

54  
М 138



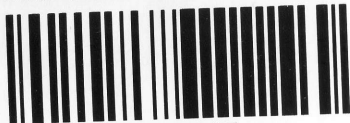
**О.В. Мазова**

# **ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**Практикум**

Издательство  
Калининградского государственного университета  
2002

Библиотека РГУ им. И. Канта



0027117

КАРТОТЕКА  
УЧЕБНИКОВ

КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Общие правила выполнения лабораторных работ	6
1. Правила техники безопасности	6
2. Правила работы	7
3. Порядок выполнения работ	7
4. Правила ведения тетради	8
Определение	8
1. Определение	8
2. Определение	8
Качественный анализ	12
1. Качественный анализ	12
2. Качественный анализ	12
3. Качественный анализ	12
4. Качественный анализ	12
Синтез углеводородов	18
1. Синтез метана	18
2. Синтез этилена	19
3. Синтез ацетилена	19
4. Синтез пропана	19
Синтез органических соединений	21
1. Синтез 1,2-дихлорэтана	21
2. Синтез 6-а-п-нитротолуола	24
3. Синтез алдута ацрилона и малеинового ангидрида	27
4. Окисление толуола	28
5. Синтез бензойной кислоты	30

Калининград  
Издательство Калининградского государственного университета  
2002

Калининградского  
государственного  
университета

542я73

М 138

К

1. Химия

органическая химия

практикумы

КГУ

**Мазова О.В.**

Органическая химия: Практикум. – Калининград: Изд-во КГУ,  
2002. – 56 с.

Описываются методики проведения тематических лабораторных работ по курсу органической химии, которые позволяют постигнуть логику органического синтеза и составить представление о многообразии реакций органических соединений.

Предназначено для студентов старших курсов вечернего отделения химического факультета.

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Калининградского государственного университета.

**БИБЛИОТЕКА**  
Калининградского  
государственного  
университета

© Мазова О.В., 2002

© Издательство КГУ, 2002

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

<b>Введение</b> .....	5
<b>Общие правила выполнения лабораторных работ</b> .....	6
1. Правила техники безопасности .....	6
2. Правила работы в лаборатории .....	7
3. Порядок выполнения работ .....	7
4. Правила ведения дневника .....	8
<b>Определение физических констант</b> .....	8
1. Определение температуры кипения .....	8
2. Определение температуры плавления .....	9
<b>Качественный анализ органических соединений</b> .....	12
1. Открытие углерода и водорода сплавлением анализируемого вещества с окисью меди .....	12
2. Обнаружение галогенов .....	13
3. Открытие серы, азота сплавлением исследуемого вещества с металлическим натрием .....	15
<b>Синтез углеводов</b> .....	18
1. Синтез метана .....	18
2. Синтез этилена .....	19
3. Синтез ацетилена .....	19
4. Образование ацетиленидов .....	20
<b>Синтез органических соединений</b> .....	21
1. Синтез 1,2-дибромэтана .....	21
2. Синтез <i>o</i> - и <i>p</i> -нитротолуолов .....	24
3. Синтез аддукта антрацена и малеинового ангидрида .....	27
4. Окисление толуола .....	28
5. Синтез бензойной кислоты .....	30
6. Синтез $\beta$ -нафталинсульфоокислоты .....	31
7. Синтез $\alpha$ -нитронафталина .....	32



8. Синтез бромистого этила .....	33
9. Синтез бензойно-этилового эфира .....	36
11. Синтез изоамилнитрита .....	39
12. Синтез ацетона .....	40
13. Реакция Канниццаро .....	42
а) Синтез бензойной кислоты и бензилового спирта ....	43
б) Синтез пироглизово-й кислоты и фурфуро-ливого спирта .....	43
14. Синтез пара-бензохинона .....	44
15. Синтез пара-нитроанилина .....	46
16. Синтез фенола .....	48
17. Синтез красителей .....	50
а) пара-нитроанилиновый красный .....	51
б) метиловый оранжевый .....	52
в) $\beta$ -нафтолоранж .....	54
Список используемая литература .....	55

## ВВЕДЕНИЕ

Согласно учебному плану курс органической химии состоит из взаимосвязанных и составляющих единое целое теоретического курса лекций и лабораторно-практических занятий.

Лабораторные работы являются одной из важнейших составных частей курса химии. Практикум дает возможность глубже и полнее усвоить материал и вникнуть в логику химических реакций получения свойств органических веществ.

Большинство лабораторных работ имеет лишь краткие теоретические обоснования, поэтому для подготовки к занятиям необходимо изучить соответствующие параграфы учебников.

В процессе выполнения лабораторных работ студент должен научиться осуществлять несложные синтезы, выделять из реакционной массы образующиеся продукты, очищать их, устанавливать основные физико-химические константы и идентифицировать полученные соединения.

Целью данного пособия является оказание помощи в усвоении студентами основных приемов экспериментирования органической химии на конкретных примерах.



## ОБЩИЕ ПРАВИЛА ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

### 1. Правила техники безопасности

В химической лаборатории должно находиться не менее двух человек. К числу опасных относятся любые работы с токсичными, едкими, горючими и взрывоопасными веществами, с движущимся оборудованием, с использованием повышенного давления, высоких температур, а также все нестандартные операции. Работать следует в отведенное время под контролем преподавателя или других сотрудников.

Приступать к работе можно только после усвоения всей техники ее выполнения. Если вы испытываете какие-либо сомнения в методике проведения реакции или в технике безопасности, прежде чем продолжить работу, проконсультируйтесь с преподавателем.

Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус. Нюхать вещества следует осторожно, не поднося сосуд близко к лицу, а лишь направляя к себе пары или газы легким движением руки, при этом не следует делать полный вдох.

Жидкие органические вещества и их растворы запрещается набирать в пипетки ртом, для этого необходимо использовать резиновые груши и другие приспособления.

В процессе работы необходимо следить, чтобы вещества не попали на кожу, так как многие из них вызывают раздражение и ожоги кожи и слизистых оболочек.

Запрещается нагревать, смешивать и взбалтывать реактивы вблизи лица. При нагревании нельзя держать пробирку или колбу отверстием к себе или в направлении работающего товарища во избежание попадания брызг на лицо и одежду.

В лаборатории необходимо находиться в застегнутом хлопчатобумажном халате. Это обеспечивает некоторую индивидуальную защиту и позволяет избежать загрязнения одежды.

Осторожно обращайтесь с нагревательными приборами.

Необходимо соблюдать тишину, порядок и чистоту. Поспешность и неряшливость в работе часто приводят к несчастным случаям. Не загромождайте свое рабочее место лишними предметами (сумки, тетради и т.п.). По окончании работы все приборы должны быть аккуратно убраны в шкафы.

Нельзя курить и применять открытый огонь в лаборатории.

Запрещается принимать пищу и пить воду в лаборатории.

### 2. Правила работы в лаборатории

1. Каждый студент должен работать лишь на закрепленном за ним рабочем месте. Переход на другое место без разрешения преподавателя не допускается.

2. Студент должен обеспечить содержание своего рабочего места в надлежащем порядке и чистоте. Опыт проводят всегда в чистой посуде. По окончании работы все приборы и посуда должны быть убраны.

3. Нельзя выливать избыток реактива из мензурки обратно в реактивную склянку. Сухие вещества набирают чистым шпателем, причем избыток реактива нельзя высыпать обратно в склянку.

4. При включении воды в стеклянные холодильники с водяным охлаждением необходимо установить небольшую скорость пропускания воды.

5. Категорически запрещается сливать в раковины концентрированные кислоты и щелочи, выбрасывать туда осадки с фильтров и другие вещества. Разрешается сливать лишь чистую воду и прозрачные растворы минеральных веществ.

6. Все работы с концентрированными кислотами, бромом, аммиаком необходимо производить в вытяжных шкафах.

### 3. Порядок выполнения работ

При подготовке к каждому лабораторному занятию студент должен изучить соответствующий раздел учебника, конспект лекции и описание лабораторной работы. Перед началом выполнения каждой работы проводится собеседование преподавателя со студентом. После этого студент производит необходимые расчеты реакции, собирает установку и приступает к эксперименту.

Во время работы обязательно ведут дневник. В него записывают подробно наблюдения, результаты опытов, расчеты, зарисовывают

схемы приборов и установок. Никогда не следует полагаться на свою память. По окончании работы дневник и полученный препарат должен быть представлен преподавателю.

#### 4. Правила ведения дневника

Перед выполнением работы необходимо:

- 1) записать название синтеза и дату выполнения;
- 2) выписать уравнение основной реакции и уравнения побочных реакций, если они имеют место;
- 3) произвести расчет количества веществ, вступающих в реакцию согласно уравнению, взяв за исходное одно из веществ;
- 4) подсчитать теоретический выход синтезируемого вещества;
- 5) выписать из справочника, руководства физические свойства (удельный вес, температуру кипения, температуру плавления, растворимость) всех веществ, принимающих участие в реакции.

Все записи представляются преподавателю.

Важно точно отразить в дневнике лично проведенную студентом работу, его личные наблюдения. Переписывать в дневник методику из руководства не имеет смысла. Рисунки и схемы приборов желательно выполнять в дневнике во время самой работы с натуры.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ

С помощью физических констант температуры кипения и плавления можно идентифицировать вещество и установить степень его очистки.

#### 1. Определение температуры кипения

*Кипение* – это процесс интенсивного испарения жидкости не только с ее свободной поверхности, но и во всем объеме внутри образующихся при этом пузырьков пара. Кипение происходит при определенной температуре. Температура, при которой давление пара равно внешнему, называется *температурой кипения*. Она сильно зависит от давления, поэтому всегда нужно указывать давление, при котором определяется температура кипения. Температура кипения является важнейшей физико-химической характеристикой вещества и в значительной мере зависит от строения, состава вещества и межмолекуляр-

ного взаимодействия. Самый простой способ определения температуры кипения – определение ее в ходе перегонки. *Перегонка* – это процесс, в ходе которого вещество нагревают в соответствующей аппаратуре, а образовавшийся пар конденсируют. Целью перегонки является разделение жидких летучих веществ и их очистка. Чем чище вещество, тем меньше разница температур начала и конца перегонки.

Для перегонки используют прибор, состоящий из круглодонной перегонной колбы Вюрца, холодильника Либиха, алонжа и колбы-приемника (см. рис. 1).

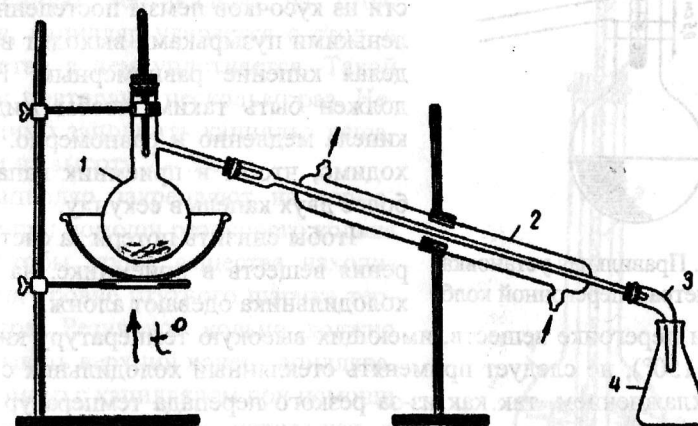


Рис. 1. Установка для перегонки под атмосферным давлением:

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

При конденсации паров низкокипящих веществ применяют холодильник Либиха. Пар и конденсат в этом случае идут в одном направлении, поэтому он называется прямым. Колбу соединяют с холодильником так, чтобы конец отводной трубки выступал из пробки в холодильник не менее, чем на 4 – 5 см, и заходил в ту ее часть, которая охлаждается водой. Холодильник должен полностью конденсировать пары.

Для определения температуры кипения достаточно взять 10 – 15 мл исследуемой жидкости.

Термометр помещают точно по оси шейки колбы. Шарик термометра, находящегося в горле колбы Вюрца, должен полностью омы-

ваться парами жидкости. Край ртутного шарика должен быть на одном уровне с нижним краем отверстия отводной трубки (см. рис. 2).

