 93 сл.  
 Холин 414  
 Хризен 330, 382  
 Хром  
   ацетат 414  
   хлорокись 415  
 Хроматограммы 117, 161, 432 сл., 436, 441, 449, 451, 453  
   двухмерные 445—447  
 Хроматография  
   адсорбционная 432 сл.  
   аминокислот 152, 160 сл., 441 сл., 448 сл.  
   2,4-динитрофенилгидразонов 434, 545  
   ионообменная 451 сл.  
   маточного раствора после получения трифенилкарбинола 117, 120  
   на бумаге 160 сл., 441 сл., 462 сл.  
   — — двухмерная нисходящая 441  
   — — одномерная восходящая 447 сл.  
   — — приборы 160, 167, 443, 444  
   радиальная (круговая) 448 сл.  
   распределительная 117 сл., 438 сл., 441 сл.  
 Хромовая кислота 239  
 Хромовый ангидрид 241, 331, 415  
 Целлобиоза 141  
 Целлозольвы 333  
 Центрифуга ручная 497  
 Центрифугирование 297  
 Церебростерол 93  
 Церевитинова метод определения водорода 329, 561 сл.  
 Циан бромистый 416  
 Цианамид 416  
 Циангидрин ацетона 349  
 Циановая кислота 416  
 Цианэтилирование 345, 363, 407, 414  
 Циклизация 187, 193, 356  
 Циклогексанол 86, 122—124, 352, 515 сл.  
 Циклогексанон 122—124, 352, 354, 359, 543  
 Циклогексен, получение 86, 89 сл.  
 Циклогексиламин 515, 518  
 Циклогексаноид 359  
 Циклогидратация 385, 413  
 Циклодегидратирование 413  
 Циклооктадиен-1,5 350  
 Циклопентадиен 355, 417  
 Циклопентанол 417  
 Циклопентанон 417  
 Циклопентен 376  
 Цинк 417  
   амальгама 208, 418  
   гидросульфит 418  
   хлорид 357  
   цианид 357  
 Цинковая пыль 182, 206, 210, 417  
   активирование 191  
 Цистин 162, 384, 449, 450  
 Цистиновая кислота 446  
 Цитраль  
   идентификация 113  
   экстракция из лимонного масла 85  
 Цитруллин 445  
 Четыреххлористый углерод 55, 332  
   перегонка 28, 30  
   физические свойства 33, 56  
 Число теоретических тарелок 470  
 Швингера воронка 297  
 Шиманна реакция 360  
 Шиффовы основания 357, 364, 366  
 Шлифовка стекла 320  
 Шпатели 40  
 Штатив деревянный 20, 21  
 Штоббе реакция 361, 372, 388  
 Шварцмановая кислота 418, 447  
 Эбуллиоскопические постоянные 572  
 Эдвардса «вакуустат» 496  
 Экстинкция см. Погашение  
 Экстракция 72 сл. 589, 596, 599, 605  
   бензойной кислоты 75  
   дифенилового эфира 75  
   желтого Марциуса 78  
   2-нафтола 75  
   фенолов 377  
   фракционная многократная 455 сл.  
   циклогексанола 123  
   цитраля из лимонного масла 85  
 Эльбса реакция 374  
 Электроды  
   каломельный 585  
   платиновый 585  
   ртутный капельный 585 сл.  
   стеклянный 577, 578

- Электролиз препаративный 538 сл.  
 Электролитическая ячейка 539  
 Электрофорез на бумаге 462 сл.  
 Элементарный микроанализ 266 сл., 483, 550 сл.  
 Эллиотта термометр 569  
 Элюент 117  
 Элюирование 117, 119, 432 сл.  
 Энзиматическое расщепление 148, 150  
 Энергия активации реакций 606  
 Эозин 256  
 Эргостерин-D 399  
 Этандиол 381, 418  
 Этиламин 445  
 Этарда реакция 415  
 Этерификация бензойной кислоты по Фишеру 102, 214  
 Этил бромистый 308  
 Этил иодистый 369  
 Этилацетоацетат 153, 332  
 Этилдиазоацетат 419  
 Этилена окись 419  
 Этиленгемитиокетали 381  
 Этиленгликоль 419  
 Этиленгликоля эфиры 333  
 Этилендиамин 419  
 Этиленимин 419  
 Этиленкеталь кетозифира 420  
 Этиловый спирт 55  
   абсолютный 25, 333  
   физические свойства 56  
 Этилортокарбонат 420  
 Этилортоформат 420  
 Этилформат 421  
 Этилформилирование 421  
 Этил-α-хлорацетоацетат 403  
 Этилхлорформат (Кетилхлорид) 353, 421  
 Этинилкарбинолы 529 сл.  
 Этокснацетил 421  
 Эфиры 375, 385  
   азотной кислоты 345  
   бензидрильные 365  
   бутиловые хлормуравьиной кислоты 353  
   — хлоруксусной кислоты 353  
   диэтиленгликоля 326  
   диэтиловый безводный 74, 335  
   — без перекисей 335  
   — растворимость в воде 73  
   идентификация 270  
   метиловый 272  
   нитробензиловые 272  
   пиродифосфорной кислоты 367  
   п-толуолсульфокислоты 374  
   физические свойства 56  
   фосфатные 360  
   фталевои кислоты 334  
   этиленгликоля 333  
 Эффективность колонок 32, 470  
 Янтарная кислота 133  
   ангидрид 133