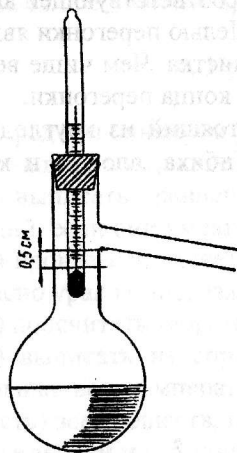


Рис. 2. Правильная установка термометра в перегонной колбе

Для того чтобы кипение было равномерным и не происходило перегрева жидкости (вызываемых при этом толчков и задержки кипения), перед началом перегонки в колбу бросают несколько кусочков пемзы 3 – 5 мм – «кипелки». Во время кипения жидкости из кусочков пемзы постепенно, маленькими пузырьками выходит воздух, делая кипение равномерным. Нагрев должен быть таким, чтобы жидкость кипела медленно и равномерно. Необходимо, чтобы в приемник капало не более двух капель в секунду.

Чтобы снизить потери за счет испарения веществ в приемнике, на конец холодильника одевают алонж.

## 2. Определение температуры плавления

Температурой плавления вещества называют температуру, при которой оно из твердого состояния переходит в жидкое (расплавляется). Чистое вещество плавится в узком интервале температур (в пределах одного градуса). Незначительные загрязнения понижают температуру плавления данного соединения. Температура плавления зависит от строения вещества. Вещества линейного строения имеют более высокие температуры плавления, чем их изомеры с разветвленным углеродным скелетом. Температура плавления зависит также от способности молекул образовывать ассоциаты. Вещества, способные образовывать водородные связи, плавятся при более высоких температурах, чем изомеры, не образующие водородные связи.

Наиболее удобно определять температуру плавления в стеклянном капилляре диаметром 1 мм и высотой 50 – 60 мм. Один конец капилляра запаивают, осторожно внося его сбоку в пламя. Для заполнения капилляра вводят незапаянный конец в исследуемое вещество, при этом некоторое количество вещества попадает в капилляр, которое затем стряхивают на дно. Чтобы набрать необходимое количество вещества и утрамбовать его, капилляр несколько раз бросают запаянным концом вниз через стеклянную трубку длиной 30 см, поставленную вертикально на стол. Падая, капилляр ударяется о стол, а вещество в нем уплотняется. Такой прием повторяют несколько раз. Необходимо заполнить капилляр веществом на высоту 2 – 3 см.

Капилляр закрепляют на термометре при помощи резинового кольца так, чтобы проба вещества находилась на уровне ртутного шарика термометра. Резиновое кольцо должно охватывать верхний конец капилляра. Термометр с капилляром при помощи пробки с отверстием укрепляют в пробирке, которую вставляют в небольшую колбу, заранее заполненную глицерином (см. рис. 3). Прибор нагревают так, чтобы температура поднималась медленно. Если температура вещества известна и определение производится с целью установления степени чистоты вещества, то сначала быстро нагревают прибор до температуры, лежащей примерно на  $10^\circ\text{C}$  ниже ожидаемой температуры плавления. Затем нагревание уменьшают и далее поднимают температуру очень медленно. Температурой плавления считается та температура, при которой замечается первое появление жидкой фазы. Если вещество чистое, то оно полностью плавится в пределах  $0,5^\circ\text{C}$ .

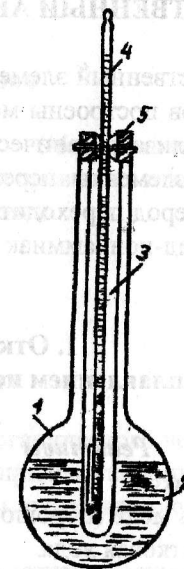


Рис. 3 Прибор для определения температуры плавления:  
1 – колба круглодонная;  
2 – наполнитель (глицерин);  
3 – пробирка; 4 – термометр с прикрепленным капилляром;  
5 – пробка



## КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Качественный элементный анализ позволяет определить, из каких элементов построены молекулы вещества. При выполнении элементного анализа органическое соединение разлагают так, чтобы исследуемые элементы перешли в состав неорганических веществ. При этом углерод переходит в оксид углерода  $\text{CO}_2$ , водород – в воду, азот – в цианид-ион, аммиак или молекулярный азот, сера – в сульфид.

### 1. Открытие углерода и водорода сплавлением исследуемого вещества с окисью меди

Реактивы	Оборудование
Сахароза.	Пробирка с пробкой и трубкой.
Оксид меди (порошок).	Пробирка для известковой воды.
Известковая вода.	Спиртовка.
	Держатель.

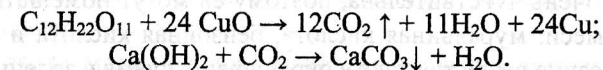
#### Проведение определения.

В пробирке смешивают 0,2 г сахарозы и 1 г порошка окиси меди. Пробирку плотно закрывают пробкой с газоотводной трубкой, которую опускают в пробирку с известковой водой. Сначала прогревают всю пробирку, а потом сильно нагревают часть пробирки с реакционной смесью. При нагревании смеси углерод окисляется за счет кислорода окиси меди с образованием углекислого газа, который вызывает помутнение известковой воды вследствие образования углекислого кальция.

Образование воды обнаруживается по появлению капель на холодных стенках пробирки и трубки и свидетельствует о наличии водорода в органическом веществе.

Оксид меди при этом восстанавливается до металлической меди.

#### Уравнение реакции:



**Примечание.** Пробирку со смесью следует держать так, чтобы дно было немного выше отверстия, иначе образующаяся при прокаливании вода будет стекать на горячие стенки и пробирка треснет.

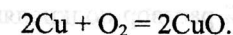
## 2. Обнаружение галогенов

Реактивы	Оборудование
Этиловый спирт.	Медная проволока и «кипелка».
Натрий металлический.	Спиртовка.
Хлороформ, бромистый этил.	
Азотная кислота (концентрированная).	
Серебро азотнокислосое, 1%-ный раствор.	

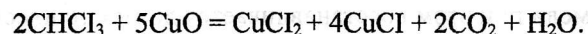
#### Проба Бейльштейна.

При прокаливании галогенсодержащего органического вещества с оксидом меди (II) происходит его окисление, причем галогены (кроме фтора) образуют с медью летучие галогениды, окрашивающие пламя в ярко-зеленый цвет.

Взять медную проволоку. Тщательно зачистить. Загнуть в виде петельки. В петле укрепить кусочек пористой керамики («кипелку»). Прокаливать этот конец в несветящейся зоне пламени горелки, пока не исчезнет зеленая окраска пламени. На поверхности металла образуется черный налет оксида меди (II):



Затем погрузить петельку в исследуемую жидкость – хлороформ или бромистый этил (или на петельку поместить пробу твердого вещества). Внести проволоку с пробой в несветящуюся зону пламени и снова прокалить. Присутствие галогена обнаруживается по окрашиванию пламени: зеленое – йод; голубовато-зеленое – хлор, бром (вследствие образования летучих соединений меди –  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuI}_2$ ):



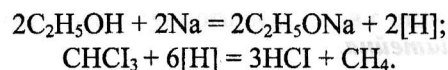
Проба очень чувствительна, поэтому ей могут помешать загрязнения и примеси: муравьиная кислота, бензойная кислота и некоторые неорганические вещества также окрашивают пламя в зеленый цвет.

Для очистки проволоку смачивают соляной кислотой и прокалывают.

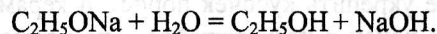
**Метод Степанова (определение галогенов действием металлического натрия на спиртовой раствор органического вещества).**

Для определения галогена в органическом веществе его восстанавливают водородом в момент выделения, при этом галоген отщепляется в виде аниона, который можно открыть качественной реакцией с нитратом серебра.

В пробирку наливают 2 – 3 мл этилового спирта и добавляют одну каплю галогенсодержащего органического вещества (например, хлороформа), затем в полученную смесь вносят кусочек металлического натрия. Реакция сопровождается выделением водорода, который участвует в восстановлении хлороформа:

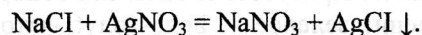


После окончания выделения водорода и полного растворения натрия к реакционной смеси добавляют 2 мл дистиллированной воды. Избыток алкоголята натрия реагирует с водой с образованием гидроксида натрия:



В воде также растворяется белый осадок хлорида натрия, плохо растворимый в спирте.

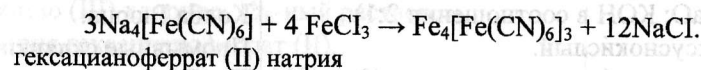
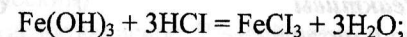
Полученный щелочной раствор подкисляют несколькими каплями  $\text{HNO}_3$  (конц.), так как в присутствии щелочи нельзя обнаружить хлорид-ион реакцией с нитратом серебра. Добавляют кислоту до кислой реакции на индикаторной бумаге. Затем добавляют несколько капель 1%-ного раствора нитрата серебра:



При проведении этого опыта нельзя брать избыток галогенсодержащего вещества.

и (III) растворяется и появляется синяя окраска берлинской лазури, а затем выпадает синий осадок. Наблюдается образование осадка берлинской лазури.

Если азота мало, осадок может не образовываться, а раствор окрасится в зеленый цвет, переходящий в синий при длительном стоянии:

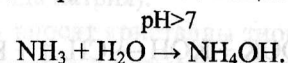


**Обнаружение азота без добавления металлического натрия.**

Пробу вещества, содержащую азот, помещают в пробирку с избытком натронной извести. Если ее нет, можно использовать смесь едкого натра с избытком негашеной извести. Заткнуть пробирку кусочком ваты, на него положить увлажненную полоску лакмусовой бумаги. Пробирку нагреть на спиртовке сначала слабо, потом сильнее.

Синее окрашивание индикаторной бумаги (щелочной среды) указывает на присутствие азота. Реакция протекает по следующей схеме:

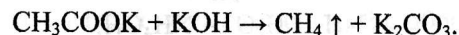
азотсодержащее органическое вещество (N)  $\rightarrow$   $\text{NH}_3$ ;



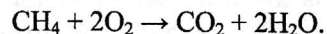
## СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

Реактивы	Оборудование
Смесь для получения метана (смесь CaO: KOH в соотношении 2:1). Калий уксуснокислый. Серная кислота (концентрированная). Этиловый спирт. Бромная вода, насыщенный раствор. Калий марганцевокислый, 2%-ный раствор. Карбид кальция. Кварцевый песок. Азотнокислое серебро, 1%-ный раствор. Соляная кислота, разбавленная 1:4. Аммиак, разбавленный 1:1	Колба Вюрца. Промывные склянки. Пробирки. Газоотводная трубка с пробкой. Держатель. Спиртовка. Фарфоровая крышка. Воронка. Фильтровальная бумага.

### 1. Синтез метана



В сухую пробирку помещают несколько граммов тщательно растертой смеси из одной весовой части ацетата калия и двух весовых частей натронной извести (на 1/10 часть объема пробирки). Укрепляют пробирку горизонтально и, присоединив к ней газоотводную трубку, нагревают смесь сначала осторожно, затем сильнее. Поджигают метан. Он сгорает голубоватым несветящимся пламенем:



Если в пламя метана внести фарфоровую крышку от тигля, то черного пятна от сажи на ней не образуется.

Применение натронной извести удобно, так как она в отличие от едкого натра не разъедает стекло, не плавится при нагревании, а благодаря ее пористости не затрудняется выделение метана. Побочные продукты –  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}_2$ .

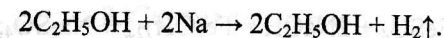
### 3. Открытие серы, азота сплавлением исследуемого вещества с металлическим натрием

Реактивы	Оборудование
Тиомочевина. Мочевина. Натрий (металлический) Железо (II) сернокислое закисное, 5%-ный раствор. Железо (III) хлорное, 1%-ный раствор. Натрия гексацианоферрат (II). Свинец уксуснокислый, 10%-ный раствор. Спирт этиловый. Вода дистиллированная. Хлороформ или четыреххлористый углерод. HCl, 10%-ный раствор.	Пробирки. Спиртовка.

#### Открытие серы.

Метод заключается в сплавлении пробы анализируемого вещества с  $\text{Na}_{(\text{металлич.})}$ :  $(\text{S}) \rightarrow \text{S}^{2-}$  – для разрушения ковалентной связи серы с углеродом. Затем сульфид-ион обнаруживают обычными качественными реакциями с 2%-ным раствором ацетата свинца (или с 2%-ным раствором нитропруссиды натрия).

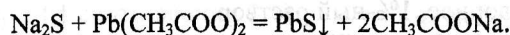
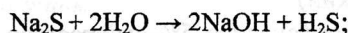
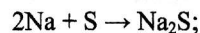
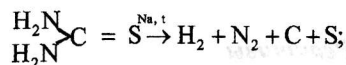
В сухую пробирку вносят кристаллы тиомочевины и кусочек натрия. Осторожно нагревают в пламени горелки, следя за тем, чтобы натрий не плавился отдельно от тиомочевины. Разложение вещества сопровождается вспышкой. После вспышки пробирку нагревают еще 1 – 2 мин. Затем охлаждают на воздухе. В остывшую пробирку вносят пять капель спирта для удаления остатков металлического натрия:



После прекращения выделения водорода добавляют 5 – 10 капель воды. Раствор нагревают до полного растворения сплава. Сульфид натрия переходит в раствор, к нему добавляют капли уксуснокислого свинца. Если после растворения в воде сплава раствор загрязнен частичками угля, то его фильтруют и добавляют соль свинца к фильтрату. Наблюдается образование коричневого

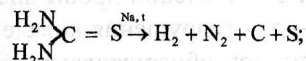


осадка сульфида свинца, что указывает на наличие серы в составе тиомочевинны:

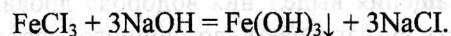
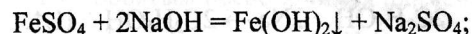


### Открытие азота.

Несколько кристаллов мочевины помещают в сухую пробирку, вносят кусочек натрия. Пробирку осторожно нагревают в пламени спиртовки. Разложение вещества сопровождается вспышкой. Затем содержимое прокалывают 1 – 2 мин до однородного сплава. Натрий должен плавиться вместе с мочевиной, иначе не будет образовываться цианид натрия:



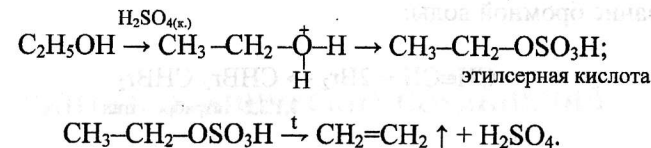
После того как пробирка остыла, добавляют пять капель спирта для удаления остатков металлического натрия. Дождавшись окончания растворения (нет пузырьков водорода), в пробирку наливают 5 – 10 капель воды, 2 – 3 капли 5%-ного раствора сульфата железа (II) и одну каплю 1%-ного раствора хлорида железа (III). Наблюдается выпадение осадков гидроксида железа (II) и гидроксида железа (III) в щелочной среде:



В щелочной среде обычно содержится недиссоциированный гидроксид железа (III).

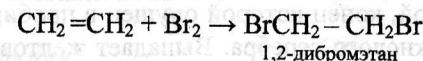
Добавляют 2 – 3 капли 10%-ного раствора HCl при перемешивании (можно слегка подогреть). Смесь осадков гидроксидов железа (II)

## 2. Синтез этилена

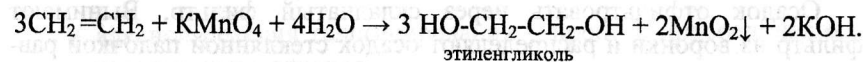


В сухую колбу Вюрца помещают 3 мл этилового спирта, осторожно при взбалтывании приливают 6 мл концентрированной серной кислоты и затем вносят немного сухого песка для ускорения отщепления воды. При смешивании этанола с серной кислотой образуется этилсерная кислота (кислый сложный эфир). При помощи резиновых шлангов соединяют отводную трубку колбы Вюрца с промывными склянками, заполненными на ½ объема: одна – бромной водой и другая – раствором перманганата калия. Осторожно нагревают колбу до начала равномерного выделения газа из смеси. Пропуская этилен через промывные склянki, следят за изменением цвета растворов. Побочные продукты: диэтиловый эфир, CO, CO<sub>2</sub>, C.

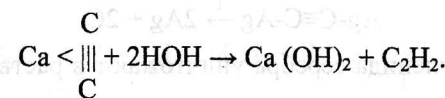
Выделяющийся этилен обесцвечивает бромную воду (качественная реакция на кратные связи):



Этилен пропускают через водный раствор перманганата калия (реакция Вагнера). Наблюдается исчезновение фиолетовой окраски (качественная реакция на кратные связи):

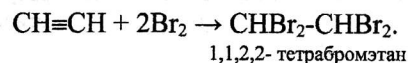


## 3. Синтез ацетилена



В сухую пробирку помещают кусочек карбида кальция размером с горошину. Приливают 1 мл воды. Пробирку сразу же закрывают

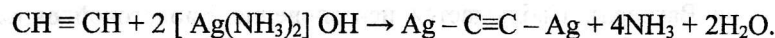
пробкой с изогнутой газоотводной трубкой и пропускают ацетилен через насыщенную бромную воду. Наблюдается постепенное обесцвечивание бромной воды:



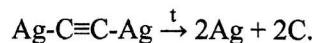
#### 4. Образование ацетиленидов

Ацетилен и однозамещенные ацетиленовые углеводороды образуют ацетилениды. Атомы водорода у ацетилена в отличие от этиленовых углеводородов могут легко замещаться на металлы с образованием соответствующих солей. Подобные свойства характерны и для моноалкилзамещенных соединений ацетиленового ряда.

Для получения ацетиленидов серебра в пробирку наливают 2 мл 1%-ного раствора азотнокислого серебра и прибавляют по каплям слабый раствор аммиака до растворения осадка оксида серебра (1). В другую пробирку помещают небольшой кусочек карбида кальция и приливают немного воды. Быстро закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опущен в пробирку с аммиачным раствором азотнокислого серебра. Выпадает желтоватый осадок ацетиленидов серебра:



Осадок отфильтровать через складчатый фильтр. Вынимают фильтр из воронки и распределяют осадок стеклянной палочкой равномерно по бумаге. Просушивают между листами фильтровальной бумаги. Осадок помещают на асбестовую сетку и осторожно нагревают (обязательно должны быть тяга и защитные очки). Ацетиленид серебра разлагается со взрывом:



Остатки ацетиленидов серебра уничтожают в растворе соляной кислоты.

## СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### 1. Синтез 1, 2-дибромэтана

#### Правила предосторожности при работе с бромом.

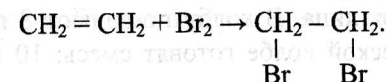
1. Работы с бромом проводят в вытяжном шкафу и в резиновых перчатках.

2. Наливать бром следует с большой осторожностью, заранее отметить на мензурке нужное количество миллилитров. Надо держать склянку с бромом так, чтобы горлышко было направлено от себя. В момент переливания необходимо (по возможности) задержать дыхание.

3. При попадании паров брома в дыхательные пути рекомендуется понюхать нашатырный спирт, после чего немедленно выйти на улицу и подышать свежим воздухом.

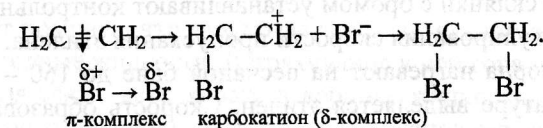
4. При попадании брома на кожу следует немедленно вымыть пораженное место большим количеством воды из-под крана.

#### Основная реакция:



У алкенов реакция галогенирования – процесс присоединения, а не замещения, как у алканов.

Электрофильное присоединение галогенов к алкенам можно представить следующим образом. Вначале под влиянием  $\pi$ -электронов алкена происходит поляризация молекулы галогена с образованием переходной неустойчивой системы ( $\pi$ -комплекс):



Стрелка, пересекающая двойную связь, обозначает взаимодействие  $\pi$ -электронной системы алкена с молекулой брома. Здесь двойная связь выступает в качестве донора электронов. Затем  $\pi$ -комплекс разрушается: двойная связь и связь между атомами брома гетеролитически разрывается с образованием двух ионов брома –  $\text{Br}^+$  и  $\text{Br}^-$ . Катион за счет электронов  $\pi$ -связи образует с углеродом обычную  $\delta$ -связь  $\text{C}-\text{Br}$ . Возникает другая неустойчивая система – карбокатион ( $\delta$ -комплекс). Затем анион брома атакует карбокатион с образованием дибромэтана.

#### Реактивы

Спирт этиловый.  
Серная кислота (концентрированная).  
Едкий натр, 10%-ный раствор.  
Раствор брома.  
Кальций хлористый, сухой.  
Вода.  
«Кипелки» (кварцевый песок).

#### Оборудование

Колба Вюрца.  
Колба коническая.  
Промывные склянки.  
Баня песчаная.  
Воронка делительная.

#### Выполнение синтеза.

В чистую и сухую колбу Вюрца вносят 15 мл этилового спирта и осторожно при перемешивании и охлаждении добавляют 15 мл серной кислоты. Приливать спирт следует по стенке горла колбы, наклонив ее в сторону от лица. В колбу помещают 8 г кварцевого песка. Отдельно в конической колбе готовят смесь: 10 мл спирта и 10 мл серной кислоты.

Колбу Вюрца присоединяют резиновым шлангом к системе промывных склянок. В первую промывную склянку помещают раствор едкого натра для удаления примеси сернистого газа, во вторую – 4 мл брома. Бром сверху залить водой для предотвращения испарения. Склянку с бромом поместить в стакан с ледяной водой для охлаждения, так как реакция поглощения этилена бромом идет с выделением тепла. Возле склянки с бромом устанавливают контрольную склянку с водой для регулирования скорости пропускания этилена.

Колбу Вюрца нагревают на песчаной бане до 160 – 170 °С. При этой температуре выделяется этилен. Скорость образования этилена можно регулировать нагревом или приливанием смеси спирта и ки-

слоты из колбы. Время от времени склянку с бромом надо встряхивать. При нагревании жидкость постепенно вспенивается, а бромистый этил начинает собираться в виде маслянистого слоя на дне склянки с бромом. Если вспенивание становится очень сильным, то следует прекратить нагревание, иначе возможен переброс реакционной смеси в холодильник.

Бромирование заканчивается тогда, когда бром полностью вступает в реакцию и раствор обесцветится. Дибромэтан образуется в склянке с бромом.

Жидкость переливают в делительную воронку, которая укреплена на штативе. (Чтобы проверить исправность воронки, необходимо налить в нее воду.) После отстаивания бромистый этил спускают из делительной воронки в колбу на 200 мл. Спуск бромистого этила производится медленно, при открытой пробке. Верхний слой жидкости сливают через верхнее отверстие воронки. Для удаления следов кислоты органическую фазу обрабатывают щелочью. Поэтому сырой дибромэтан промывают двойным объемом раствора едкого натра. Тщательно взбалтывают для удаления бромистоводородной кислоты. После этого бромистый этил отделяют в делительной воронке. Затем промывают водой и снова отделяют. Для высушивания дибромэтана вносят три – четыре кусочка гранулированного хлористого кальция, который, присоединяя воду, из дигидро- превращается в тетра- и гексагидрат. Жидкость в колбе становится прозрачной. Бромистый этил переносят в колбу Вюрца и перегоняют, собирая фракцию при 130 – 132 °С.

#### Примечание:

1. В качестве осушителей для неустойчивых веществ применяют безводный сернокислый натрий  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , обладающий средней осушающей способностью. В остальных случаях можно использовать безводный хлорид кальция  $\text{CaCl}_2$  (хорошая осушающая способность).

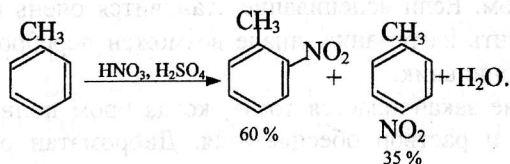
Не следует применять для осушения очень много хлористого кальция, так как тогда часть брома пропитывает слой осушителя и теряется.

2. Следует помнить, что взбалтывать в делительной воронке можно только холодные жидкости. Встряхивание в ней горячих растворов опасно. Нельзя также встряхивать в воронке жидкости, при взаимодействии которых обильно выделяется газ, например сильноокислые жидкости с раствором соды, так как воронка может разорваться.



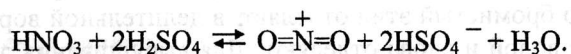
2. Синтез *о*- и *п*- нитротолуолов

## Основная реакция:

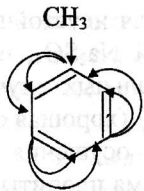


Нитрованием называется процесс введения нитрогруппы  $\text{NO}_2$  в органические соединения, сопровождающийся возникновением связи  $\text{C}-\text{N}$ . Нитрование толуола нитрующей смесью происходит по ионному механизму. Это типичная реакция электрофильного замещения  $\text{S}_{\text{E}}$ .

Нитрующим агентом является ион нитрония, образованию которого способствует серная кислота (существование иона нитрония доказано физическими и химическими методами):



Толуол нитруется во много раз легче, чем свободный бензол. Это объясняется  $+\text{I}$ -эффектом (индукционный эффект) метильной группы (создается избыток электронной плотности в кольце). Заместители I рода направляют нитрогруппу преимущественно в *о*- и *п*-положение и облегчают замещение:



Ион-нитрония атакует бензольное кольцо. На первой стадии сначала идет быстрая равновесная реакция возникновения  $\pi$ -комплекса. Затем образуется  $\delta$ -комплекс (ион карбония). Это наиболее медленная стадия реакции. На второй стадии происходит быстрое отщепление протона и образование нитросоединения:



## Реактивы

Толуол.  
Азотная кислота (концентрированная).  
Серная кислота (концентрированная).  
Кальций хлористый, сухой.  
Вода.  
«Кипелки».

## Оборудование

Колба круглодонная.  
Стакан.  
Холодильник Либиха.  
Баня водяная.  
Воронка делительная.  
Колба коническая.  
Колба Вюрца.  
Установка для фильтрования при пониженном давлении.

## Выполнение синтеза.

В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещают 27 мл толуола, «кипелки» и приливают нитрующую смесь при комнатной температуре. Нитрующую смесь готовят отдельно в стакане: к 18 мл азотной кислоты приливают порциями 21,5 мл серной кислоты, осторожно перемешивая и охлаждая колбу водой.

Нитрующую смесь доливают к толуолу с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала  $60^\circ\text{C}$  (для того чтобы избежать образования полинитропроизводных).

**Внимание!** Нитрование ведут медленно при тщательном перемешивании.

После прибавления всей нитрующей смеси колбу снабжают обратным воздушным холодильником (рис. 4) и нагревают 30 мин при  $60^\circ\text{C}$  на водяной бане. Охлаждают. Затем всю реакционную массу переносят в делительную воронку, которая укреплена на штативе. После отстаивания отделяют нижний кислотный слой. К оставшемуся в воронке нитротолуолу прибавляют 30 мл воды, закрывают пробку и раствор взбалтывают, переворачивая воронку 2–3 раза. Закончив встряхивание, открывают верхнюю пробку для снятия излишнего давления в воронке и снова ее закрывают. Раствор от-

стаивают. После этого нижний маслянистый слой сливают в сухую коническую колбу и вносят 3 – 4 кусочка гранулированного хлористого кальция. Сушат до тех пор, пока жидкость не станет прозрачной.

Собирают прибор и перегоняют жидкость, нагревая ее до 150 °С. При этом отгоняется непрореагировавший толуол, который сливают в сборник. Остаток в колбе после перегонки переносят в стакан и охлаждают смесью льда с солью. Выделяются кристаллы *o*-нитротолуола, которые отфильтровывают в воронке Бюхнера при пониженном давлении (рис. 4). Маслянистый слой из фильтрата перегоняют из того же прибора, собирая фракцию с температурой кипения 216 – 222 °С. Она состоит из *o*-нитротолуола.

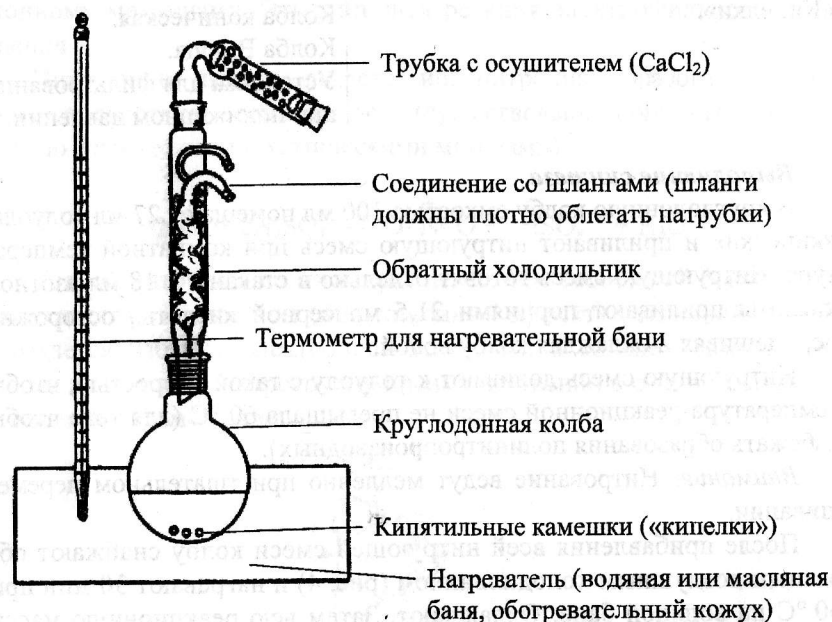
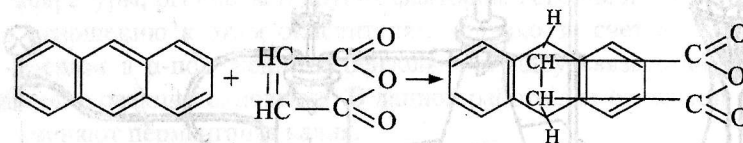


Рис. 4. Кипячение с обратным холодильником без доступа влаги

**Примечание.** Перегонка используется для очистки органических веществ. Простая перегонка имеет смысл только тогда, когда разность температур кипения компонентов составляет примерно 60 °.

### 3. Синтез аддукта антрацена и малеинового ангидрида

#### Основная реакция:



Антрацен легко присоединяет диенофилы, например малеиновый ангидрид. Реакция обратима и используется для выделения и очистки антрацена.

#### Реактивы

Антрацен.  
Малеиновый ангидрид.  
Толуол.

#### Оборудование

Колба круглодонная.  
Холодильник Либиха.  
Установка для фильтрования при пониженном давлении.

#### Выполнение синтеза.

В круглодонную колбу на 100 мл помещают смесь, состоящую из 1 г антрацена, 1 г малеинового ангидрида и 10 мл толуола. Колбу снабжают обратным водяным холодильником и кипятят два часа. При охлаждении выпадает аддукт с почти количественным выходом, который отфильтровывают при пониженном давлении.

**Примечание.** Фильтрование на воронке Бюхнера (рис. 5). Для избежания перебрасывания воды из насоса в колбу Бунзена между ними помещают предохранительную склянку. Перед фильтрованием в воронку вставляют кружок фильтровальной бумаги на 1 мм меньше диаметра дна воронки. Фильтр смачивают небольшим количеством растворителя (воды) и включают водоструйный насос. Фильтр должен плотно прилегать — «присасываться» — ко всей поверхности дна. Если это достигнуто, то воздух начинает просасываться сквозь поры фильтра и становится слышно шипение. В этом случае можно начинать фильтрование. С помощью водоструйного насоса можно получить в приборе остаточное давление около 10 мм.

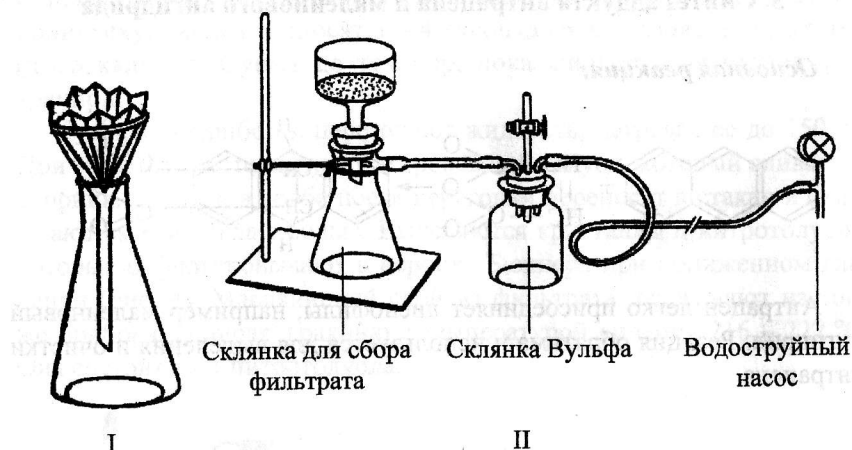
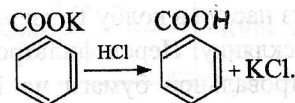
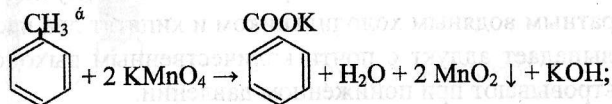


Рис. 5. Фильтрация при нормальном (I) и пониженном давлении (II) (последнее всегда используют при фильтрации и промывании кристаллов)

#### 4. Окисление толуола (получение бензойной кислоты)

##### Основная реакция:



Реакции окисления широко используются в органической химии для получения различных кислородсодержащих соединений. Окисление алкилбензолов – главный способ синтеза ароматических карбоновых кислот.

Существует большой выбор соединений, применяемых в качестве окислителей: перманганат калия, хромовая смесь, азотная кислота,

двуокись свинца, перекись водорода, хлорное железо и многие другие. Интенсивность действия окислителя на органические соединения зависит от характера окисляемого вещества, природы окислителя, температуры, pH среды и других факторов. Алканы и бензол инертны по отношению к этим окислителям. Однако за счет активирования С-Н-связи в α-положении к бензольному ядру связь становится активной в реакции окисления. В данной работе для окисления толуола применяют перманганат калия.

Окислительные процессы с участием органических соединений являются источником энергии для растений и животных: их детальное исследование является жизненно важным.

##### Реактивы

Толуол.  
KMnO<sub>4</sub>, кристаллический.  
Вода дистиллированная.  
Спирт.  
Соляная кислота, разбавленная 1:1

##### Оборудование

Колба круглодонная.  
Холодильник Либиха.  
Баня песчаная.  
Чашка фарфоровая.  
Установка для фильтрации при пониженном давлении.

##### Выполнение синтеза.

В круглодонную колбу, снабженную обратным водяным холодильником, помещают 2 мл толуола; 2,5 г измельченного перманганата калия; 50 мл воды. Бросают кипяточные камешки. Содержимое колбы нагревают на песчаной бане три часа при постоянном перемешивании до обесцвечивания раствора. Для окончательного обесцвечивания к раствору прибавляют несколько капель спирта.

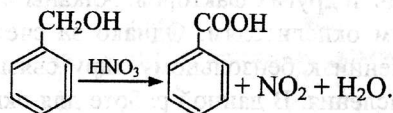
По окончании реакции и после охлаждения отфильтровывают выпавший осадок MnO<sub>2</sub> на воронке Бюхнера и два раза промывают небольшим количеством горячей воды.

Соединенный фильтрат выпаривают на чашке до объема 8 – 10 мл. Снова отфильтровывают выпавший осадок MnO<sub>2</sub>, промывают один раз горячей водой (3 мл). Фильтрат – раствор бензойно-кислого калия обрабатывают соляной кислотой (1:1). Кислоту добавляют до появления явно кислой реакции на бумаге Конго (красной), затем выпадает осадок в виде свободной бензойной кислоты, которую отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством воды и сушат.



## 5. Синтез бензойной кислоты

### Основная реакция:



При окислении первичных спиртов концентрированной азотной кислотой получают карбоновые кислоты.

### Реактивы

Спирт бензиловый.  
Азотная кислота,  
концентрированная.

### Оборудование

Колба круглодонная.  
Термометр.  
Установка для фильтрования  
при пониженном давлении.

### Выполнение синтеза.

В круглодонную колбу помещают 2 мл (2,14 г) бензилового спирта. Колбу снабжают обратным водяным холодильником и помещают в кипящую водяную баню. Затем к горячему бензиловому спирту медленно, в течение 20 мин через холодильник приливают 6 мл азотной кислоты. Нагревание продолжают до полного окисления бензилового спирта (до исчезновения расслоения). Колбу рекомендуется время от времени встряхивать. Затем смесь охлаждают, при этом выпадают кристаллы бензойной кислоты, которые отфильтровывают на воронке Бюхнера.

Для очистки проводят перекристаллизацию из водного раствора.

**Примечание.** Для перекристаллизации бензойную кислоту вносят в круглодонную колбу и добавляют воду для полного смачивания вещества. В колбу вносят несколько кипятильников и подсоединяют обратный водяной холодильник. Смесь нагревают до равномерного кипения. Через обратный водяной холодильник небольшими порциями добавляют воду до полного растворения вещества. (Объем воды минимальный!) Раствор кипятят 15 мин и сразу фильтруют. Сосуд с фильтратом закрывают и охлаждают. Ускорить кристаллизацию можно трением стеклянной палочкой о стенку сосуда при сильном охлаждении смеси.

### Реакция на лакмус.

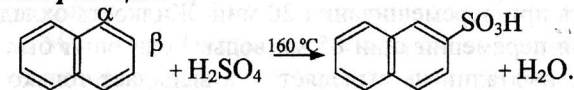
Карбоновые кислоты дают отчетливую реакцию на лакмус. Влажная синяя лакмусовая бумажка окрашивается в красный цвет. Реакция чувствительная. Даже у плохо растворимых в воде кислот получаются хорошие результаты. Применение универсального индикатора дает более точные результаты.

Следует учесть, что такую реакцию дают ангидриды, галогенангидриды, некоторые фенолы, сульфокислоты, тиофенолы и др.

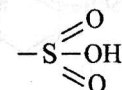
## 6. Синтез $\beta$ -нафталинсульфокислоты

**Внимание!** Сульфирование следует проводить в вытяжном шкафу.

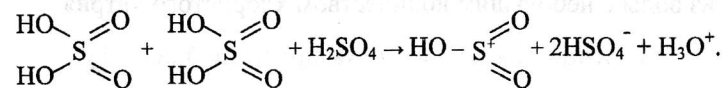
### Основная реакция:



Сульфированием называется реакция замещения атома водорода сульфогруппой



Реакция сульфирования является реакцией электрофильного замещения. В качестве сульфлирующих агентов используются серная кислота, олеум. Концентрированные растворы серной кислоты и олеума представляют собой сложные смеси, в которых наряду с незаряженными частицами  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  содержатся катионы  $\text{HSO}_3^+$  и  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ .



$\beta$ -нафталинсульфокислота образуется при нагревании нафталина с концентрированной серной кислотой. Одновременно образуется некоторое количество  $\alpha$ -нафталинсульфокислоты. Если сульфирование вести при температуре не выше  $100^\circ\text{C}$ , то образуется исключительно  $\alpha$ -нафталинсульфокислота. Однако при нагревании до  $160^\circ\text{C}$  происходит изомеризация и  $\alpha$ -изомер переходит в  $\beta$ -изомер, термодинамически более устойчивый.

**Реактивы**

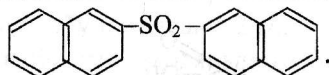
Нафталин.  
Серная кислота (концентрированная).  
Вода дистиллированная.  
Уголь активированный.  
Натрия бикарбонат.  
Натрий хлористый.

**Оборудование**

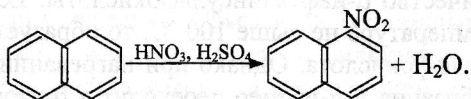
Колба круглодонная.  
Термометр.  
Установка для фильтрования  
при пониженном давлении.

**Выполнение синтеза.**

В круглодонную колбу помещают 12,5 г нафталина и нагревают до 160 °С. Температуру определяют, опуская термометр в жидкость. К расплавленному нафталину при перемешивании маленьким порциями приливают 10 мл серной кислоты. Температура должна поддерживаться не выше 170 °С. После прибавления всей кислоты нагревают жидкость при перемешивании 20 мин. Жидкость охладить. Прилить к ней при перемешивании 85 мл воды. Если опыт был проведен правильно, то нафталин не выделяется, а выпадает только около 1 г нерастворимого в воде *ди-β*-нафтилсульфона:



Осадок отфильтровать. Фильтрат кипятят с небольшим количеством активированного угля и снова фильтруют на воронке Бюхнера. Раствор частично нейтрализуют 4,5 г бикарбоната натрия, добавляя его небольшими порциями. При кипячении добавляют 5 г хлористого натрия и оставляют стоять до кристаллизации. Выпавшие кристаллы *β*-нафталинсульфонокислого натрия отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды с небольшим количеством хлористого натрия.

**7. Синтез α-нитронафталина****Основная реакция:**

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

**Реактивы**

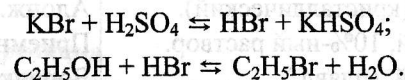
Серная кислота (концентрированная).  
Азотная кислота (концентрированная).  
Нафталин тонкоизмельченный.

**Оборудование**

Стакан фарфоровый.  
Термометр.  
Палочка стеклянная.  
Бумага фильтровальная.  
Плитка.  
Установка для фильтрования  
при пониженном давлении.

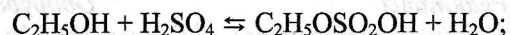
**Выполнение синтеза.**

В фарфоровом стакане смешивают 13 мл серной кислоты и 7 мл воды, затем приливают 7,2 мл азотной кислоты. К нитрующей смеси, нагретой до 50 °С (термометр находится в смеси), прибавляют 12,8 г тонкоизмельченного нафталина, поддерживая температуру в течение одного часа. Реакция осуществляется при постоянном перемешивании. Затем повышают температуру до 60 °С и перемешивают еще один час. После охлаждения нитронафталин застывает в виде лепешки, плавающей на поверхности кипящей воды. После охлаждения воду сливают и повторяют эту операцию два раза. При такой обработке большая часть непрореагировавшего нафталина улетучивается с парами воды. Расплавленный продукт при энергичном перемешивании выливают в холодную воду, в которой он застывает в виде маленьких шариков. α-Нитронафталин отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат на воздухе. Выход α-нитронафталина – около 15 г.

**8. Синтез бромистого этила (1-бромэтан)****Основная реакция:**

Для получения галогенпроизводных соединений из спиртов часто используют галогенводородные кислоты в момент их образования.

Путь реакции можно представить уравнениями, предусматривающими промежуточное образование кислого эфира серной кислоты:



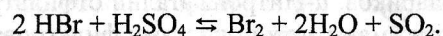
По реакционной способности галогенводородные кислоты располагаются в ряд:  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$  (с катализатором  $\text{ZnCl}_2$ ).

Получить фториды, действуя на спирты фтористоводородной кислотой, не удастся.

Из спиртов легче всего вступают в подобную реакцию третичные, труднее – вторичные, еще труднее реагируют первичные спирты.

Реакция обратима. Для смещения равновесия в сторону получения бромистого этила необходимо одно из реагирующих веществ взять в избытке. Берем в избытке спирт. Конечный продукт удаляется из сферы реакции. Поэтому реакция протекает почти до конца в направлении образования бромистого этила. Чтобы избежать потерь летучего бромистого этила, в приемник наливают немного воды, бросают несколько кусочков льда и погружают в воду конец алонжа.

Неочищенный продукт окрашен в желтоватый цвет, что связано с образованием брома. Побочное образование свободного брома обусловлено окислением:



Реакция спиртов с галогенводородными кислотами имеет ограниченное применение для получения галогенпроизводных.

#### Реактивы

Спирт этиловый, 95%-ный.  
Серная кислота (концентрированная).  
Калий бромистый (кристаллический).  
Натрий углекислый, 10%-ный раствор.  
Кальций хлористый, (плав.).  
Натрий металлический.  
Серебро азотнокислое, 1%-ный раствор.  
Вода, лед.

#### Оборудование

Колба Вюрца.  
Холодильник Либиха.  
Алонж.  
Приемник.  
Воронка делительная.  
Баня песчаная.  
Баня водяная.  
«Кипелки».

#### Выполнение синтеза.

В колбу Вюрца наливают 11 мл этилового спирта. Затем при постоянном перемешивании и охлаждении постепенно приливают 10 мл серной кислоты. Смесь охлаждают до комнатной температуры. Осторожно прибавляют 6,6 мл ледяной воды, затем 10 г тонкоизмельченного бромистого калия и «кипелки». Воду добавляют для устранения потери бромисто-водородной кислоты за счет улетучивания. К колбе Вюрца присоединяют прямой холодильник с алонжем. Подсоединяют шланги и пускают воду. В приемник наливают воду и бросают несколько кусочков льда. Конец алонжа обязательно должен быть опущен в воду. Реакционную смесь нагревают на песчаной бане. Поскольку плотность бромистого этила низкая, то следует обратить внимание на герметичность присоединения холодильника и алонжа. Колбу необходимо плотно закрыть пробкой.

При нагревании жидкость вспенивается. Бромистый этил отгоняется. Собирают его в виде маслянистого слоя на дне приемника. Если вспенивание становится очень бурным и пена заполняет большую часть объема колбы, следует ослабить или прекратить нагревание.

Реакция считается законченной, когда в приемник перестанут поступать маслянистые капли, опускающиеся на дно.

Слой бромистого этила отделяют от водного слоя при помощи делительной воронки.

Бромистый этил промывают раствором соды и отделяют от воды, затем его сушат хлористым кальцием. Через 20 – 30 мин бромистый этил становится прозрачным. Высушенное вещество перегоняют на водяной бане при температуре 36 – 40 °С. Для перегонки бромистого этила, как и для других веществ с низкой температурой кипения, берут колбу Вюрца с высокоприпаенной отводной трубкой.

В полученном бромистом этиле могут быть примеси диэтилового эфира и этилового спирта. Бромистый этил освобождают от примесей промыванием в делительной воронке концентрированной серной кислотой.

#### Качественная реакция.

Галоген-ион определяют с азотнокислым серебром по методу Степанова (для проведения анализа смотрите ранее качественные методы определения галогенов). Реакция протекает по схеме:



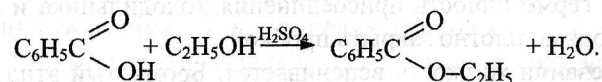
- $C_2H_5OH + Na \rightarrow C_2H_5Na + H^+$
- $C_2H_5Br + 2 H \rightarrow CH_3 - CH_3 + HBr$
- $HBr + AgNO_3 \rightarrow AgBr \downarrow + HNO_3$

### 9. Синтез бензойно-этилового эфира

**Внимание!** При работе с эфиром нужно учитывать, что он **огнеопасен**.

**Осторожно!** Бензойная кислота и ее пары раздражают кожу и дыхательные органы.

#### Основная реакция:



#### Реактивы

Кислота бензойная (кристаллическая).  
Спирт этиловый.  
Серная кислота (концентрированная).  
Натрий углекислый (сода), 5 %-ный раствор.  
Натрий сернокислый (кристаллический).  
Фенолфталеин, спиртовой раствор  
Едкий натр, 10 %-ный спиртовой раствор.  
Диэтиловый эфир.

#### Оборудование

Колба Вюрца.  
Колба круглодонная.  
Холодильник Либиха.  
Баня водяная.  
Трубка хлоркальциевая.  
Воронка делительная.  
Колба на 200 мл.

#### Выполнение синтеза.

В круглодонную колбу на 100 мл помещают 4 г бензойной кислоты, 15 мл этилового спирта, 2 мл серной концентрированной кислоты. Смесь тщательно перемешивают. Колбу соединяют с обратным водяным холодильником. Кипятят на водяной бане три часа. Содержимое колбы должно находиться в состоянии слабого кипения. Поступающие из колбы в холодильник пары спирта конденсируются, и конденсат стекает обратно в колбу.

После двух часов нагревания отливают несколько капель реакционной смеси в пробирку и добавляют немного воды. Если этерификация прошла полно, то бензойно-этиловый эфир выделяется в виде капель маслянистой жидкости. Если смесь содержит немного непрореа-

гировавшей бензойной кислоты, то при разбавлении выпадает осадок ее кристаллов. (Для проверки при помощи капилляра берут немного реакционной смеси и помещают в пробирку с водой.) В этом случае в колбу осторожно доливают 1 мл серной кислоты и продолжают нагревание.

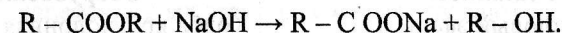
После окончания реакции колбу соединяют с нисходящим холодильником и отгоняют спирт на водяной бане. Когда спирт будет медленно стекать в приемник, отгонку заканчивают. Остаток из колбы переносят в делительную воронку, укрепленную на штативе и наливают 40 мл воды. Содержимое воронки взбалтывают и дают ему расслоиться. Затем нижний слой бензойно-этилового эфира спускают в чистую сухую колбу. Конечный продукт экстрагируют тремя порциями диэтилового эфира (по 10 мл каждая). Надо помнить, что нельзя экстрагировать в делительной воронке теплые растворы, так как возможен взрыв (см. примечание).

Эфирные вытяжки соединяют в делительной воронке, встряхивают с 5 %-ным раствором соды для удаления остаточной кислоты и отделяют. Эфир промывают водой в воронке и опять отделяют. Спускают в колбу и сушат сернокислым натрием 5 – 10 мин.

Диэтиловый эфир отгоняют из колбы Вюрца на водяной бане и собирают в приемник. Затем остаток в колбе нагревают на плитке до температуры 50 – 60 °С. Это – бензойно-этиловый эфир (его не перегонять, а собрать для гидролиза на следующее занятие).

#### Качественная реакция.

Большинство сложных эфиров обладает характерным запахом и не растворяется в воде. При анализе сложных эфиров используется их способность к гидролизу под действием щелочи:



Растворяют 0,1 г исследуемого вещества – бензойно-этиловый эфир – в 3 – 5 мл этилового спирта, добавляют несколько капель раствора фенолфталеина и добавляют такое же количество 10 %-ного раствора едкого натра в этиловом спирте, чтобы было заметно красное окрашивание. Пробирку 5 мин нагревают при 40 °С на водяной бане. Уменьшение интенсивности красного окрашивания свидетельствует об образовании кислоты вследствие омыления сложного эфира.

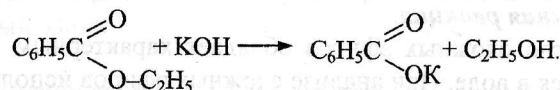
**Примечание.** При экстрагировании делительную воронку закрывают сверху пробкой. Придерживая одной рукой пробку, а другой – кран, воронку перевертывают пробкой вниз и открывают кран, чтобы выровнять давление (из-за испарения эфира). Закрывают кран и, придерживая кран и пробку, сильно встряхивают содержимое воронки, затем опять выравнивают давление, выпуская пары эфира. Повторяют три раза. Воронку закрепляют в штативе. Вставляют бумажный жгут между пробкой и горлом. Эфирному слою дают отстояться. Через некоторое время расслоившуюся жидкость сливают: нижний слой (водный) – в реакционную колбу, верхний слой (эфир) переливают через горло в колбу для эфира. Из водного слоя делают следующую экстракцию.

### 10. Гидролиз бензойно-этилового эфира

**Гидролиз** (или *омыление*) – это основное химическое свойство сложных эфиров. При щелочном гидролизе эфиров карбоновых кислот обычно применяют эквимольные количества реагентов. Процесс необратим, так как он приводит к образованию аниона карбоновой кислоты.

Богатый электронами анион не способен взаимодействовать с нуклеофильной молекулой спирта.

#### Основная реакция:



#### Реактивы

Бензойно-этиловый эфир.  
Едкий натр, кристаллический.  
Глицерин.  
Кислота соляная, разбавленная 1:1.  
Вода дистиллированная.

#### Оборудование

Колба круглодонная на 50 мл.  
Холодильник Либиха.  
Воронка Бюхнера.  
Колба Бунзена.  
Баня песчаная.

#### Выполнение синтеза.

В круглодонную колбу на 50 мл помещают 3 мл воды, 0,8 г едкого калия, 6 мл глицерина и 2 мл бензойно-этилового эфира.

Постепенно раствор хромовой смеси через холодильник вливают в колбу. При добавлении первых капель начинается бурная реакция. Прежде чем добавлять следующую порцию окислителя, необходимо подождать замедления реакции. Смесь в колбе тщательно перемешивают.

Когда вся хромовая смесь будет прибавлена, колбу нагревают на водяной бане 10 мин. Затем, заменив обратный холодильник на прямой, начинают перегонку на водяной бане.

В колбе собирают фракцию, кипящую при температуре 55 – 58 °С.

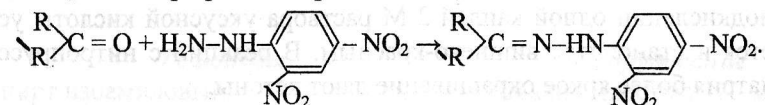
#### Качественные реакции на ацетон.

Качественные реакции карбонильных соединений объясняются склонностью карбонильных соединений вступать в различные реакции замещения и присоединения.

#### 1. Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином.

Для характеристики и идентификации карбонильных соединений наиболее часто применяются замещенные фенилгидразоны (особенно 2,4-динитрофенил- и *n*-нитрофенилгидразоны), семикарбазоны и оксимы.

Наиболее общая реакция на карбонильные соединения – образование 2,4-динитрофенилгидразонов:



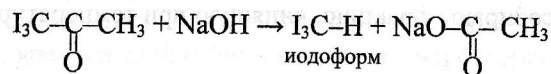
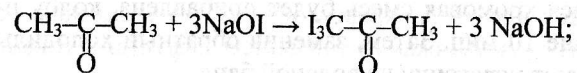
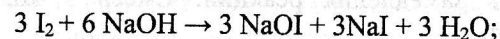
Динитрофенилгидразоны – ярко-желтые или красные вещества, нерастворимые в воде.

В пробирку к 2 мл 2%-ного раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 20%-ной уксусной кислоте добавляют раствор 0,1 г карбонильного соединения (ацетон) в 2 мл этанола. Смесь нагревают на кипящей водяной бане, чтобы все растворилось. Охлаждают льдом или проточной водой и, протирая стеклянной палочкой стенки пробирки, вызывают кристаллизацию. Выпадают желтые кристаллы или хлопья 2,4-динитрофенилгидразона.

#### 2. Проба Либена (йодоформная реакция)

В пробирку помещают одну каплю раствора йода в йодиде калия и пять капель раствора гидроксида натрия. К обесцвеченному раствору

добавляют одну – две капли исследуемой жидкости. В случае присутствия ацетона немедленно без нагревания выпадает желто-белый осадок с характерным запахом йодоформа:



Йодоформная проба очень чувствительна и позволяет обнаружить ацетон в растворах уже при содержании его около 0,04 %.

### 3. Проба Легалья (реакция альдегидов и кетонов с нитропруссидом натрия).

В пробирку помещают 1 мл дистиллированной воды, затем добавляют три капли ацетона. К полученной смеси приливают одну каплю 10%-ного раствора гидроксида натрия и одну – две капли 0,5%-ного раствора нитропрусида натрия. Наблюдают появление темно-красного окрашивания, переходящее при стоянии в оранжевое, которое при подкислении одной каплей 2 М раствора уксусной кислоты усиливается и становится вишнево-красным. В реакции с нитропруссидом натрия более яркое окрашивание дают кетоны.

В медицинской практике накапливающийся в организме ацетон обнаруживают при помощи проб Легалья и Либена.

### 13. Реакция Канниццаро

При обработке ароматических альдегидов, не содержащих подвижные атомы водорода у  $\alpha$ -углеродного атома, водным раствором щелочи происходит превращение: одна молекула альдегида восстанавливается в спирт за счет окисления другой молекулы альдегида в карбоновую кислоту. Такой тип окислительно-восстановительного процесса получил название *диспропорционирования* и был впервые открыт Канниццаро в 1853 году.

Колбу соединяют с обратным водяным холодильником. Кипятят реакционную смесь на песчаной бане в течение 30 мин. После чего необходимо долить 10 мл воды и охладить до комнатной температуры. Затем добавляют соляную кислоту до тех пор, пока не перестанет образовываться осадок. Кристаллы бензойной кислоты отфильтровать на воронке Бюхнера и перекристаллизовать из горячей воды.

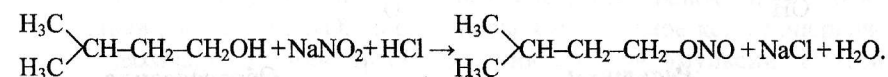
Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат. Температура плавления – 122,5 °С.

### 11. Синтез изоамилнитрита

**Внимание!** Синтез проводят под тягой, так как изоамилнитрит очень ядовит.

Гидроксильная группа в спиртах может быть замещена на остаток минеральной кислоты, которые быстро и легко дают эфиры со спиртами.

#### Основная реакция:



#### Реактивы

Спирт изоамиловый.  
Натрий азотистый (кристаллический).  
Соляная кислота (концентрированная).  
Натрий углекислый (сода), 5%-ный раствор.  
Кальций хлористый, сухой  
Бумага Конго.

#### Оборудование

Стакан емкостью 100 мл.  
Термометр.  
Делительная воронка.  
Колба коническая на 100 мл.

#### Выполнение синтеза.

В стакан емкостью 100 мл помещают 4,5 мл изоамилового спирта, 3,7 г азотистого натрия, 7 мл воды.

Смесь охлаждают до 0 °С при постоянном перемешивании. Опуская в смесь термометр, приливают к ней из делительной воронки 4,4 мл соляной кислоты с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 5 °С.

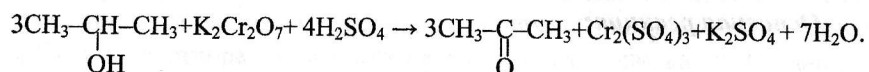


Реакционную смесь переносят в делительную воронку. стакан обмывают в несколько приемов 20 мл воды, которую сливают в делительную воронку. Смесь встряхивают. Дают отстояться и отделяют водный слой. Полученный эфир промывают раствором соды и водой до нейтральной реакции промывных вод (по бумаге Конго). В сырой эфир, который находится в делительной воронке, кладут 3 – 4 шарика плавленого хлористого кальция.

Делительную воронку встряхивают до тех пор, пока при стоянии не перестанет собираться на ее дне насыщенный раствор хлористого кальция. Затем его отделяют. Эфир сливают в маленькую коническую колбу. Сушат хлористым кальцием.

## 12. Синтез ацетона

### Основная реакция:



### Реактивы

Спирт изопропиловый.  
Калий бихромат (кристаллический).  
Серная кислота (концентрированная).  
Спирт этиловый.  
2,4-динитрофенилгидразин  
в 20%-ной уксусной кислоте.  
Едкий натр, 10%-ный раствор.  
Нитропруссид натрия, 0,5%-ный раствор.  
Иод в иодиде калия, раствор.  
Уксусная кислота, 2 М раствор.

### Оборудование

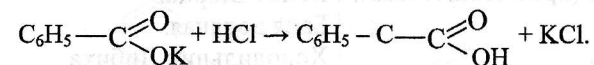
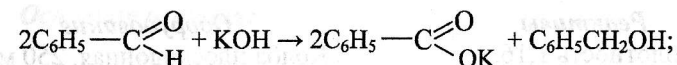
Колба круглодонная.  
Холодильник Либиха.  
Баня водяная.  
Пробирки.

### Выполнение синтеза.

В круглодонную колбу на 20 мл наливают 2 мл изопропилового спирта и соединяют колбу с обратным водяным холодильником. В стакане растворяют 1,5 г бихромата калия в 6 мл воды. К раствору осторожно приливают 1,8 мл концентрированной серной кислоты.

## Синтез бензойной кислоты и бензилового спирта

### Основная реакция:



### Реактивы

Бензальдегид, плотность 1,05.  
Калия гидроокись, (кристаллическая).  
Эфир диэтиловый.  
Натрий сернокислый, безводный.  
Кислота соляная.

### Оборудование

Колба плоскодонная, 250 мл.  
Воронка делительная.  
Колба Вюрца.  
Установка для фильтрования  
с пониженным давлением  
Холодильник Либиха.  
Баня водяная.

### Выполнение синтеза:

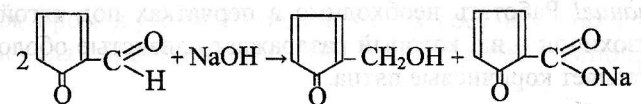
В колбу помещают 10 г бензальдегида и при охлаждении вносят холодный раствор 9 г КОН в 6 мл воды. Содержимое колбы энергично встряхивают 30 мин до образования стойкой эмульсии. К этой эмульсии добавляют немного воды – до полного растворения осадка. Переливают раствор в делительную воронку. Из полученного раствора извлекают бензиловый спирт эфиром, делая две вытяжки по 15 мл. Эфирные вытяжки соединяют, встряхивают и сушат сернокислым натрием. Водный раствор сохраняют.

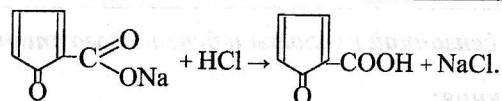
Высушенный эфирный раствор переливают в колбу Вюрца и, нагревая на водяной бане, отгоняют эфир.

Водный раствор после эфирных вытяжек подкисляют соляной кислотой. Выделившуюся бензойную кислоту отфильтровывают и перекристаллизовывают из горячей воды.

## Синтез пироксизовой кислоты и фурфурилового спирта

### Основная реакция:



**Реактивы**

Фурфурол, плотность 1,16.  
 Гидроокись натрия (кристаллическая).  
 Эфир диэтиловый.  
 Калий углекислый.  
 Кислота соляная, разбавленная 1:1.  
 Активированный уголь.  
 Диэтиловый эфир.

**Оборудование**

Колба плоскодонная, 250 мл.  
 Колба Вюрца.  
 Баня водяная.  
 Холодильник Либиха.  
 Установка для фильтрования  
 при пониженном давлении.  
 Делительная воронка.

**Выполнение синтеза:**

В плоскодонную колбу на 250 мл помещают 19,2 г фурфурола и при охлаждении вносят раствор 8 г гидроокиси натрия в 16 мл воды. Реакция сопровождается разогреванием и потемнением раствора. Реакция заканчивается, когда прореагирует весь фурфурол. Это определяется по отсутствию покраснения капли раствора, нанесенного на полоску бумаги, смоченной уксуснокислым анилином (реакция на фурфурол).

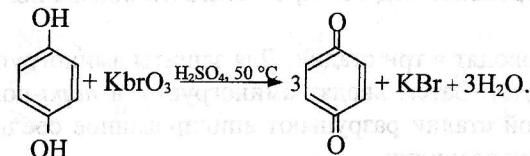
Для выделения фурфурилового спирта к реакционной смеси добавляют 15 мл воды (до полного растворения осадка). Раствор переливают в делительную воронку и делают 2 – 3 эфирные вытяжки (по 20 мл эфира). Эфирные вытяжки соединяют и сушат углекислым калием. Высушенный эфирный раствор переливают в колбу Вюрца и отгоняют эфир на водяной бане. Заменив холодильник на воздушный, перегоняют фурфуриловый спирт, собирая фракцию 169 – 172 °С.

Для выделения пироксалиевой кислоты водный слой подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1). Добавляют активированный уголь на шпателе и нагревают. Образовавшуюся смолу отфильтровывают из горячего раствора. Фильтрат упаривают наполовину на водяной бане и охлаждают. При этом выпадают кристаллы пироксалиевой кислоты, которые отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат. Температура плавления пироксалиевой кислоты – 130 °С.

**14. Синтез *n*-бензохинона**

**Внимание!** Работать необходимо в перчатках под тягой, так как пара-бензохинон – яд, который раздражает слизистые оболочки, а на коже оставляет коричневые пятна.

Многоатомные фенолы, к которым относится гидрохинон, легко окисляются, особенно в щелочной среде.

**Основная реакция:****Реактивы**

Калий бромноватокислый, кристаллический.  
 Кислота серная, 5%-ный раствор.  
 Гидрохинон, кристаллический.

**Оборудование**

Колба коническая.  
 Термометр.  
 Установка для фильтрования  
 при пониженном давлении.  
 Баня водяная.

**Выполнение синтеза:**

В коническую колбу вносят 50 мл воды, 2,8 г бромноватокислого калия и 5 мл 5%-ного раствора серной кислоты. Содержимое колбы перемешивают стеклянной палочкой. Прибавляют 5 г гидрохинона. Нагревают колбу на водяной бане до 50 °С по термометру. Сразу же начинается бурная реакция с образованием промежуточного соединения – хингидрона.

Подогревание прекращают, так как температура самопроизвольно повышается до 75 °С. Реакция окисления заканчивается, когда черный цвет реакционной массы изменится до ярко-желтого цвета бензохинона. Затем охлаждают до 10 °С. Выпавший *n*-бензохинон отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством воды и сушат.

Побочных продуктов не образуется. Температура плавления *n*-бензохинона – 116 °С. Выход почти количественный.

**Примечание.** Появление быстроизменяющейся зеленой окраски указывает на то, что при окислении гидрохинона в бензохинон образуется промежуточное соединение, в состав которого входит одна молекула гидрохинона и одна молекула бензохинона – хингидрон.

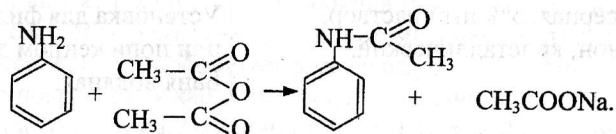
15. Синтез *p*-нитроанилина

**Осторожно!** Из-за ядовитости анилина и раздражающего действия паров уксусного ангидрида на слизистые оболочки получение ацетанилида проводят под тягой, остерегаясь попадания реагентов на кожу.

Синтез проводят в три стадии. Для защиты аминогруппы соединение ацетируют. Затем вводят аминогруппу в *para*-положение. На заключительной стадии разрушают ацилированное соединение и получают *para*-нитроанилин.

## Синтез ацеталинида

## Основная реакция:



## Реактивы

Кислота соляная (концентрированная).  
Анилин свежеперегнанный.  
Уксусный ангидрид.  
Натрий уксуснокислый.

## Оборудование

Колбы на 500 мл, на 100 мл.  
Установка для фильтрования  
при пониженном давлении  
Баня песчаная.

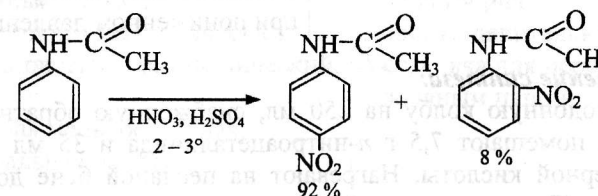
## Выполнение синтеза.

В колбе на 500 мл готовят смесь из 250 мл воды и 8,5 мл соляной кислоты. При перемешивании добавляют 7,5 мл анилина. Затем нагревают до 50 °С и приливают 12,5 мл уксусного ангидрида при перемешивании. Как только уксусный ангидрид исчезнет, немедленно приливают заранее приготовленный раствор: 15 г уксуснокислого натрия в 50 мл воды. Реакционную смесь охлаждают ледяной водой до полного выпадения кристаллов ацеталинида. Их отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают небольшими порциями ледяной воды. Осадок сушат в сушильном шкафу до воздушно-сухого состояния.

Рассчитывают выход. Он должен быть равен 10 – 11 г. Температура плавления ацеталинида – 114 °С.

Синтез *p*-нитроацеталинида

## Основная реакция:



## Реактивы

Кислота уксусная, ледяная.  
Ацеталинид.  
Кислота серная (концентрированная).  
Кислота азотная (концентрированная).

## Оборудование

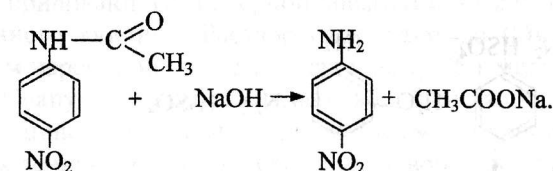
Колба плоскодонная.  
Установка для фильтрования  
при пониженном давлении.  
Стакан на 150 мл.  
Термометр на 100 °С.

## Выполнение синтеза.

В широкогорлую колбу на 250 мл помещают 10 мл ледяной уксусной кислоты и 10 г ацеталинида. Смесь энергично встряхивают и прибавляют к ней 20 мл серной кислоты. Раствор охлаждают водой и добавляют по каплям 4 мл азотной кислоты. Температура при этом не должна подниматься выше 20 °С. Реакционную смесь выдерживают 20 мин. Затем добавляют ледяную воду и кусочки льда. При этом *p*-нитроацеталинид выпадает в осадок. Через 10 – 15 мин его отфильтровывают и промывают холодной водой.

Синтез *p*-нитроанилина

## Основная реакция:





**Реактивы**

*n*-Нитроацеталинид.  
Кислота серная, 25%-ная.  
Едкий натр, 25%-ный.

**Оборудование**

Колба круглодонная на 250 мл.  
Холодильник Либиха.  
Баня песчаная.  
Установка для фильтрования  
при пониженном давлении.

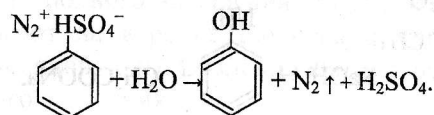
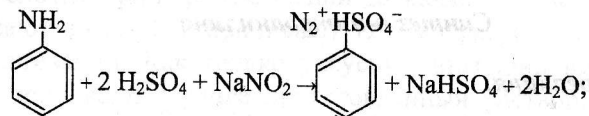
**Выполнение синтеза:**

В круглодонную колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 7,5 г *n*-нитроацеталинида и 35 мл 25%-ного раствора серной кислоты. Нагревают на песчаной бане до полного растворения. Подщелачивают 25%-ным раствором едкого натрия до реакции по фенолфталеину. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают холодной водой. Затем перекристаллизовывают из кипящей воды (исходя из растворимости в воде при 100 °С: 2,2 г *n*-нитроанилина на 100 мл воды). Отфильтровывают и сушат при 53 °С. Выход – 6 г.

**Примечание.** Если на первой стадии ацеталинида получится меньше 10 г, то необходимо в последующих стадиях сделать пересчет применяемых реактивов.

**16. Синтез фенола**

**Внимание!** Фенол вызывает ожоги при попадании на кожу, поэтому при работе с ним следует соблюдать осторожность.

**Основная реакция:****Реактивы**

Анилин, свежеперегнанный.  
Серная кислота, концентрированная,  
плотность 1,8.  
 $\text{FeCl}_3$ , 3%-ный раствор.  
Нитрит натрия, кристаллический.  
Натрий хлористый, кристаллический.  
Эфир.  
Сернокислая медь, безводная.  
Иодкрахмальная бумага.  
Лед.

**Оборудование**

Стакан фарфоровый на 250 мл.  
Колба круглодонная  
с длинной шеей на 500 мл.  
Колба Вюрца.  
Воронка делительная.  
Установка для перегонки  
с водяным паром.

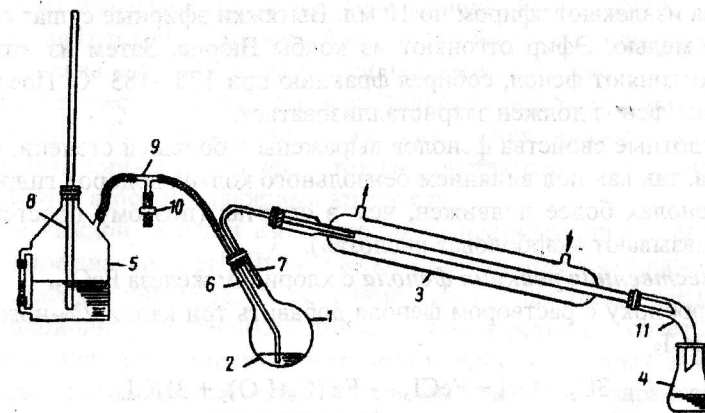


Рис. 6. Установка для перегонки с паром:

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

**Выполнение синтеза.**

Собирают установку для перегонки с паром (рис. 6).

В стакан наливают 50 мл воды, при тщательном перемешивании осторожно приливают 10 мл серной кислоты и добавляют 9,3 мл свежеперегнанного анилина. Раствор охлаждают до 0 °С, постепенно, при сильном перемешивании добавляя к нему 75 г мелко раздробленного льда. Снаружи стакан охлаждают водой со льдом (для того чтобы выделяющийся сернокислый анилин был мелкокристаллическим).

К охлажденной смеси из делительной воронки при тщательном перемешивании постепенно приливают заранее приготовленный рас-

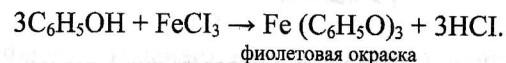
твор: 7,3 г нитрита натрия в 30 мл воды. После прибавления основной порции нитрита натрия делают пробы с подкрахмленной бумагой на присутствие азотистой кислоты. Если спустя пять мин после прибавления основной порции нитрита натрия в смеси обнаруживается азотистая кислота (по посинению подкрахмленной бумаги), то реакция диазотирования считается законченной.

Затем полученный раствор сернокислого фенилдиазония нагревают на водяной бане (50 – 60 °С с обратным холодильником) до тех пор, пока не выделится азот. Из этой колбы отгоняют фенол с водяным паром, пока проба дистиллята не перестанет давать помутнение с бромной водой. Дистиллят насыщают хлористым натрием, и фенол три раза извлекают эфиром по 10 мл. Вытяжки эфирные сушат сернокислой медью. Эфир отгоняют из колбы Вюрца. Затем из этой же колбы отгоняют фенол, собирая фракцию при 175 – 183 °С. После охлаждения фенол должен закристаллизоваться.

Кислотные свойства фенолов выражены в большей степени, чем у спиртов, так как под влиянием бензольного кольца водород гидроксильной группы в фенолах более подвижен, чем в спиртах (поэтому простейший фенол называют «карболовая кислота»).

**Качественная реакция фенола** с хлоридом железа  $\text{FeCl}_3$ .

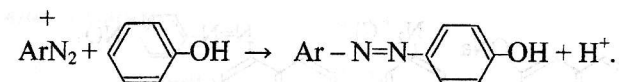
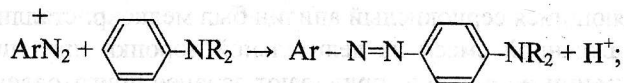
В пробирку с раствором фенола добавить три капли 2%-ного раствора  $\text{FeCl}_3$ .



## 17. Синтез красителей

Важным свойством диазосоединений является их способность вступать в реакцию азосочетания с аминами, фенолами и другими соединениями с образованием азосоединений. Варьируя диазо- и азосоставляющие возможно получить много соединений – азокрасителей.

Реакции азосочетания можно рассматривать как реакции электрофильного замещения водорода в ароматическом ядре фенола или амина:



Электрофильным агентом в этой реакции является катион диазония. Диазоний-катион – очень слабый электрофил, поэтому он взаимодействует лишь с ароматическими соединениями, имеющими в ядре активирующие группы со значительным +М-эффектом.

Благодаря низкой реакционной способности диазониевые ионы очень избирательны в отношении места атаки: сочетание протекает только в пара-положении.

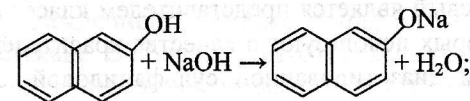
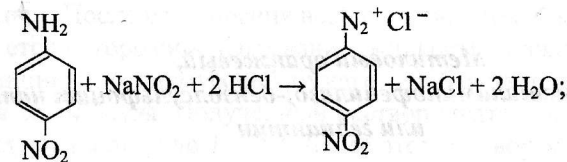
Азосоединения, образующиеся в результате азосочетания, ярко окрашены благодаря наличию хромофорной группы  $-\text{N}=\text{N}-$ , многие из них являются красителями. Азогруппа  $-\text{N}=\text{N}-$  с хиноидным ядром  $=\text{C}_6\text{H}_4=$  является одним из самых сильных хромофоров.

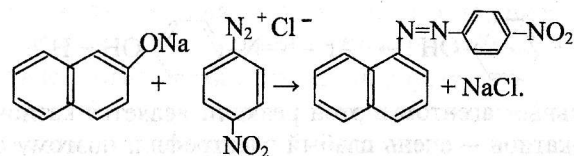
Ароматический амин, подвергающийся диазотированию и превращающийся в катион диазония, называется диазосоставляющей красителя. Амины и фенолы, которые сочетаются с солью диазония, называются азосоставляющими красителя.

Для каждой реакции азосочетания существует определенное оптимальное значение pH. Практически азосочетание с аминами проводят в слабокислой среде, а с фенолами – в слабощелочной среде.

Реакционная способность диазокатиона в реакциях сочетания изменяется при введении в ароматическое ядро различных заместителей. Цвет азокрасителей изменяется в зависимости от характера, числа и положения заместителей в молекуле, главным образом OH- и  $\text{NH}_2$ -групп (ауксохромных групп, углубляющих цвет и обеспечивающих содружество соединения к волокну).

### *n*-Нитроанилиновый красный (*n*-нитробензолазо-β-нафтол)



**Реактивы**

*n*-Нитроанилин.  
 Кислота соляная, 1 н. раствор.  
 Натрий азотистокислый.  
 Натрий уксуснокислый.  
 Натрий гидроокись, 2%-ный раствор.

**Оборудование**

Ступка и пестик фарфоровые.  
 Стакан фарфоровый на 200 мл.  
 Мешалка.  
 Установка для фильтрования  
 при пониженном давлении.

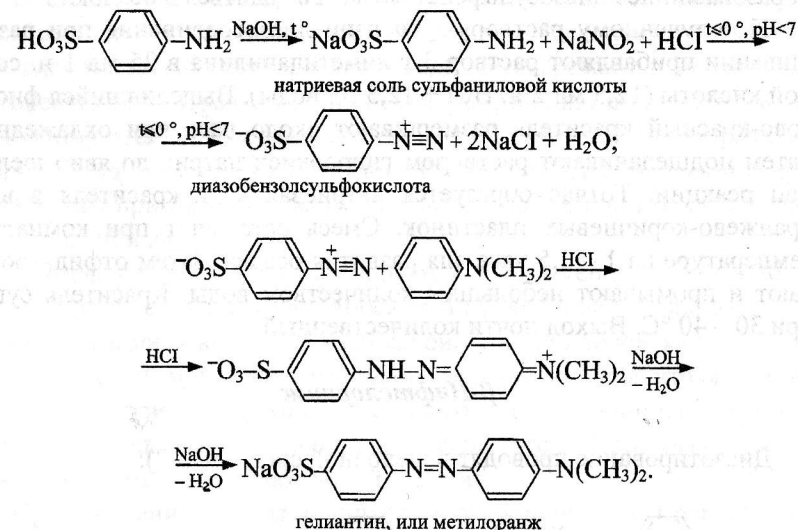
**Выполнение синтеза.**

В ступке растирают 3,5 г *n*-нитроанилина в мелкий порошок. Заливают 50 мл 1 н. соляной кислоты. Полученную смесь растирают в кашицеобразную массу и переносят в стакан на 200 мл. Ступку и пестик обмыть водой. Затем по каплям, энергично помешивая, добавляют раствор: 1,8 г нитрита натрия в 5 мл воды. Полученный раствор диазосоединения фильтруют и добавляют к нему раствор: 3,5 г уксуснокислого натрия в 4 мл воды. Затем медленно, небольшими порциями, при перемешивании добавляют раствор 3,7 г  $\beta$ -нафтола в 2%-ном растворе гидроокиси натрия.

Выделившийся краситель оставляют стоять около 30 мин, отфильтровывают и тщательно промывают водой на воронке Бюхнера. Сушат на воздухе. Краситель после сушки легко растирается в ярко-красный порошок. Выход красителя почти количественный.

**Метиловый оранжевый,  
 или *n*-(*n*-диметиламинофенилазо)-бензолсульфонат натрия,  
 или гелиантин**

Метиловый оранжевый является представителем класса азосоединений, многие из которых используют в качестве красителей, его получают азосочетанием диазотированной сульфаниловой кислоты с диметиланилином.

**Основная реакция:****Реактивы**

Кислота сульфаниловая.  
 Гидроокись натрия, 2 н. раствор.  
 Натрия нитрит.  
 Кислота соляная, 2 н. раствор.  
 Бумага Конго.  
 Диметиланилин.

**Оборудование**

Стакан на 100 мл.  
 Стакан фарфоровый на 200 мл.  
 Установка для фильтрования  
 при пониженном давлении.

**Выполнение синтеза.**

В стакане на 100 мл растворяют 5 г сульфаниловой кислоты в 12,5 мл 2 н. щелочи. После растворения всей сульфаниловой кислоты, для чего требуется осторожное нагревание, жидкость должна иметь щелочную реакцию (по лакмусовой бумаге). Добавляют раствор нитрита натрия в 25 мл воды. Полученный раствор тщательно перемешивают и охлаждают на льду до 1 – 2 °. Далее этот раствор медленно при перемешивании стеклянной палочкой приливают к 12,5 мл 2 н. соляной кислоты, охлажденной до той же температуры и находящейся в фарфоровом стакане. В процессе диазотирования сульфаниловой кислоты температура не должна превышать 5 – 10 °С. После сливания раствор

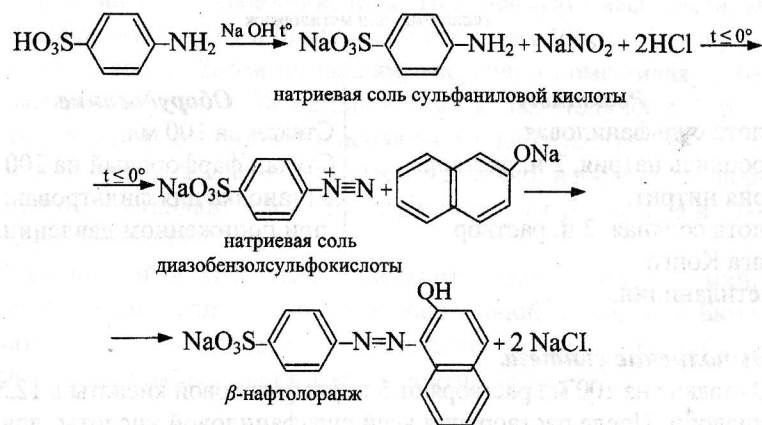


должен иметь кислую реакцию (по бумаге Конго красный). При этом образовавшийся диазосульфонат может выделиться в осадок.

К полученному раствору-суспензии диазосоединения при размешивании прибавляют раствор 3 г диметиланилина в 25 мл 1 н. соляной кислоты (12,5 мл 2 н. HCl + 12,5 мл воды). Выделившийся фиолетово-красный краситель размешивают около часа при охлаждении. Затем подщелачивают раствором гидроокиси натрия до явно щелочной реакции. Тотчас образуется натриевая соль красителя в виде оранжево-коричневых пластинок. Смесь оставляют при комнатной температуре на 1 – 1,5 часа для развития осадка. Затем отфильтровывают и промывают небольшим количеством воды. Краситель сушат при 30 – 40 °С. Выход почти количественный.

### *β-Нафтолоранж*

Диазотирование проводят в щелочной среде (pH > 7):



#### Реактивы

Кислота сульфаниловая.  
Натрия гидроокись, 2 н. раствор.  
Натрий азотистокислый.  
Натрий хлористый.  
β-нафтол.

#### Оборудование

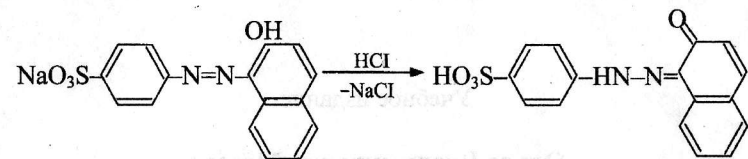
Стакан фарфоровый, 250 мл.  
Стакан на 100 мл, 2 шт.  
Установка для фильтрования  
при пониженном давлении.

### Выполнение синтеза.

В стакане на 100 мл растворяют при легком нагревании 2,5 г сульфаниловой кислоты в 6 мл 2 н. щелочи. Поскольку сульфаниловая кислота плохо растворяется в воде, ее нагревают и переводят в натриевую соль. Проверяют на щелочную реакцию по лакмусу. К полученному щелочному раствору добавляют раствор 1 г нитрита натрия в 12 мл воды и перемешивают. Раствор охлаждают льдом и приливают его при перемешивании в стакан, содержащий 6 мл 2 н. раствора соляной кислоты.

В фарфоровом стакане растворяют 2 г гидроксида натрия в 20 мл воды. В полученный раствор вносят 1,8 г β-нафтола и приливают при перемешивании взвесь диазотированной сульфаниловой кислоты. Перемешивают 30 мин. Для уменьшения растворения красителя прибавляют 12 г хлористого натрия. Отстаивают на льду один час, периодически перемешивая. Выпавший краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат.

При действии кислоты на β-нафтолоранж происходит перестройка одного из бензольных колец с образованием орто-хиноидного ядра:



### СПИСОК ИСПОЛЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голодников Г.В., Мандельштам Т.В. Практикум по органической химии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1976.
2. Лабораторные работы по органической химии / Под ред. А.А. Петрова. М.: Высш. шк., 1970.
3. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999.
4. Иванов В.Г., Гева О.Н., Гаверова Ю.Г. Практикум по органической химии. М.: Академия, 2000.

Учебное издание

Ольга Владимировна Мазова

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Практикум

Редактор М.В. Королева

Корректор М.В. Бурлетова

Оригинал-макет подготовлен О.М. Жовтенко

Подписано в печать 03.09.2002 г. Бумага для множительных аппаратов.

Формат 60×90 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Гарнитура «Таймс». Ризограф.

Усл. печ. л. 3,5. Уч.-изд. л. 2,3. Тираж 120 экз. Заказ 180.

Издательство Калининградского государственного университета,  
236041, г. Калининград, ул. А. Невского, 14